



HAL
open science

Fragmentation d'agrégats de carbone (multi) chargés formés par ionisation et excitation en collision de haute vitesse

Ferid Mezdari

► **To cite this version:**

Ferid Mezdari. Fragmentation d'agrégats de carbone (multi) chargés formés par ionisation et excitation en collision de haute vitesse. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT: . tel-00010075

HAL Id: tel-00010075

<https://theses.hal.science/tel-00010075>

Submitted on 8 Sep 2005

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

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

UNIVERSITE PARIS VI – PIERRE ET MARIE CURIE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Ferid MEZDARI

Sujet : Fragmentation d'agrégats de carbone (multi) chargés
formés par ionisation et excitation en collision de haute vitesse

Soutenue le 11 juillet 2005 devant la commission d'examen

M L. ADOUI, Rapporteur

Mme L. CHEN, Rapporteur

M P.A. HERVIEUX

Mme C. JOBLIN

Mme L. TCHANG-BRILLET, Présidente du jury

Mme K. WOHRER-BEROFF, Directeur de thèse

Je dédie ce travail à mes parents,
à ma future petite famille,
à mes sœurs et mes tantes,
à Walid, Moez et Lassâad,
à mon grand père,
à la mémoire de mes grands parents,
à tous ceux qui œuvrent pour le meilleur de l'humanité, pour la justice et pour
la paix.

Ce mémoire de thèse est le fruit d'un travail effectué au Groupe de Physique des Solides (GPS) de l'Université Paris VI et au Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires (LCAM) de l'Université Paris XI d'Orsay entre octobre 2002 et juillet 2005. Je tiens à remercier Mme Claudine Noguéra et M Victor Sidis pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

J'exprime toute ma reconnaissance à M Lamri Adoui et Mme Li Chen pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et pour leurs critiques et commentaires. Je tiens également à remercier la présidente du jury Mme Lydia Tchang-Brillet ainsi que les autres membres du jury, Mme Christine Joblin et M Paul-Antoine Hervieux.

Toute ma reconnaissance et mes vifs remerciements à Karine Wohrer pour avoir dirigé ce travail, pour sa disponibilité, pour son appui et sa perspicacité. Ma reconnaissance et mes remerciements à Marin Chabot. Sans leur aide je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié. Mes remerciements à Guillaume Martinet pour toutes les discussions que j'ai eu avec lui.

Je remercie ceux qui ont collaboré avec nous, Serge Diaz-Tendero Victoria, Fernando Martin et Manuel Alcamí de l'Université autonome de Madrid, Gilles Maynard de l'Université Paris XI d'Orsay, Arnaud Le Padellec de l'Université Toulouse III et Pierre Désesquelles de l'IPN d'Orsay. Mes remerciements à Laurence Lavergne et son équipe pour la fabrication des détecteurs ainsi qu'à Xavier Grave, Jean-François Clavelin et Gérard Lalu pour l'acquisition et l'aide informatique. Je remercie toute l'équipe de l'accélérateur Tandem d'Orsay.

Je remercie tout le personnel du GPS et du LCAM pour leur accueil chaleureux. Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mon amitié à Michel Barat pour son soutien, sa disponibilité et les corrections qu'il a apportées au manuscrit. Je remercie Jacqueline Fayeton pour m'avoir accueilli dans son équipe et Yan Picard pour les discussions que j'ai eu avec lui. Je remercie les doctorants du LCAM et leur témoigne de mon amitié en particulier Iyas Ismail, Belaid Rabahi, Fabrice Catoire et Patrick Rousseau.

Je ne saurais oublier ce que je dois à tous mes enseignants depuis mes années de primaires et à ceux de la faculté des sciences de Tunis qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Toute ma gratitude à mes parents pour leur amour inconditionnel, je ne pourrai assez les remercier comme ils le méritent. Merci à Amina. Merci à toute ma famille.

En souhaitant bonne lecture à tous ceux qui liront ce mémoire et voudront bien apporter leur commentaire. L'auteur espère que ce manuscrit sera profitable à un grand nombre de personnes.

Table des matières

Table des matières	6
Introduction	11
Bibliographie de l'introduction	15
Chapitre 1 : Contexte du travail, données sur la structure et la stabilité des petits agrégats de carbone	18
1.1 Différents types d'agrégats :	19
1.2 Méthodes de calcul <i>ab initio</i>	20
1.2.1 Méthode Hartree-Fock	20
1.2.2 Méthodes post Hartree-Fock	21
1.2.3 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	22
1.2.4 Quelques logiciels de calcul théorique	22
1.3 Structure des agrégats de carbone C_n^{q+} ($n \leq 10, q = 0, 1, 2, -1$)	23
1.3.1 Structure des petits agrégats de carbone neutres C_n ($n=1, \dots, 10$)	23
1.3.1.1 Géométrie	23
1.3.1.2 Energétique des états fondamentaux	26
1.3.1.3 Etats électroniques excités	31
1.3.2 Structure des petits agrégats de carbone C_n^- ($n=1, \dots, 10$)	32
1.3.2.1 Géométrie	32
1.3.2.2 Energétiques des états fondamentaux	33
1.3.3 Structure des petits agrégats de carbone C_n^+ ($n=1, \dots, 10$)	34
1.3.3.1 Géométrie	35
1.3.3.2 Energétiques des états fondamentaux	39
1.3.3.3 Etats électroniques excités	41
1.3.4 Structure des petits agrégats de carbone C_n^{q+} ($n=1, \dots, 10, q \geq 2$)	42
1.4 Données sur la fragmentation des petits agrégats de carbone	45
1.4.1 Fragmentation de C_n ($n=2-10$)	46
1.4.2 Fragmentation de C_n^+ ($n=2-10$)	47

1.4.2	Fragmentation de C_n^{2+} (n=2-10).....	49
1.4.3	Fragmentation de C_n^- (n=2-10).....	52
1.5	Conclusion.....	53
Bibliographie du chapitre 1		54
Chapitre 2 : Principe et infrastructure du dispositif expérimental		62
2.1	Panorama de techniques expérimentales d'étude des agrégats	63
2.1.1	Sources d'agrégats.....	63
2.1.2	Les méthodes expérimentales de sondage (excitation) des agrégats.....	65
2.1.3	Les techniques expérimentales d'étude de la fragmentation des agrégats	66
2.2	Principe et dispositif expérimentaux de notre expérience.....	69
2.2.1	Schéma de principe de nos expériences	69
2.2.2	Présentation générale du dispositif expérimental.....	73
2.2.3	La source d'agrégats et l'injecteur d'ions	74
2.2.3.1	Description de la source	74
2.2.3.2	Intensités et énergies internes des C_n^-	76
2.2.3.3	La pulsation.....	82
2.2.4	Production d'un faisceau de C_n^+	83
2.2.4.1	Principe de fabrication du faisceau	83
2.2.4.2	L'accélérateur Tandem.....	85
2.2.4.2.1	Structure accélératrice	85
2.2.4.2.2	Principe d'élévation du potentiel au terminal	86
2.2.4.3	L'épluchage des ions C_n^-	87
2.2.4.4	Energie interne des agrégats C_n^- au terminal.....	87
2.2.4.5	Diagnostic de C_n^+	89
2.2.5	Le détecteur AGAT.....	90
2.2.5.1	Présentation générale.....	90
2.2.5.2	Fentes d'entrée et dimension du faisceau.....	91
2.2.5.3	Chambre de collision et cible	93
2.2.5.4	Défecteur électrostatique.....	97
2.2.5.5	Chambre de détection.....	98
2.2.5.6	Les détecteurs	101
2.2.5.6.1	Rappel sur les semi-conducteurs.....	101

2.2.5.6.2	Principe de fonctionnement des détecteurs à semi-conducteur.....	103
2.2.5.6.3	Détecteurs à reconnaissance de forme	105
2.2.6	Electronique et acquisition	110
2.2.7	Déroulement typique d'un « run »	114
2.3	Conclusion.....	115
	Bibliographie du chapitre 2	116
	Chapitre 3 : Outils d'extraction et d'analyse des données	119
3.1	Le logiciel graphique de dépouillement et les outils d'analyse du signal.....	120
3.1.1	Formatage des données brut enregistrées sur les bandes DLT.....	120
3.1.2	Le logiciel graphique de dépouillement	121
3.1.3	Les outils numériques de traitement des données	124
3.1.4	Optimisation de la résolution en énergie.....	128
3.2	Extraction des probabilités absolues des différents processus électroniques.....	130
3.2.1	La méthode des contours.....	130
3.2.2	Corrections dues aux masses incomplètes	133
3.3	Extraction des rapports de branchement de fragmentation	134
3.3.1	Méthode de l'amplitude du signal.....	134
3.3.2	Résolution des états de fragmentation par analyse des moments des signaux de courant ¹⁴⁰	
3.4	Profil de recouvrement jet-faisceau et détermination de l'épaisseur de cible et des sections efficaces.....	143
3.5	Conclusion.....	147
	Bibliographie du chapitre 3	148
	Chapitre 4 : Sections efficaces d'ionisation et d'excitation électronique dissociative	149
4.1	Résultats expérimentaux	150
4.1.1	Sections efficaces d'ionisation	150
4.1.2	Sections efficaces d'excitation électronique dissociative	154
4.1.3	Récapitulatif et comparaison avec le processus de capture électronique.....	156
4.2	Le modèle à atomes et électrons indépendants	157
4.2.1	Présentation du modèle	157
4.2.2	Application de la méthode Monte-Carlo pour le calcul de sections efficaces ...	159
4.2.3	Sections efficaces d'ionisation calculées par le modèle AEI.....	162

4.2.4	Sections efficaces d'excitation calculées par le modèle AEI.....	166
4.2.5	Calcul de dépôt d'énergie.....	169
4.3	Comparaison entre le modèle et l'expérience	171
4.3.1	Comparaison pour le processus d'ionisation.....	171
4.3.2	Comparaison pour le processus d'excitation.....	175
4.4	Conclusion.....	176
Bibliographie du chapitre 4.....		177
Chapitre 5 : Fragmentation des agrégats de carbone neutres, mono et multi-chargés C_n^{q+} (n=5-10, q=0-4).....		179
5.1	Fragmentation des agrégats de carbone neutres C_n (n=5-10).....	183
5.1.1	Résultats expérimentaux	183
5.1.1.1	Toutes voies (annexe).....	183
5.1.1.2	Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments émis.....	186
5.1.2	La théorie MMMC	188
5.1.2.1	Présentation de la théorie	188
5.1.2.2	Test MMMC sur les rapports de branchement du C_5 , C_7 et C_9	190
5.1.2.3	Relation entre énergie interne et nombre de fragments.....	193
5.2	Fragmentation des agrégats de carbone monochargés C_n^+ (n=5-10)	197
5.2.1	Résultats expérimentaux	197
5.2.1.1	Toutes voies (annexe).....	197
5.2.1.2	Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments.....	200
5.2.2	Test de l'énergie déposée AEI en utilisant les rapports de branchement en nombre de fragment donnés par la théorie MMMC.....	202
5.2.2.1	Cas de C_5^+	202
5.2.2.2	Cas de C_7^+ et C_9^+	204
5.2.3	Analyse MMMC de toutes les voies de fragmentation du C_5^+	207
5.3	Fragmentation des agrégats de carbone doublement chargés C_n^{++} (n=5-10).....	211
5.3.1	Présentation des résultats expérimentaux.....	211
5.3.1.1	Toutes voies (annexe).....	211
5.3.1.2	Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments.....	212
5.3.2	Analyse de l'évolution avec n du taux d'intact	214
5.4	Fragmentation des agrégats de carbone multi-chargés C_n^{q+} (n=5-10, q=3-4).....	215

5.4.1	Présentation des résultats expérimentaux pour C_n^{3+}	215
5.4.1.1	Toutes voies (annexe).....	215
5.4.1.2	Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments.....	216
5.4.2	Présentation des résultats expérimentaux pour C_n^{4+}	217
5.4.2.1	Toutes voies (annexe).....	217
5.4.2.2	Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments.....	217
5.4.3	Evolution du nombre de fragments émis avec la charge.....	219
5.5	Conclusion.....	222
	Bibliographie du chapitre 5	223
	Annexe du chapitre 5.....	224
A.1	Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats neutres C_n (n=5-10).....	224
A.2	Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats monochargés C_n^+ (n=5-10).....	230
A.3	Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats doublement chargés C_n^{2+} (n=5-10).....	239
A.4	Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats triplement chargés C_n^{3+} (n=5-10)	253
A.5	Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats quadruplement chargés C_n^{4+} (n=5-10).....	267
	Conclusion.....	279

Introduction

Les petits agrégats de carbone ont suscité un intérêt particulier chez les physiciens (Weltner W. *et al.*, 1989 ; Van Orden A. and Saykally R. J., 1998 et références incluses). Ils sont présents dans les milieux stellaires et interstellaires (Lequeux J. and Roueff E., 1991), dans les comètes (Rousselot P. *et al.*, 2001). Ils ont également été observés dans les flammes et dans les plasmas (Boubert P, 1999). Les petits agrégats de carbone neutres et chargés peuvent être produits par fragmentation d'espèces moléculaires plus grosses (Sun J. et al, 1994) incluant les fullerènes très étudiés (Lifshitz C, 2000 ; Campbell E.E.B et al, 2000 ; Martin S. et al, 2002...). L'étude des agrégats de carbone par le biais d'une excitation extérieure permet d'avoir des informations sur leur stabilité, leur structure électronique et géométrique. L'agrégat excité par un moyen quelqu'il soit (optique, collisionnel ou thermique) tend en effet à retrouver sa stabilité. Il a à sa disposition un certain nombre de voies de relaxation avec différentes probabilités qui dépendent de ses propriétés. Il peut émettre un photon, un ou plusieurs électrons (effet Auger, émission thermoïonique) ou fragmenter. La fragmentation est une voie de relaxation majeure pour les petits agrégats de carbone neutres ou chargés positivement dans la mesure où le coût énergétique de la dissociation est relativement faible par rapport à celui associé à l'éjection d'électron.

Dans la littérature les données expérimentales sur la fragmentation des petits agrégats de carbone (de taille inférieure ou égale à dix atomes) sont rares et incomplètes dans la mesure où elles ne traitent pas toutes les voies de fragmentation. Pour le cas des agrégats monochargés C_n^+ , des expériences de photo-fragmentation ont été menées par Geusic M. E. *et al.*, 1986 et Geusic M. E. and Jarrold M. F. *et al.*, 1986. Des expériences de fragmentation métastable d'agrégats, éventuellement activée par collision (CAD : Collisionally Activated Dissociation) pour des agrégats C_n^+ produits par ablation laser et impact électronique ont été reportés par Radi P.P. *et al.*, 1988 ; Radi P.P. *et al.*, 1989 ; Lifshitz C. *et al.*, 1988 ; Lifshitz C. *et al.*, 1989 ; Sowa M. B. *et al.*, 1991. Dans toutes ces expériences, l'ion seul est détecté ce qui permet l'identification des voies à deux fragments à condition que les agrégats soient peu excités. Des résultats de fragmentation, encore partiels, d'agrégats C_n^{q+} ($n \leq 5, q = 0-2$) produits en collision de haute vitesse ($v = 2-4$ u.a) ont été obtenus il y a quelques années dans notre

équipe (Fossé R, 2000 et références incluses). Le développement d'une nouvelle technique d'analyse des signaux délivrés par les détecteurs de fragments (Chabot M. et al, 2002) ont permis d'accéder à l'enregistrement exclusif et complet de toutes les voies. Dans cette thèse, on étudie la fragmentation des agrégats de carbone C_n^{q+} ($n = 5-10$, $q = 1-4$) produits par excitation électronique et ionisation dans les collisions $C_n^+ \rightarrow He$ (2MeV/carbone, vitesse=2.6u.a.). La fragmentation des agrégats neutres C_n produits par capture électronique, dont l'étude a fait l'objet de la thèse de G. Martinet (2004), sera aussi discutée, pour référence.

Les données théoriques sur la fragmentation des petits agrégats de carbone sont relativement peu nombreuses. D'un point de vue énergétique, des calculs de structure (énergies de dissociation) ont été effectués, le plus souvent sur les agrégats neutres (Raghavachari K. and Binkley J. S., 1987 ; Fura A. *et al*, 2002 ; Diaz-Tendero S., 2002 ; Diaz-Tendero S. and Hervieux P. A. *et al.*, 2005). Plus l'état de charge de l'agrégat est important, moins il y a de données sur l'énergétique de fragmentation (Diaz-Tendero S. *et al.*, 2002 ; Raghavachari K. and Binkley J. S., 1987 ; Fura A. *et al*, 2002 ; Hogreve H. and Jalbout A.F., 2003 ; Hogreve H., 2000). Concernant la dynamique de fragmentation d'agrégats excités les études sont beaucoup moins nombreuses. Dans leurs travaux, Radi P.P. *et al.*, 1989 ont utilisé le modèle statistique PST (Phase Space Theory) (Pechukas P. et al, 1965) pour interpréter la dissociation métastable (μs) d'agrégats C_n^+ ($n=5-11$). La théorie statistique Microcanonical Metropolis Monte Carlo (MMMC), développée initialement pour l'étude de la fragmentation nucléaire (Gross D.H 1990) et étendue par la suite aux agrégats alcalins (Gross D.H et Hervieux P.A, 1995), a été récemment appliquée, sur la base de calculs performants de chimie quantique, à la fragmentation des agrégats C_n (Martinet G. et al 2004 ; Diaz-Tendero S. et al 2005). C'est une théorie adaptée au cas de la fragmentation de systèmes très chauds dans la mesure où l'ensemble de l'espace des phases pour les voies finales de fragmentation (évaporation, fission, multifragmentation) est accessible. L'étude de la fragmentation des C_n^+ dans le cadre de la théorie MMMC est actuellement en cours et des premiers résultats seront présentés dans ce travail.

Lorsque la fragmentation est consécutive à une excitation collisionnelle, une bonne connaissance des processus mis en jeu est importante pour pouvoir l'interpréter. En effet la

charge, l'énergie interne au sortir de la collision sont des facteurs déterminants pour cette fragmentation. L'excitation par impact d'une particule lourde (atome-ion) est gouvernée par deux mécanismes : électronique et impulsional. A basse vitesse ($v < 1 \text{ u.a.}$), l'excitation est essentiellement régie par le mécanisme impulsional (pouvoir d'arrêt nucléaire). La quantité de mouvement transférée aux atomes provoque l'excitation rovibrationnelle et la fragmentation de l'agrégat (Barat M. et al, 1999). Le processus électronique de transfert de charge dissociatif est aussi très probable (Vekey et al, 1986). A vitesse haute et intermédiaire ($v \geq 1 \text{ u.a.}$) le mécanisme électronique domine, il induit l'excitation du cortège électronique (pouvoir d'arrêt électronique) qui porte l'agrégat vers des états excités et d'ionisation. Une modélisation des processus prenant place dans nos collision $C_n^+ \rightarrow \text{He}$ (2MeV/carbone, vitesse=2.6ua, n=2-10) a été effectuée via le modèle à atomes et électrons indépendants AEI (Wohrer K. and Watson R.L., 1993 ; Wohrer K. *et al.*, 1996) et l'utilisation de la théorie classique CTMC (*Classical trajectory Monte Carlo*, Olson R. E. and Salop A., 1977). Des prédictions de sections efficaces d'excitation et d'ionisation (simple et multiple) ont été effectuées et comparées à l'expérience. Dans le cadre de ces modèles, un calcul de dépôt d'énergie dû au seul processus d'excitation électronique a été effectué. Cette méthode est alternative à d'autres approches simples utilisées pour prédire l'ionisation des espèces polyatomiques en collision de haute vitesse : loi d'additivité pour les sections efficaces de simple ionisation de molécules (Deutsch H. *et al.*, 2003), modèle SED (*Statistical Energy Deposition model*, Cocke C.L, 1979) pour la multi-ionisation de molécules et agrégats (Siegmann B. et al, 2002). Notons que les calculs de dépôt d'énergie usuellement conduits se réfèrent, quant à eux, à la somme des dépôts d'énergie du à l'excitation et à l'ionisation (Opitz J. *et al.*, 2000 ; Moretto-Capelle P. *et al.*, 2001).

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres.

Le premier est un chapitre introductif dans lequel une large bibliographie sur les petits agrégats de carbone neutres et chargés est présentée. Des données expérimentales et théoriques sur la structure géométrique et électronique et la fragmentation de ces derniers sont présentées dans ce chapitre. Ce chapitre sert de référence pour la suite du mémoire.

Introduction

Dans le chapitre 2 nous décrivons, après une brève revue des techniques expérimentales usuelles d'étude de la fragmentation, le principe et l'infrastructure du dispositif expérimental utilisé constitué de la source d'agrégats, de l'accélérateur Tandem d'Orsay et de notre multi-détecteur AGAT.

Dans le troisième chapitre nous présentons les techniques d'extraction et d'analyse des données expérimentales, en particulier celles utilisées pour l'identification des voies de fragmentation à partir de la forme des signaux de courant délivrés par les détecteurs semi-conducteurs.

Dans le quatrième chapitre nous présentons et discutons les résultats expérimentaux sur les processus électroniques d'excitation et d'ionisation. Les mesures de sections efficaces absolues d'excitation électronique et d'ionisation simple, double, triple et quadruple sont présentées et discutées dans le cadre du modèle AEI. Dans le cadre de ce modèle on présente aussi un calcul de dépôt d'énergie par excitation électronique qui sera testé, à la lumière des résultats de fragmentation, dans le cinquième chapitre.

Dans le cinquième et dernier chapitre les mesures des rapports de branchement de toutes les voies de fragmentation des agrégats C_n^{q+} ($n=5-10$, $q=0-4$), présentées en annexe, sont discutées et interprétées dans certains cas à l'aide de la théorie statistique MMMC.

Bibliographie de l'introduction

- Barat M. *et al.* *Collision induced fragmentation of small ionic clusters: competition between electronic and impulsive mechanisms.* J. Chem. Phys. **110**, p. 10758 (1999).
- Boubert P. *Méthodes spectroscopiques appliquées aux plasmas et aux milieux à hautes enthalpie*. Thèse : Phys., Université Rouen, 2004, 211 p.
- Campbell E.E.B and Rohmund F. Rep. Prog. Phys. **63**, p. 1061 (2000).
- Chabot M. *et al.* *Shape analysis of current pulses delivered by semiconductor detectors : A new tool for fragmentation studies of high velocity atomic clusters and molecules.* Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B **197**, 155-164 (2002).
- Cocke C. L. *Production of highly charged low-velocity recoil ions heavy-ion bombardement of rare-gas targets.* Phys. Rev. A **20**, p. 749 (1979).
- De Heer Walt A. *Simple metal clusters.* Rev. Mod. Phys. **65 (3)**, p. 611-676 (1993).
- Deutsch H. *et al.*, Int. J. Mass. Spectr. **223-224**, p. 639 (2003).
- Diaz-Tendero Sergio, *Estudio teorico de agregados de carbono :Estabilidad, propiedades y fragmentacion de las especies C_n , C_n^+ y C_n^{2+} ($n=1-8$).* Tesina : Phys. : Universidad autonoma de Madrid : 2002, 117 p.
- Diaz-Tendero Sergio, Martin F. and Alcami M. *structure, dissociation energies and harmonic frequencies of small doubly charged carbon clusters C_n^{2+} ($n=3-9$).* J. Phys. Chem. A **106**, p. 10782-10789 (2002).
- Diaz-Tendero S. and Hervieux P. A. *et al.* *Statistical Fragmentation of Small Neutral Carbon Clusters.* Phys. Rev. A **71**, p. 033202 (2005).
- Fossé R. *Excitation et fragmentation de petits agrégats de carbone par impact atomique de haute vitesse.* Thèse : Phys., Université Paris 6, 2000, 204 p.
- Fura A. *et al.* *Small carbon clusters (C_n^0 , C_n^+ , C_n^-) from acyclic and cyclic precursors. Neutralisation-reionisation and theory.* Int. J. of Mass Spectrometry **217**, p. 81-96 (2002).
- Geusic M.E., Jarrold M.F. *et al.* *Photofragmentation of mass resolved carbon cluster ions.* Z Phys. D Atom, Molecules and Clusters **3**, p. 309-317 (1986).
- Geusic M.E. *et al.* *Photofragmentation of mass-resolved carbon cluster ions : observation of a magic neutral fragment.* J. Chem. Phys. **84 (4)**, p. 2421-2422 (1986).

Bibliographie de l'introduction

- Gross D. H. E. Rep. Prog. Phys. **53**, 605 (1990).
- Gross D. H. E. and Hervieux P. A. *Statistical fragmentation of hot atomic metal clusters*. Z. Phys. D **35**, p. 27-42 (1995).
- Hogreve H. and Jalbout A. F. *The carbon pentamer dication C_5^{2+} : toward thermochemical stability*. J. Chem. Phys. **119** (17), p. 8849-8853 (2003).
- Hogreve H. *Stability properties of C_4^{2+}* . J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **532**, p. 81-86 (2000).
- Lequeux J. and Roueff E. Physics Reports **200**, p. 241 (1991).
- Lifshitz C. *Carbon clusters*. Int. J. of Mass Spectrometry **200**, p. 423-442 (2000).
- Lifshitz C. *et al.* *Properties of carbon cluster ions, C_n^+ , formed by dissociative ionization*. Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes, **93**, p. 149-163 (1989).
- Lifshitz C. *et al.* *C_{10}^+ and C_7^+ carbon cluster ions from overcrowded octachloropentafulvalene and octachloronaphthalene*. Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes, **82**, p. 193-204 (1988).
- Martin S. *et al.* *Emission of singly and doubly charged light fragments from C_{60}^{r+} ($r=4-9$) in Xe^{25+} - C_{60} collisions*. Phys. Rev. A **66**, p. 063201 (2002).
- Martinet G. *et al.*, *Fragmentation of highly excited small neutral carbon clusters*. Phys. Rev. Lett. **93** (6), p.063401 (2004).
- Martinet G., *fragmentation d'agrégats de carbone neutres formés par collision atomique à haute vitesse*. Thèse : Phys., Université Paris-sud, 2004, 163 p.
- Moretto-capelle P. *et al.* *Interaction of protons with the C_{60} molecule : calculation of deposited energies and electronic stopping cross sections ($v \leq 5au$)*. J. Phys. B **34**, p. L611-616 (2001).
- Olson R. E. and Salop A. *Charge-transfer and impact-ionization cross sections for fully and partially stripped positive ions colliding with atomic hydrogen*. Phys. Rev. A **16**, p. 531 (1977).
- Opitz J. *et al.* *Electronic excitation in H^+ - C_{60} collisions : evaporation and ionization*. Phys. Rev. A **62**, p. 022705 (2000).
- Pechukas P. and Light J. C. *On detailed balancing and statistical theories of chemical kinetics*. J. Chem. Phys. **42**, p. 3281 (1965).

Bibliographie de l'introduction

- Radi P.P. *et al.* *A new method for studying carbo clusters in the gas phase : observation of size specific neutral fragment loss from metastable reactions of mass selected C_n^+ , $n \leq 60$.* J. Chem. Phys. **88** (4), p. 2809-2814 (1988).
- Radi P. P. *et al.* *Structure, Reactivity, and Energetics of covalently bound carbon cluster ion C_5^+ to C_{11}^+ experiment and theory.* J. Phys. Chem. **93**, p. 6187-6197 (1989).
- Raghavachari K. and Binkley J. S. *Structure stability and fragmentation of small carbon clusters.* J. Chem. Phys. **87**(4), p. 2191-2197 (1987).
- Rousselot P. *et al.* *A & A* **368**, p. 689 (2001).
- Siegmann B. *et al.* *Multiple ionisation of diatomic molecules in collisions with 50-300keV hydrogen and helium ions.* Phys. Rev. A **66**, p. 052701 (2002).
- Sowa M. B. *et al.* *Dissociation energies for carbon cluster ions C_{2-15}^+ : a system where photodissociation is misleading.* J. Chem. Phys. **95**, p. 4719 (1991).
- Sun J. and Grützmacher H. F. *Gas phase reaction of carbon clusters ions with crotononitrile.* J. Phys. Chem. **98**, p. 4536-4542 (1994).
- Van Orden A. and Saykally R.J. *Small carbone clusters : Spectroscopy, structure, and Energetics.* Chem. Rev. **98**, p. 2313-2357, 1998.
- Vekey K *et al.* *Electron capture induced decomposition of the benzene $C_6H_6^{2+}$ ion.* J. Phys. Chem. **90**, p. 3569-3577 (1986).
- Weltner W. and Van Zee R.J. *Carbon molecules, ion and clusters.* Chem. Rev. **89**, p. 1713-1747 (1989).
- Wohrer K. *et al.* *Swift cluster-atom collisions : experiment and model calculations.* J. Phys. B **29**, p. L755-L761 (1996).
- Wohrer K. and Watson R.L. *Model calculations of multielectron ionization of O_2 molecules by fast-heavy-ion impact.* Phys. Rev. A **48**, p. 4784 (1993).

Chapitre 1 : Contexte du travail, données sur la structure et la stabilité des petits agrégats de carbone

Ce chapitre, à vocation introductive, se situe dans un contexte de présentation des agrégats de carbone qui ont fait l'objet de mes investigations de thèse. D'une manière générale, les agrégats atomiques, en tant que chaînon entre la physique atomique et celle du solide et donc entre le micro et le macro, ont suscité un enthousiasme chez les physiciens. Une nouvelle branche de la physique a vu le jour, la physique des agrégats. Dans ce chapitre, je tenterai de donner une vue panoramique sur les agrégats de carbone, tant du point de vue de leur structure (géométrie, caractéristiques électroniques) que du point de vue de leur stabilité. Weltner et Van Zee avaient publié, en 1989, une revue bibliographique sur les agrégats de carbone (W. Weltner *et al.*, 1989). Une littérature plus récente fera le sujet de ce chapitre. Une large bibliographie sur ces espèces fut présentée, aussi, par Van Orden A. et Saykally R.J. dans leur revue (Van Orden A. and Saykally R.J., *Chem. Rev.* **98**, p. 2313-2357, 1998). De nombreuses données théoriques de ce chapitre sont prises des résultats récents de l'équipe F. Martin¹ avec laquelle nous collaborons (en particulier pour l'interprétation des profils de fragmentation).

Les données exposées dans ce chapitre ont deux vocations. La première est de montrer aux lecteurs ce qui existe dans la littérature sur les espèces moléculaires qui feront le champ d'investigation de la présente thèse. La deuxième est de servir de référence pour la suite, pour interpréter certains résultats ou même les utiliser pour en extraire d'autres. Comme, par exemple, les données géométriques qui sont utilisées dans le modèle à atomes et électrons indépendants (cf. chapitre 4). C'est un modèle simple qui nous a permis de simuler la collision $C_n^+ \rightarrow He$.

¹ Departamento de Química, Universidad Autónoma de Madrid.

La première partie de ce chapitre couvrira l'aspect structure des agrégats de carbone. La seconde sera consacrée aux données sur la fragmentation.

1.1 Différents types d'agrégats :

On distingue différents types d'agrégats, suivant le type (configuration électronique) des atomes constituants :

- Les agrégats ioniques : Dans ce type d'agrégats les électrons sont localisés sur des sites atomiques ou moléculaires. L'interaction entre leurs différents constituants est de nature ionique. C'est la force coulombienne, médiatrice entre des sites de charges électroniques différentes, qui assure la cohésion de l'espèce. Un exemple typique est $(\text{NaCl})_n$ (Yalovega G. *et al.*, 2002 ; Yalovega G. *et al.*, 2000)
- Les agrégats métalliques : les électrons délocalisés, ou quasi libres, assurent la cohésion de l'ensemble. Comme dans les métaux conducteurs, ce sont les électrons de valence, externes, qui sont les acteurs de cette cohésion ainsi que des autres propriétés physiques et chimiques de l'espèce. Les énergies de liaison varient de 0.5 eV pour les alcalins (Kappes M. M. *et al.*, 1986 ; Majumder C. and Kulshreshtha S.K., 2004) à quelques eV pour les métaux polyvalents (Fernandez E. M. *et al.*, 2004).
- Les agrégats de Van der Waals : Ils représentent la maille de passage entre la phase gaz (physique atomique et moléculaire) et la phase liquide de la matière. La force de cohésion entre les atomes ou les molécules d'un agrégat de Van der waals est de type dipôle-dipôle induit. Ces forces sont de faible intensité, d'où la fragilité de l'agrégat. Les agrégats de Van der Waals sont généralement modélisés par une sphère de N atomes interagissant par un potentiel Lennard-Jones (Gspann J. and Vollmar H., 1974 ; Gspann J. and Vollmar H., 1979). Comme prototype on cite : $(\text{He})_n$, $(\text{Ne})_n$, $(\text{Xe})_n$, $(\text{CO}_2)_n$...
- Les agrégats covalents : La charge est partiellement délocalisée et la cohésion est assurée par la mise en commun d'électrons. Formant, ainsi, des couches atomiques complètes. En d'autres termes c'est le recouvrement des fonctions d'onde des états électroniques qui joue le rôle de « ciment ». Les fameux fullerènes, comme le C_{60} , en font partie ainsi que

les nanotubes de carbone. Ces espèces, de symétrie et stabilité remarquables, sont très robustes (Arnaud Rentenier, 2004). Les petits agrégats de carbone que nous avons étudiés en font partie, aussi.

1.2 Méthodes de calcul *ab initio*

L'étude théorique des systèmes agrégats, est un problème à N corps, qui nécessite la résolution approximative de l'équation fondamentale de la mécanique quantique : l'équation

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.1)$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

Tout le problème vient du dernier terme de l'équation (1.2). L'ensemble des techniques théoriques qui permettent de contourner ce problème sont rassemblées sous le nom générique : méthodes *ab initio*. Dans les méthodes *ab initio* aucun paramètre expérimental spécifique à la chimie n'est utilisé. On utilise uniquement les lois fondamentales de la mécanique quantique (Pople J.A., 1999)

1.2.1 Méthode Hartree-Fock

La méthode HF (Hartree-Fock) est la méthode de base. C'est une technique itérative, ou encore, dite self-consistante (SC). L'interaction électron-électron n'est traitée que de façon moyenne, « via » un champ moyen *self consistent field* (SCF). La méthode HF se décline en trois variantes :

- *Restricted Hartree-Fock* (RHF) (Roothann, 1951).
- *Restricted open-shell Hartree Fock* (ROHF) (pople J.A., 1999).
- *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF) (Pople J. A. *et al.*, 1954 ; Pople J.A., 1999).

1.2.2 Méthodes post Hartree-Fock

Le terme générique « *méthodes post Hartree-Fock* » rassemble les approches théoriques qui permettent, à des approximations près, de décrire la corrélation électronique. On cite, sans prétendre être exhaustif, les techniques suivantes :

- La théorie Möller-Plesset (MP_n) : Les méthodes MP_n représentent une première approche pour décrire la corrélation. Elles reposent sur un traitement perturbatif de l'interaction électron-électron. Dans cette technique perturbative l'hamiltonien total est écrit en deux parties, le premier est dit hamiltonien d'ordre zéro H_0 (hamiltonien HF), le deuxième est un terme perturbatif (petit devant H_0) représentant la différence entre le terme d'interaction électron-électron et le champ moyen HF (Pople John A., 1999 ; Moeller C. *et al.*, 1934 ; Raghavachari K. *et al.*, 1978 ; Raghavachari K. *et al.*, 1980).
- Les méthodes CI (*configuration interaction*) : Dans une approche plus sophistiquée et plus coûteuse, la corrélation électronique est décrite explicitement. Ce sont, entre autres, les méthodes CID , CISD, QCI (*quadratic configuration interaction*), MCSCF (*multi-configuration self consistent field*), CASSCF (*complete active space self consistent field*) et MRDCI (*multireference double excitation configuration interaction*). Ces approches reposent sur l'utilisation d'une base de déterminants ou de combinaisons de déterminants (CSF *configuration state functions*). Ces techniques souffrent de certains désavantages, par exemple, l'application de cette théorie à un système composé de deux sous-systèmes indépendants, donne une énergie différente de la somme des énergies des deux sous-systèmes traités indépendamment (Pople J. A, 1999).
- La théorie *coupled clusters* (CC) : Introduite en chimie quantique par Cizek en 1966 (Cizek J., 1966). Elle est caractérisée par sa fonction d'onde $\Psi_{cc} = \exp(T)\Psi_0$ avec T opérateur d'excitation (passage d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante dite virtuelle) et Ψ_0 , en général, de type Hartree-Fock . En tronquant l'opérateur T aux doubles excitations et en incluant les simples, la méthode est nommée CCSD, sans les simples elle est dite CCD. Un calcul CCSD suivi d'un traitement perturbatif MP_4 permet d'accéder aux triples excitations, on parle alors de la méthode mixte CCSD(T) (Raghavachari K., 1989).

1.2.3 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Au-delà de la théorie HF, une méthode et ses variantes ont connu un grand succès ces dernières années, c'est la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT est une technique moins coûteuse en temps de calcul que les autres, développée par Hohenberg et Kohn (Hohenberg P. *et al.*, 1964). L'énergie est déterminée à partir de la fonctionnelle de la densité électronique :

$$\rho(r_1) = \int \Psi^*(r_1 r_2 \dots r_N) \Psi(r_1 r_2 \dots r_N) dr_2 \dots dr_N \quad (1.3)$$

et la résolution d'un ensemble d'équations couplées, dites équations de Kohn-sham (Kohn W. *et al.*, 1965). Les techniques BIIIYP ou B3LYP (Beck 3-parameter-Lee-Yang-Parr), LDA (local density approximation), DFTB (density functional tight binding) sont des variantes de la théorie DFT. Cette méthode est considérée par certains comme étant une technique semi-empirique.

1.2.4 Quelques logiciels de calcul théorique

Sans prétendre à l'exhaustivité, citons quelques logiciels *ab initio* : les plus connus sont GAUSSIAN², MOLPRO et GAMMESS (académique). On cite, aussi, MOPAC, COMPUTING for SCIENCE, ACESII, Wavefunction, SCHRODINGER et DALTON... Il n'est peut être pas difficile d'apprendre les commandes de ces logiciels et de pouvoir les faire tourner, mais, tout l'art est dans le choix du jeu de base et l'interprétation des résultats.

² Au départ, c'était un logiciel académique gratuit jusqu'à la version gaussian88, depuis il est commercialisé.

1.3 Structure des agrégats de carbone C_n^{q+} ($n \leq 10, q = 0, 1, 2, -1$)

1.3.1 Structure des petits agrégats de carbone neutres C_n ($n=1, \dots, 10$)

1.3.1.1 Géométrie

Dans les tableaux ci-contre je rassemble des données géométriques de différentes sources ou références. Ces données concernent la géométrie des agrégats de carbone neutres linéaires (cf. Tableau 1.1) et cycliques (cf. Tableau 1.2).

C_n	Technique.	réf.	r_{1-2}	r_{2-3}	r_{3-4}	r_{4-5}	r_{5-6}	r_{6-7}	r_{7-8}	r_{8-9}	r_{9-10}
C_2 ($^1\Sigma_g^+$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.247								
C_2 ($^1\Sigma_g^+$)	CCSD(T)/cc-pVQZ	2	1.242								
C_2 ($^1\Sigma_g^+$)	Exp.	3	1.2429								
C_2 ($^3\Pi_u$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.301								
C_2 ($^3\Pi_u$)	CCSD(T)/cc-pVQZ	2	1.311								
C_2 ($^3\Pi_u$)	Exp.	3	1.3119								
C_3 ($^1\Sigma_g^+$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.287	1.287							
C_3 ($^1\Sigma_g^+$)	CCSD(T)/cc-pVTZ	4	1.3021	1.3021							
C_3 ($^1\Sigma_g^+$)	Exp.	5	1.2968	1.2968							
C_3 ($^3\Pi_u$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.290	1.290							
C_4 ($^1\Sigma_g^+$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.306	1.289	1.306						
C_4 ($^3\Sigma_g^-$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.305	1.289	1.305						
C_4 ($^3\Sigma_g^-$)	CCSD(T)/cc-pVTZ	6	1.306	1.284	1.306						
C_4 ($^3\Sigma_g^-$)	Exp.	7	1.3043	1.3043	1.0343						
C_5 ($^1\Sigma_g^+$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.282	1.278	1.278	1.282					
C_5 ($^1\Sigma_g^+$)	CCSD(T)/cc-pVDZ	5	1.3164	1.3057	1.3057	1.3164					
C_5 ($^1\Sigma$)	Exp.	11	1.2833	1.2833	1.2833	1.2833					
C_5 ($^3\Pi_g$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.258	1.292	1.292	1.258					
C_6 ($^1\Sigma_g^+$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.294	1.286	1.271	1.286	1.294				
C_6 ($^3\Sigma_g^-$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.295	1.283	1.271	1.283	1.295				
C_6 ($^3\Sigma_g^-$)	CCSD(T)/cc-pVDZ	5	1.3257	1.3092	1.2973	1.3092	1.3257				
C_7 ($^1\Sigma_g^+$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.281	1.283	1.269	1.269	1.283	1.281			
C_7 ($^1\Sigma_g^+$)	CCSD(T)/cc-pVDZ	5	1.3164	1.3097	1.2958	1.2958	1.3097	1.3164			
C_7 ($^3\Pi_u$)	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.303	1.285	1.277	1.277	1.285	1.303			

C_n	Technique.	réf.	r_{1-2}	r_{2-3}	r_{3-4}	r_{4-5}	r_{5-6}	r_{6-7}	r_{7-8}	r_{8-9}	r_{9-10}
$C_8 (^1\Sigma_g^+)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.289	1.287	1.269	1.279	1.269	1.287	1.289		
$C_8 (^3\Sigma_g^-)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.290	1.285	1.269	1.277	1.269	1.285	1.290		
$C_8 (^3\Sigma_g^-)$	CCSD(T)/cc-pVDZ	5	1.3207	1.3111	1.2957	1.3018	1.2957	1.3111	1.3207		
$C_9 (^1\Sigma_g^+)$	B3LYP/cc-pVDZ	8	1.2951	1.2978	1.2795	1.2851	1.2851	1.2795	1.2978	1.2951	
$C_9 (^1\Sigma_g^+)$	CCSD(T)/cc-pVDZ	5	1.3164	1.3121	1.2947	1.2993	1.2993	1.2947	1.3121	1.3164	
$C_9 (^1\Sigma_g^+)$	Exp.	9	1.2787	1.2787	1.2787	1.2787	1.2787	1.2787	1.2787	1.2787	
$C_{10} (^3\Sigma_g^-)$	SCC-DFTB	10	1.280	1.322	1.284	1.311	1.286	1.311	1.284	1.322	1.280

Tableau 1.1 : Géométries des petits agrégats de carbone linéaires C_n ($n \leq 10$) ; calculs et expériences (les longueurs sont exprimées en \AA). Références (1) : Diaz-Tendero S.³, 2002 ; (2) : Watts J. D. and Bartlett R. J., 1992 ; (3) : Huber J. *et al.*, 1979 ; (4) : Martin J. M. L. and Taylor P. R., 1994 ; (5) : Martin J. M. L. and Taylor P. R., 1996 ; (6) : Watts J. D. *et al.*, 1992 ; (7) : Heath J. R. and Saykally R. J., 1991 ; (8) : Martin J. M. L. *et al.*, 1996 ; (9) : Heath J. R. and Saykally R. J., 1990 ; (10) Astala R. *et al.*, 2002 ; (11) Heath J.R. *et al.*, 1989.

Des calculs B3LYP, avec un autre jeu de base (B3LYP/cc-pVDZ), étaient publiés par Martin (Martin J. M. L. *et al.*, 1995) ainsi que par Abera Fura (Fura A. *et al.*, 2002). Ces résultats sont en bon accord avec ceux exposés dans le tableau ci-dessus. Les calculs CCSD(T) et B3LYP, comme exposé plus haut, convergent aux quelques % près et sont en bon accord avec les résultats de spectroscopie infrarouge (déduts du spectre rovibrationnel) obtenus par : (Heath J.R. *et al.*, 1989 ; Schmuttenmaer C.A.*et al.*, 1990 ; Heath J.R. *et al.*, 1990 ; Heath J.R. *et al.*, J. Chem. Phys.,1991 ; Heath J.R. *et al.*, Chem. Phys. lett.,1991).

Dans ce qui suit, comme pour les linéaires ci-dessus, je présente les structures géométriques des agrégats de carbone pris cycliques (cf. Tableau 1.2), sachant qu'il existe toujours plusieurs isomères, qui sont plus ou moins proches en énergie totale. Pour certains, l'état le plus stable est bien défini, pour d'autres l'écart énergétique entre isomères est faible. Cette stabilité relative dépend, même pour certains cas, du type de calcul utilisé (cf. tableau 1.3). Expérimentalement, peu de choses existent. Des expériences de spectroscopie infrarouge affirment que, dans leurs états fondamentaux, C_5 , C_7 et C_9 sont linéaires (Heath J.R. and Saykally R. J., 1990 ; Schmuttenmaer C.A.*et al.*, 1990 ; Heath J.R. *et al.*, 1989). Malgré l'écart énergétique faible entre les deux isomères, cyclique et linéaire, les deux formes sont séparées par des barrières de potentiel qui peuvent être très hautes. La transition d'une forme

³ Equipe Martin F., Madrid.

donnée à l'autre nécessite, donc, un apport énergétique plus ou moins important selon les espèces et les états électroniques. Les hauteurs de barrière sont rares dans la littérature. Un calcul de hauteur de barrière a été fait pour les petits agrégats de carbone C₄ et C₅ (Blanksby S. J. *et al.*, 2000 ; Dua S. and Bowie J. H., 2002). Par exemple pour le C₅, la hauteur de barrière séparant les deux isomères est de l'ordre de 3.7eV (pour l'état triplet). Elle est de l'ordre de 2.6eV (pour l'état singulet). Les HB pour C₄ sont représentées sur la figure 1.1 :

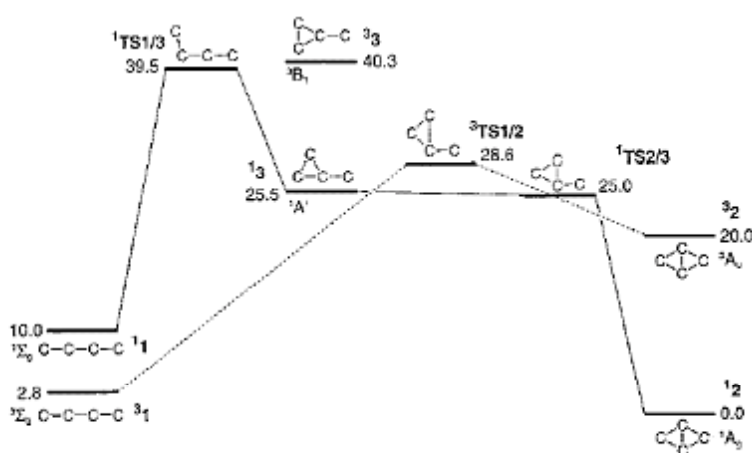


Figure 1.1 : Chemins de plus faible énergie correspondant à la transition linéaire-cyclique du C₄ (état triplet et singulet). Les énergies sont exprimées en kcal mol⁻¹ (1 kcal mol⁻¹ = 4.3363 10⁻²eV). Calcul CCSD(T) réf. : Blanksby S. J. *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **122**, p. 7105-7113 (2000).

Dans le tableau 1.2 ci-dessous, je présente les structures géométriques des agrégats de carbone pris cycliques.

C _n	Tech.	réf.	Longueur de liaison (Å)	Angle (°)
C ₃ (³ A ₁)	B3LYP/6-311+G(2df)	1	1.363 1.363	60
C ₄ (¹ A _g)	B3LYP/6-311+G(2df)	1	1.442 1.442 1.442 1.442	117.6 62.4 117.62 62.4
C ₅ (¹ A ₁)	B3LYP/cc-pVDZ	2	1.3647 1.4360 1.5678 1.4360 1.3647	76.63 99.64 99.64 76.63 146.70
C ₆ (¹ A _g)	DFT	3	1.330 1.330 1.330 1.330 1.330 1.330	92.9 147.1 92.9 147.1 92.9 147.1
C ₇ (¹ A ₁)	B3LYP/cc-pVDZ	2	1.3320 1.3517 1.4049 1.2700 1.4049 1.3517 1.3320	164.04 87.43 147.34 147.34 87.43 164.04 102.38

C _n	Tech.	réf.	Longueur de liaison (Å)					Angle (°)								
C ₈ (¹ A ₁)	DFT	3	1.392	1.265	1.376	1.273	1.392	1.265	162.3	112.6	162.3	102.0	162.3	112.6		
C ₉ (¹ A ₁ '')	B3LYP/cc-pVDZ	2	1.376	1.273	1.3141	1.3112	1.3196	1.3115	1.3350	162.3	102.0	114.51	156.33	122.69	135.20	133.71
C ₁₀ (¹ A ₁)	DFT	3	1.3117	1.3209	1.3109	1.3143	1.297	1.297	123.42	154.57	115.09	166.06	130.1	157.9	130.1	157.9
			1.297	1.297	1.297	1.297	1.297	130.1	157.9	130.1	157.9					

Tableau 1.2 : Géométries des petits agrégats de carbone cycliques C_n (n≤10). réf. : (1) Fura A *et al.*, 2002 ; (2) Martin J. M. L. *et al.*, 1996 ; (3) Hutter J. *et al.*, 1994. Remarque : la 1^{ère} valeur de la colonne « Angle » correspond à l'angle entre les deux liaisons C-C dont les longueurs sont données en premier dans la colonne « Longueur de liaison », la 2^{ème} correspond à l'angle entre la deuxième et la troisième liaison etc.

L'accord entre CCSD(T) et B3LYP pour les calculs de géométrie est satisfaisant. Dans les références des tableaux 1.1 et 1.2, si besoin, le lecteur pourrait trouver les fréquences de vibration des différentes espèces. Des calculs DFTB de géométrie avaient été publiés par Porezag (Porezag D. *et al.*, 1995). Ces derniers sont en accord satisfaisant avec ceux du tableau 1.1

1.3.1.2 Energétique des états fondamentaux

L'information sur l'énergie totale, l'énergie de liaison (EL : énergie que le milieu extérieur doit fournir à la molécule au repos pour la dissocier en atomes séparés au repos), l'énergie de dissociation (ED : la plus faible énergie requise pour la libération d'un fragment), la hauteur de barrière, le potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et le HOMO-LUMO⁴ gap (première énergie d'excitation) représentent l'identité des espèces atomiques et moléculaires. Ces données s'avèrent indispensables pour toute étude spectroscopique, collisionnelle ou de stabilité. Dans le tableau 1.3 ci-dessous j'ai rassemblé des résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature (sans prétendre l'exhaustivité). J'ai regroupé dans ce paragraphe des données électroniques sur les états fondamentaux, ceux des états excités (beaucoup plus rares) paraîtront dans d'autres paragraphes. Le potentiel d'ionisation adiabatique (PIA) correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental d'une molécule et sa contrepartie une fois ionisée et relaxée, alors que le PI vertical (PIV) est l'énergie qu'il faut apporter au système pour l'ioniser sans changement de géométrie. La

⁴ HOMO : acronyme de Highest Occupied Molecular Orbital ; LUMO : lowest unoccupied Molecular Orbital.

même interprétation est donnée à l'affinité électronique adiabatique (AEA) et verticale (AEV). L'AE d'une espèce X est l'énergie de la réaction $X^- \rightarrow X + e$ ou encore l'énergie nécessaire au détachement de l'électron de X^- . Elle est, parfois, définie comme étant l'énergie libérée lors de l'addition d'un électron à X (ce qui peut conduire à des résultats différents suivant les géométries de X et X^-). Elle est positive si l'anion est plus stable et négative dans le cas contraire. Le PI et l'AE définissent l'électronégativité d'une espèce. Expérimentalement on définit un PI tout court (énergie minimale nécessaire pour libérer un électron), techniquement il n'est pas toujours possible de rendre compte du PIA ou du PIV. Sachant que, les résultats expérimentaux de PI obtenus par réactions de transfert de charge, dont la durée permet à l'espèce ionisée de prendre la configuration géométrique la plus stable, serait, raisonnablement, plus proche d'un PIA que d'un PIV (Bach S. B. H. *et al.*, 1990 ; Cheesman M. A. *et al.*, 1992 ; Ramanathan R. *et al.*, 1993). Alors que les expériences de photo-ionisation laser (Rohlfing E. A *et al.*, 1984) déterminent un PIV plutôt qu'un PIA. Ceci est dû au fait que la durée de transition est plus courte que le temps requis pour le réarrangement et la vibration nucléaire (Bach S. B. H. *et al.*, 1990).

C_n	Tech.	réf.	E+ZPE (Hartree ⁵)	ED (eV)	PIA (eV)	PIV (eV)	AEA (eV)	AEV (eV)
$C(^1D)$	B3LYP	1	-37.77207					
$C(^1D)$	CCSD(T)	1	-37.72589					
$C(^3P)$	B3LYP	1-4	-37.85744		11.54		1.37	
$C(^3P)$	CCSD(T)	1-4	-37.77917		11.18		1.22	
$C_2 L(D_{\infty h}) ^1\Sigma_g^+$	B3LYP	1-4-6	-75.90147	5.08	11.79		4.13	
$C_2 L(D_{\infty h}) ^1\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-4-5-7	-75.77837	5.99	11.80	12.51	3.18	2.80
$C_2 L(D_{\infty h}) ^3\Pi_u$	B3LYP	1	-75.93848	6.08	11.92			
$C_2 L(D_{\infty h}) ^3\Pi_u$	CCSD(T)	1-5	-75.75791	5.43		11.88		
$C_3 L(D_{\infty h}) ^1\Sigma_g^+$	B3LYP	1-6	-114.07539	7.60	12.03		2.03	
$C_3 L(D_{\infty h}) ^1\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-4-7	-113.82422	7.26	11.63		1.95	1.59
$C_3 L(D_{\infty h}) ^3\Pi_u$	B3LYP	1	-113.99874	5.25				
$C_3 L(D_{\infty h}) ^3\Pi_u$	CCSD(T)	1	-113.74810	5.19				
$C_3 C(C_{2v}) ^1A_g$	B3LYP	1	-114.02963	6.36				
$C_3 C(C_{2v}) ^1A_g$	CCSD(T)	1	-113.78543	6.20				
$C_3 C(D_{3h}) ^3A_1$	B3LYP	1	-114.04519	6.78	11.03			

⁵ 1 Hartree = 27.212eV

Chapitre 1 : Contexte du travail, données sur la structure et la stabilité des petits agrégats de carbone

C_n	Tech.	réf.	E+ZPE (Hartree)	ED (eV)	PIA (eV)	PIV (eV)	AEA (eV)	AEV (eV)
$C_3 C(D_{3h})^3A_1$	CCSD(T)	1-4	-113.79267	6.40	10.86			
$C_4 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	B3LYP	1-4	-152.10010	4.55	10.48		4.50	
$C_4 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-4	-151.76200	4.32	10.48		4.20	
$C_4 L(D_{\infty h})^3\Sigma_g^+$	B3LYP	1-4	-152.12857	5.33	11.26		3.73	
$C_4 L(D_{\infty h})^3\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-4-7	-151.73920	3.70			3.82	3.47
$C_4 C(D_{2h})^1A_g$	B3LYP	1-4	-152.10407	4.66	10.81		2.50	
$C_4 C(D_{2h})^1A_g$	CCSD(T)	1-4	-151.78067	4.82	10.82			
$C_4 C(D_{2h})^3B_{3u}$	B3LYP	1	-152.11652	3.84				
$C_4 C(D_{2h})^3B_{3u}$	CCSD(T)	1	-151.74738	3.92				
$C_5 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	B3LYP	1-6	-190.24820	6.38	11.64		2.82	
$C_5 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-7	-189.81595	5.81	11.15		2.49	2.42
$C_5 L(D_{\infty h})^1\Pi_g$	B3LYP	1	-190.16465	4.10				
$C_5 L(D_{\infty h})^1\Pi_g$	CCSD(T)	1	-189.73064	3.49				
$C_5 C(C_s)^1A'$	B3LYP	1	-190.04707	0.90				
$C_5 C(C_s)^1A'$	CCSD(T)	1	-189.64652	1.20				
$C_5 C(C_2)^3B$	B3LYP	1	-190.12166	3.44				
$C_5 C(C_2)^3B$	CCSD(T)	1	-189.70491	2.79				
$C_6 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	B3LYP	1	-228.28915	3.77				
$C_6 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1	-227.77243	3.37				
$C_6 L(D_{\infty h})^3\Sigma_g^+$	B3LYP	1-9	-228.31048	4.35	10.15		4.00	
$C_6 L(D_{\infty h})^3\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-7	-227.77657	3.49			3.87	3.81
$C_6 C(D_{3h})^1A_g'$	B3LYP	1	-228.29685	3.98			2.55	
$C_6 C(D_{3h})^1A_g'$	CCSD(T)	1	-227.79560	4.00	10.28			
$C_6 C(C_{2v})^3B_2$	B3LYP	1	-228.25391	2.81				
$C_6 C(C_{2v})^3B_2$	CCSD(T)	1	-227.70536	1.55				
$C_7 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	B3LYP	1-6	-266.42000	5.88	9.47		3.30	
$C_7 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-7	-265.80739	5.51			2.95	2.88
$C_7 L(D_{\infty h})^1\Pi_u$	B3LYP	1	-266.36529	4.39				
$C_7 L(D_{\infty h})^1\Pi_u$	CCSD(T)	1	-265.73061	3.42				
$C_7 C(C_{2v})^1A_1$	B3LYP	1	-266.33790	3.64			2.15	
$C_7 C(C_{2v})^1A_1$	CCSD(T)	1	-265.78847	5.00				
$C_7 C(C_{2v})^3B_2$	B3LYP	1	-266.37022	4.52				
$C_7 C(C_{2v})^3B_2$	CCSD(T)	1	-265.76765	4.43				
$C_8 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	B3LYP	1	-304.47154	4.03				
$C_8 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1	-303.80799	4.57				
$C_8 L(D_{\infty h})^3\Sigma_g^+$	B3LYP	1-9	-304.48876	4.49	9.24		4.18	
$C_8 L(D_{\infty h})^3\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-7	-303.80774	4.56			4.07	4.00
$C_8 C(C_{4h})^1A_g$	B3LYP	1	-304.45964	3.70				

Chapitre 1 : Contexte du travail, données sur la structure et la stabilité des petits agrégats de carbone

C_n	Tech.	réf.	E+ZPE (Hartree)	ED (eV)	PIA (eV)	PIV (eV)	AEA (eV)	AEV (eV)
$C_8 C(C_{4h})^1A_g$	CCSD(T)	1	-303.82401	5.00				
$C_8 C(D_{4h})^3A_{2g}$	B3LYP	1	-304.45146	3.48				
$C_8 C(D_{4h})^3A_{2g}$	CCSD(T)	1	-303.80000	4.35				
$C_9 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	B3LYP	1-6-8	-342.59250	5.87	9.49		3.66	
$C_9 L(D_{\infty h})^1\Sigma_g^+$	CCSD(T)	1-7	-341.84056	6.00			3.21	3.14
$C_9 L(D_{\infty h})^3\Pi_u$	B3LYP	1	-342.57871	5.50				
$C_9 L(D_{\infty h})^3\Pi_u$	CCSD(T)	1	-341.79365	4.73				
$C_9 C(C_{2v})^1A_1$	B3LYP	1	-342.55936	4.97				
$C_9 C(C_{2v})^1A_1$	CCSD(T)	1	-341.81573	5.33				
$C_9 C(C_{2v})^3B_2$	B3LYP	1	-342.54189	4.49				
$C_9 C(C_{2v})^3B_2$	CCSD(T)	1	-341.80598	5.07				
$C_{10} L(D_{\infty h})^3\Pi_g$	B3LYP	2-6	-380.592607				4.22	
$C_{10} C(D_{5h})^1A_1'$	B3LYP	2	-380.671993					
$C_{10} C(D_{5h})^1A_1'$	CCD	3	-379.555	6.00				

Tableau 1.3 : Caractéristiques électroniques des agrégats de carbone neutres C_n ($n=1-10$). E : énergie totale ; ZPE : énergie de vibration au point zéro ($0^\circ K$) (pour C_{10} ZPE n'est pas pris en compte). Réf. : (1) Diaz-Tendero, 2002 ; (2) Lépine F. *et al.*, 2002 ; (3) Raghavachari K. *et al.*, 1987 ; (4) Fura A. *et al.*, 2002 ; (5) Watts J. D. and Bartlett R. J., 1992) ; (6) Lépine F. *et al.*, 2002 ; (7) Watts J. D. *et al.*, 1992 ; (8) Diaz-Tendero S. *et al.*, 2002 ; (9) Jonathan *et al.*, 2002. Les données en gras correspondent à l'état le plus stable prévu par chaque théorie. Remarque : Pour la réf. (7) l'AE est définie comme l'énergie libérée lors de l'addition d'un électron à C_n .

Jalbout A. F. a publié des calculs CBS-Q⁶ d'énergie totale (Jalbout A. F. *et al.*, 2002), ces derniers sont en bon accord avec ceux du tableau 1.3. Lépine F., dans son article (Lépine F. *et al.* 2002), donne des calculs B3LYP d'énergie totale de C_n ($n=2-20$) pour les deux isomères linéaire et cyclique. Par contre l'énergie du point zéro (ZPE) n'a pas été donnée. Martin J. M. L. a, aussi, publié des résultats de ce type en utilisant la méthode CCSD(T) (Martin J. M. L. and Taylor P. R., 1995) pour des masses allant de un à dix atomes. Des résultats expérimentaux (photo-ionisation UV, réactions de transfert de charge...) de PI et d'AE existent, aussi, dans la littérature (Ramanathan R. *et al.*, 1993 ; Bach S. B. H. and Eyler J. R., 1990 ; Kohno M. *et al.*, 1998 ; Yang S. *et al.*, 1988). L'accord entre théorie et expérience est satisfaisant pour l'AE. l'accord pour le PI est généralement moins bon. Rienstra-Kiracof J.C. et collaborateurs ont rassemblé dans une revue (Rienstra-Kiracof J. C. *et al.*, 2002) des calculs

⁶ Méthode développée par Peterson et collaborateurs (Nyden M. R. *et al.*, 1981 ; Montgomery J. A. *et al.*, 1994).

DFT d'AE ainsi que des résultats expérimentaux de différentes sources. Ci-dessous, dans le tableau 1.4, je donne les résultats expérimentaux (spectroscopie photoélectronique) d'AE qu'ils ont publié.

	C	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
Etat	³ P	D _{∞h} ¹ Σ _g ⁺	D _{∞h} ¹ Σ _g ⁺	D _{∞h} ¹ Σ _g ⁺	D _{∞h} ¹ Σ _g ⁺	D _{∞h} ³ Σ _g ⁻	D _{∞h} ³ Σ _g ⁻	D _{∞h} ¹ Σ _g ⁺	D _{∞h} ³ Σ _g ⁻	D _{∞h} ¹ Σ _g ⁺
AE _{exp.} (eV)	1.2621± 0.0002	3.269± 0.006	1.995± 0.025	3.882± 0.010	2.839± 0.008	4.185± 0.006	3.358± 0.006	4.379± 0.006	3.684± 0.010	4.5

Tableau 1.4 : Affinité électronique expérimentale (spectroscopie photo-électronique). Réf. : Rienstra-Kiracof J. C. *et al.*, 2002.

L'analyse des données présentées jusqu'ici permet de mettre l'accent sur le fait que l'accord entre les méthodes CCSD(T) et B3LYP au niveau calcul d'énergie est moins satisfaisant qu'au niveau calcul de géométrie. La deuxième remarque, qu'on devrait mettre en avant, est l'existence d'une divergence au niveau de la prédiction de la stabilité relative de certains états. Une alternance pair-impair de l'affinité électronique est facilement déduite du tableau 1.4. L'AE est plus grande pour les agrégats dont le nombre de constituants est pair. Ce résultat n'a rien de surprenant, en effet, ceci est du au remplissage partiel des couches Π (couche ouverte, existence d'électrons non appariés) des agrégats linéaires à nombre d'atomes pair. Les agrégats à nombre d'atomes impair ont des couches pleines (tous les électrons sont appariés : couche fermée) cf. Figure1.2. Notons que pour les agrégats cycliques (n≥10), l'alternance pair-impair sur l'affinité électronique est inversée (Lépine F. *et al.*, 2002 ; Yang S. *et al.*, 1988).

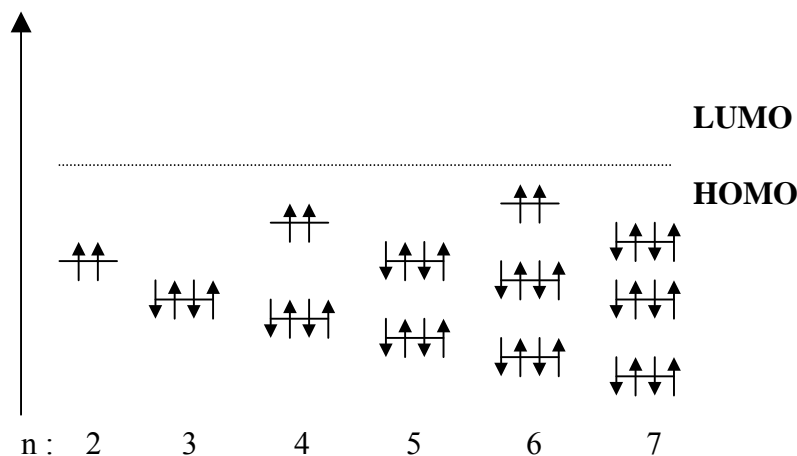


Figure 1.2 : Niveaux π des C_n linéaires avec leur remplissage. (Réf. : Joyes P., 1990).

1.3.1.3 Etats électroniques excités

L'ionisation en couches internes induit un dépôt d'énergie interne dans les agrégats. Les clusters ainsi ionisés se trouvent dans des états qui peuvent être très excités. La connaissance de cette énergie est nécessaire dans l'estimation de l'énergie totale déposée dans l'agrégat suite à une excitation extérieure. Les potentiels d'ionisation des différents niveaux énergétiques de valence ont été calculés pour C_{2n+1} (Ohno M. *et al.*, 1997). Ces données sont reportées sur la figure 1.3 ci-dessous :

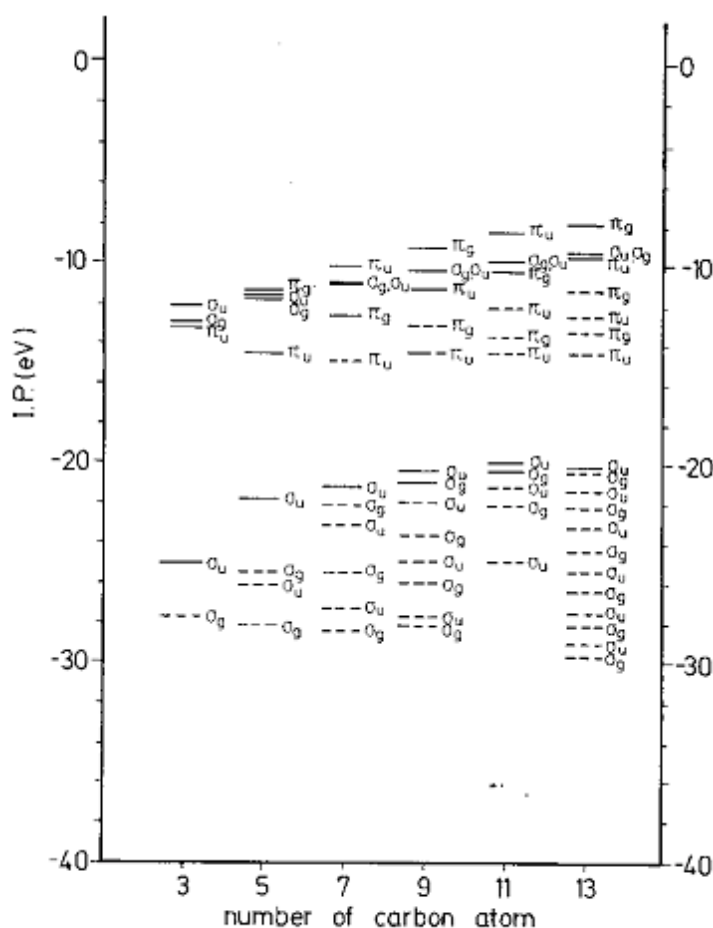


Figure 1.3 : Energies d'ionisation des électrons de valence des agrégats de carbone C_{2n+1} . Calculs ADC(3) (Ohno O. *et al.*, J. Chem. Phys. **106**, p. 3258-3269, 1997).

En excitation, des calculs sur les énergies des différentes transitions permises ainsi que leurs forces d'oscillateurs respectives ont été faits pour des petits agrégats de carbone C_n (Mühlhäuser M. *et al.*, 2000 ; Mühlhäuser M. *et al.*, 2001 ; Hanrath M. *et al.*, 1999 ; Yabana

K. and Bertsch G. F., 1997). A titre d'exemple je cite certaines transitions à forte force d'oscillateur (transitions les plus intenses). Pour le C_4 linéaire l'énergie de la transition $X^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$ est de 5.21eV. Pour C_6 la transition $X^3\Sigma_g^- \rightarrow ^2^3\Sigma_u^-$ est à 5.7eV. Pour C_9 l'excitation $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ coûte 4.53eV. Ces transitions correspondent aux forces d'oscillateur les plus grandes. Elles sont égales respectivement à 1.2, 2.8 et 4.86eV.

Expérimentalement, hormis C_2 et C_3 (cf. revues données dans l'introduction), les transitions $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ ont été identifiées sur les spectres d'absorption de C_{2n+1} ($n=3-7$) en matrice (énergies entre 3eV et 5.5eV) ainsi que la transition $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$ pour C_5 et C_7 (à 2.5eV environ)(Forney D. *et al.*, 1996). La transition $X^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$ (2.7eV) ainsi que de nouvelles transitions UV ($\approx 5eV$) ont été identifiées sur le spectre d'absorption de C_6 , C_8 et C_{10} en matrice (Grutter M. *et al.*, 1999).

1.3.2 Structure des petits agrégats de carbone C_n^- ($n=1, \dots, 10$)

Comme les agrégats neutres, les anions ont fait le sujet d'une recherche bibliographique qui n'a pas la prétention d'être exhaustive mais utile pour la suite du mémoire.

1.3.2.1 Géométrie

Dans le tableau ci-contre je présente des données géométriques disponibles dans la littérature. Ces données concernent la géométrie des anions C_n^- ($n=2-10$) linéaires (cf. Tableau 1.5) dans leurs états fondamentaux.

C_n^-	Tech.	réf.	r_{1-2}	r_{2-3}	r_{3-4}	r_{4-5}	r_{5-6}	r_{6-7}	r_{7-8}	r_{8-9}	r_{9-10}
$C_2^- (^2\Sigma_g^+)$	B3LYP/6-311+G(2df)	1	1.258								
$C_2^- (^2\Sigma_g^+)$	CCSD(T)/cc-pVQZ	2	1.267								
$C_3 (^2\Sigma_g)$	B3LYP/6-311+G(2df)	1	1.301	1.301							
$C_3^- (^2\Pi_g)$	RCCSD(T)	3	1.307	1.307							
$C_4^- (^2\Pi_g)$	B3LYP/6-311+G(2df)	1	1.270	1.333	1.270						
$C_4^- (^2\Pi_g)$	RCCSD(T)	3	1.277	1.336	1.277						
$C_5^- (^2\Pi_u)$	ROHF/DZP	4	1.269	1.309	1.309	1.269					
$C_6^- (^2\Pi_u)$	ROHF/DZP	4	1.258	1.334	1.237	1.334	1.258				

C_n^-	Tech.	réf.	r_{1-2}	r_{2-3}	r_{3-4}	r_{4-5}	r_{5-6}	r_{6-7}	r_{7-8}	r_{8-9}	r_{9-10}
$C_6^- (^2\Pi_u)$	RCCSD(T)	5	1.281	1.259	1.332	1.259	1.281				
$C_7^- (^2\Pi_g)$	RCCSD(T)	3	1.279	1.307	1.279	1.279	1.307	1.279			
$C_8^- (^2\Pi_g)$	ROHF/DZP	4	1.257	1.337	1.234	1.332	1.234	1.337	1.257		
$C_8^- (^2\Pi_g)$	RCCSD(T)	6	1.281	1.329	1.258	1.321	1.258	1.329	1.281		
$C_9^- (^2\Pi_u)$	ROHF/DZP	4	1.257	1.327	1.251	1.292	1.292	1.251	1.327	1.257	
$C_{10}^- (^2\Pi_g)$	ROHF/DZP	4	1.256	1.336	1.233	1.331	1.231	1.331	1.233	1.336	1.256

Tableau 1.5 : Géométries des petits agrégats de carbone linéaires, C_n^- ($n \leq 10$), correspondant aux états fondamentaux (exprimées en Å) ; Réf. : (1) Fura A. *et al.*, 2002 ; (2) Watts J. D. and Bartlett R. J., J. Chem. Phys. **96**,1992 ; (3) Schmatz S. and Botschwina P., IJMS (THEOCHEM), 1995 ; (4) Watts J. D. and Bartlett R. J., J. Chem. Phys. **97**,1992 ; (5) Schmatz S. and Botschwina P., Chem. Phys. lett., **235**,1995 ; (6) Schmatz S. and Botschwina P., Chem. Phys. lett., **245**,1995.

Des investigations expérimentales par chromatographie ionique (IC), dite encore spectroscopie par mobilité ionique (IMS), menées par Fromherz et collaborateurs (Fromherz R. *et al.*, 2002), ont permis de conclure sur l'isomérisation de forme des anions C_n^- . L'isomère cyclique n'apparaît qu'à partir de $n = 10$, en dessous, tous les anions sont linéaires. Gotts et Von Helden (Gotts N. G. *et al.*, 1995) donnent le même résultat en affirmant que la coexistence des deux isomères linéaire et cyclique est vue pour une taille d'agrégat $10 \leq n \leq 15$. L'isomère cyclique domine au dessus de $n=15$. Comme pour les agrégats neutres le passage d'un isomère à l'autre est possible si l'agrégat possède assez d'énergie interne. Des calculs de hauteur de barrière ont été faits pour les petits agrégats C_4^- (Blanksby S. J. *et al.*, 2000) et C_5^- (Dua S. and Bowie J. H., 2002). Pour C_4^- la hauteur de barrière est de l'ordre de 1.4eV. Pour C_5^- elle est de l'ordre de 1.8eV.

1.3.2.2 Energétiques des états fondamentaux

Je regroupe dans le tableau 1.6, ci-dessous, certaines caractéristiques électroniques et énergétiques des anions C_n^- . Ces données concernent des tailles d'agrégats allant de un à dix atomes.

C_n	réf.	E(Hartree)	ED(eV)	ED(eV)	ED(eV)	PIA(ev)	PIV(ev)	AEA(eV)	AEV(eV)
		B3LYP	B3LYP	CCSD(T)	exp.	B3LYP	B3LYP	UHF-CCSD(T)	UHF-CCSD(T)
$C^- (^3P)$	3					1.38			
$C_2^- L(D_{\infty h}) ^2\Sigma_g^+$	1-4	-76.037470	8.05	7.91	8.28	4.13	4.14		
$C_3^- L(D_{\infty h}) ^2\Pi_g$	1-4	-114.124074	6.43	6.00	5.95	2.03	2.05		
$C_4^- L(D_{\infty h}) ^2\Pi_g$	1-2-4	-152.227786	6.85	6.58	6.96	4.77	4.80	-2.86	
$C_5^- L(D_{\infty h}) ^2\Pi_u$	1-2-4	-190.313596			5.45	2.82	2.85	-3.48	
$C_6^- L(D_{\infty h}) ^2\Pi_u$	1-2-4	-228.407364			5.82	3.88	4.01	-1.42	
$C_7^- L(D_{\infty h}) ^2\Pi_g$	1-2	-266.489454				3.30	3.33	-1.77	-1.67
$C_8^- L(D_{\infty h}) ^2\Pi_g$	1-2	-304.579316				4.08	4.21	-0.13	0.29
$C_9^- L(D_{\infty h}) ^2\Pi_u$	1-2	-342.660139				3.62	3.66	-1.05	-0.75
$C_{10}^- L(D_{\infty h}) ^2\Pi_u$	1-2	-380.747650				4.22	4.35	0.49	0.97

Tableau 1.6 : Propriétés électroniques des anions C_n^- ($1 \leq n \leq 10$). Réf. : (1) Lépine F. *et al.*, 2002 ; (2) Watts J. D. and Bartlett R. J., 1992 ; (3) Jonathan C. *et al.*, 2002. ; (4) Fura A. *et al.*, 2002.

On constate que les énergies de dissociation des agrégats à nombre d'atome pair sont plus grandes que celles des impairs. D'après le tableau 1.6 ci-dessus, seul le C_{10}^- admet une affinité électronique positive. Donc, le dianion C_{10}^{2-} est la seule espèce doublement chargée stable dont la durée de vie lui permettrait d'être réactive. Le reste des C_n^{2-} sont instables. On remarque, aussi, que les PI sont plus faibles que les énergies de dissociation (surtout pour les pairs) d'où une compétition entre les deux formes d'émission électronique : l'émission directe et l'émission thermoionique, processus de relaxation d'énergie plus favorable que la dissociation (Lépine F., 2003).

1.3.3 Structure des petits agrégats de carbone C_n^+ ($n=1, \dots, 10$)

Un résumé ou une synthèse bibliographique sur les cations d'agrégats de carbone est exposée dans ce paragraphe. Cette présentation concerne les structures géométriques, dans le premier paragraphe, les caractéristiques énergétiques des états fondamentaux dans le second et les états électroniques excités dans le troisième.

1.3.3.1 Géométrie

Les premiers tableaux 1.7 et 1.8 portent sur les géométries des cations mono-chargés C_n^+ , respectivement linéaires et cycliques, pris dans leurs états les plus stables.

C_n^+	Technique	réf.	r_{1-2}	r_{2-3}	r_{3-4}	r_{4-5}	r_{5-6}	r_{6-7}	r_{7-8}	r_{8-9}	r_{9-10}
$C_2^+ (^4\Sigma_g^-)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.402								
$C_2^+ (^4\Sigma_g^-)$	CCSD(T)/cc-pVTZ	5	1.402								
$C_2^+ (^2\Pi_u)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.317								
$C_3^+ (^2\Sigma_u^+)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.287	1.287							
$C_3^+ (^4\Pi_u)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.263	1.263							
$C_4^+ (^4\Sigma_g^-)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.293	1.287	1.393						
$C_4^+ (^2\Pi_g)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.363	1.254	1.363						
$C_4 (^2\Sigma_u)$	B3LYP/6-311+G(2df)	4	1.364	1.254	1.254	1.364					
$C_5^+ (^2\Sigma_u)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.261	1.282	1.287	1.261					
$C_5^+ (^2\Sigma_u)$	CCSD(T)/cc-pVTZ	7	1.285	1.293	1.293	1.285					
$C_5^+ (^4\Pi_g)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.239	1.291	1.291	1.239					
$C_6^+ (^4\Sigma_g^-)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.227	1.320	1.238	1.320	1.227				
$C_6^+ (^2\Pi_u)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.334	1.255	1.304	1.255	1.334				
$C_6^+ (^2\Pi_u)$	B3LYP/cc-pVTZ	6	1.335	1.256	1.304	1.256	1.335				
$C_7^+ (^2\Sigma_g^-)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.254	1.290	1.265	1.265	1.290	1.254			
$C_7^+ (^4\Pi_u)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.230	1.307	1.265	1.265	1.307	1.230			
$C_8^+ (^4\Sigma_g^-)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.320	1.260	1.267	1.250	1.297	1.260	1.320		
$C_8^+ (^2\Pi_g)$	B3LYP/6-311+G(3df)	1	1.290	1.285	1.269	1.277	1.269	1.285	1.290		
$C_9^+ (^2\Sigma^+)$	ROHF	2	1.308	1.237	1.321	1.214	1.347	1.200	1.370	1.188	
$C_9^+ (^2?)^*$	B3LYP/cc-pVDZ	3	1.324	1.285	1.290	1.284	1.284	1.290	1.285	1.324	
$C_{10}^+ (^2\Pi)$	ROHF	2	1.313	1.241	1.316	1.227	1.320	1.227	1.316	1.241	1.313
$C_{10}^+ (^2?)^*$	B3LYP/cc-pVDZ	3	1.326	1.276	1.304	1.264	1.308	1.264	1.304	1.276	1.326

Tableau 1.7 : Géométries des petits agrégats de carbone linéaires, C_n^+ ($n \leq 10$), correspondant aux états fondamentaux (exprimées en Å°) ; Réf. : (1) Diaz-Tendero S., 2002 ; (2) Von Helden G. *et al.*, 1994 ; (3) Giuffreda M. G. *et al.*, 1999 ; (4) Fura A. *et al.*, 2002 ; (5) Watts J. D. and Bartlett R. J., 1992 ; (6) Haubrich J. *et al.*, 2002 ; (7) Schnell M. *et al.*, 2001. * : GAUSSIAN94 ne permet pas d'allouer un état à ces espèces.

Dans son article (Fura A. *et al.*, 2002), Fura A. avait donné des calculs B3LYP de structure pour les cations C_n^+ ($n=2-4$). Ces résultats sont, pratiquement, les mêmes que ceux de la référence (1) du tableau 1.7.

C_n	Tech.	réf.	Longueur de liaison (Å)				Angle (°)													
C_3^+ (2B_2)	B3LYP/6-311+G(2df)	1	1.310	1.310			66.7													
(C_{2v}) C_3^+ (2B_2)	B3LYP/6-311+G(3df)	2	1.385	1.385			56													
(C_{2v}) C_4^+ (${}^2A'$)	B3LYP/6-311+G(3df)	2	1.379	1.485	1.486	1.380	111	66	111	72										
(C_s) C_4^+ (2A_1)	B3LYP/6-31+G(d)	6	1.395	1.483	1.483	1.395	110.2	67.4	110.2	72.2										
(C_{2v}) C_5^+ (2A_1)	B3LYP/6-311+G(3df)	2	1.485	1.311	1.439	1.311	1.482	64	124	124	64	164								
(C_{2v}) C_5^+ (2A_1)	B3LYP/6-31+G(d)	5	1.490	1.321	1.446	1.321	1.490	63.4	124.7	124.7	63.4	163.8								
(C_{2v}) C_6^+ (2A_2)	B3LYP/6-311+G(3df)	2	1.311	1.299	1.341	1.341	1.299	1.311	129	98	150	98	129	116						
(C_{2v}) C_6^+ (2A_1)	B3LYP/cc-pVTZ	3	1.345	1.284	1.317	1.317	1.284	1.345	137.2	97.6	146.5	97.6	137.2	103.9						
(C_{2v}) C_7^+ (2B_2)	B3LYP/6-311+G(3df)	2	1.299	1.298	1.296	1.379	1.296	108	150	118	118	150	108	147						
(C_{2v}) C_7^+ (2B_1)	ROHF	4	1.298	1.299	1.301	1.297	1.301	1.297	101.1	155.8	115.4	115.4	155.8	101.1						
(C_{2v}) C_8^+ (2B_u)	B3LYP/6-311+G(3df)	2	1.301	1.276	1.341	1.276	1.341	1.301	155.3	108	163	108	163	108	163					
(C_{4h}) C_8^+ (${}^2A''$)	ROHF	4	1.276	1.341	1.278	1.337	1.278	1.337	106.9	163.1	106.9	163.1	106.9	163.1						
(C_{4h}) C_9^+ (${}^2A'$)	ROHF	4	1.278	1.337	1.273	1.328	1.255	1.340	1.292	106.9	163.1	162.7	120.1	165.5	114.0	166.5	109.4			
C_{10}^+ (${}^2A'$)	ROHF	4	1.300	1.383	1.221	1.418	1.335	1.242	1.306	1.269	1.289	167.0	136.4	118.4	159.7	134.0	162.9	121.3	164.9	121.3
(C_{2v})			1.289	1.269	1.306	1.242	1.335		162.9	134.0	159.7	119.3								

Tableau 1.8 : Géométries des petits agrégats de carbone cycliques C_n^+ ($n \leq 10$) ; réf. : (1) Fura A *et al.*, 2002 ; (2) Diaz-Tendero S., 2002 ; (3) Haubrich J. *et al.*, 2002 ; (4) Von Helden G. *et al.*, 1994 ; (5) Dua S. *et al.*, 2002 ; (6) Blanksby S. J. *et al.*, 2000. Remarque : la 1^{ère} valeur de la colonne « Angle » correspond à l'angle entre les deux liaisons C-C dont les longueurs sont données en premier dans la colonne « Longueur de liaison », la 2^{ème} correspond à l'angle entre la deuxième et la troisième liaison etc.

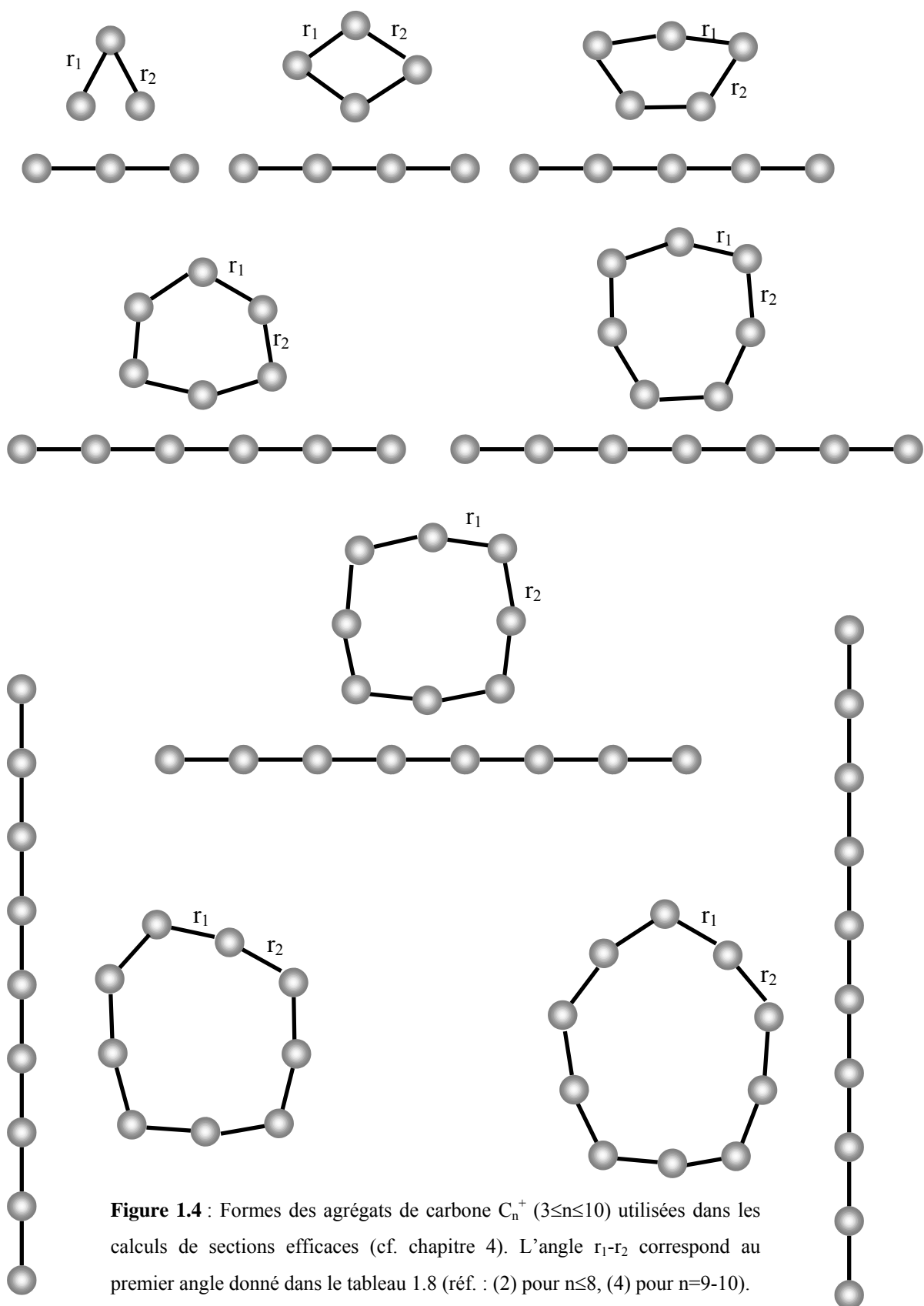


Figure 1.4 : Formes des agrégats de carbone C_n^+ ($3 \leq n \leq 10$) utilisées dans les calculs de sections efficaces (cf. chapitre 4). L'angle r_1 - r_2 correspond au premier angle donné dans le tableau 1.8 (réf. : (2) pour $n \leq 8$, (4) pour $n = 9-10$).

Certaines données du tableau 1.7 et 1.8 ont été utilisées dans les calculs de simulation de la collision $C_n^+ \rightarrow He$ que j'ai effectués (cf. chapitre sections efficaces et dépôt d'énergie). Ce sont, pour $n \leq 8$, les calculs de la référence (2) et pour $n=9-10$ les calculs de la référence (4).

L'isomérisation de forme des agrégats de carbone C_n^+ a fait le sujet de divers débats au sein de la communauté scientifique. Cette forme d'isomérisation a été étudiée expérimentalement par chromatographie ionique, ou encore, mobilité ionique (Kemper P. R. and Bowers M. T., 1991 ; Von Helden G. *et al.*, 1994 ; Von Helden G. *et al.*, J. Phys. Chem., 1993 ; Von Helden G. *et al.*, Chem. Phys. Lett., 1993 ; Von Helden G. *et al.*, 1991), par réactivité chimique (Sowa Resat M. *et al.*, 1994) et autres techniques. Une coexistence des deux isomères cyclique et linéaire a été mise en évidence pour les masses C_7^+ , C_8^+ , C_9^+ , C_{10}^+ avec une dominance de la forme cyclique pour $n=10$. Le C_6^+ est vu purement linéaire, par contre le C_{11}^+ est purement monocyclique. Avec l'augmentation de la masse, on assiste à l'apparition d'autres formes plus exotiques comme les formes polycycliques, les cages et autres. Dans le tableau 1.9, ci-contre, l'énergie relative : $E_{\text{linéaire}} - E_{\text{cyclique}}$ mesurée par le groupe Von Helden (Von Helden G. *et al.*, 1994) est présentée. Dans les calculs CCSD(T) et B3LYP, ce sont les énergies des états les plus stables qui sont prises en compte pour calculer l'énergie relative. Cependant, comme pour les autres systèmes, on doit tenir compte aussi, lorsqu'on évoque le passage d'un isomère à l'autre, des barrières d'isomérisation. Celles-ci sont reportées sur le tableau 1.9

cluster	$(E_{\text{linéaire}} - E_{\text{cyclique}})_{\text{exp}}$ (eV)	$(E_{\text{linéaire}} - E_{\text{cyclique}})_{\text{CCSD(T)}}$ (eV)	$(E_{\text{linéaire}} - E_{\text{cyclique}})_{\text{B3LYP}}$ (eV)	HB (eV)
C_4^+		0.13	-0.05	0.9
C_5^+		-2.03	-2.17	1.7
C_6^+		-0.13	0.48	2.6
C_7^+	0.9 ± 0.2	0.91	0.85	2.4
C_8^+	1.0 ± 0.4	0.40	0.22	4.2
C_9^+	0.8 ± 0.4	0.57	0.08	4.0
C_{10}^+	2.0 ± 0.4	2.02	1.76	5.6

Tableau 1.9 : Energie relative $(E_{\text{linéaire}} - E_{\text{cyclique}})_{\text{exp}}$ donnée par Von Helden (Von Helden G. *et al.*, 1994). $(E_{\text{linéaire}} - E_{\text{cyclique}})_{\text{CCSD(T)}}$ et $(E_{\text{linéaire}} - E_{\text{cyclique}})_{\text{B3LYP}}$ données par Giuffreda (Giuffreda *et al.*, 1999). Réf. Des Hauteurs de barrière : HB($n=4$) Blanksby S. J. *et al.*, 2000 ; HB($n=5$) Dua S. *et al.*, 2002 ; HB($n \geq 6$) Von Helden G. *et al.*, 1994.

1.3.3.2 Energétiques des états fondamentaux

Ci-dessous, dans le tableau 1.10, les valeurs des grandeurs énergétiques et électroniques les plus importantes des C_n^+ sont données. Elles correspondent aux états fondamentaux.

C_n	Technique	réf.	E(Hartree)	ED (eV)	PIA (eV)
$C^+ (^2P)$	B3LYP	1-4	-37.43306		25.04
$C^+ (^2P)$	CCSD(T)	1-4	-37.36834		24.22
$C^+ (^4P)$	B3LYP	1	-37.23829		
$C^+ (^4P)$	CCSD(T)	1	-37.17470		
$C_2^+ L(D_{\infty h}) ^4\Sigma_g^-$	B3LYP	1	-75.45238	4.31	
$C_2^+ L(D_{\infty h}) ^4\Sigma_g^-$	CCSD(T)	1	-75.33009	4.87	
$C_2^+ L(D_{\infty h}) ^2\Pi_u$	B3LYP	1-4	-75.50390	5.71	23.07
$C_2^+ L(D_{\infty h}) ^2\Pi_u$	CCSD(T)	1-4	-75.35179	5.46	22.48
$C_3^+ L(D_{\infty h}) ^2\Sigma_u^+$	B3LYP	1	-113.63280	6.88	
$C_3^+ L(D_{\infty h}) ^2\Sigma_u^+$	CCSD(T)	1	-113.39829	5.90	
$C_3^+ L(D_{\infty h}) ^4\Pi_u$	B3LYP	1	-113.58439	5.56	
$C_3^+ L(D_{\infty h}) ^4\Pi_u$	CCSD(T)	1	-113.33536	4.18	
$C_3^+ C(C_{2v}) ^2B_2$	B3LYP	1-4	-113.64164	7.12	20.25
$C_3^+ C(C_{2v}) ^2B_2$	CCSD(T)	1-4	-113.40504	6.08	19.14
$C_3^+ C(D_{3h}) ^4B_2$	B3LYP	1	-113.62358	6.63	
$C_3^+ C(D_{3h}) ^4B_2$	CCSD(T)	1	-113.37952	5.39	
$C_4^+ L(D_{\infty h}) ^2\Pi_g$	B3LYP	1-4	-151.72673	5.62	18.13
$C_4^+ L(D_{\infty h}) ^2\Pi_g$	CCSD(T)	1-4	-151.38981	5.07	
$C_4^+ L(D_{\infty h}) ^4\Sigma_g$	B3LYP	1	-151.71725	5.36	
$C_4^+ L(D_{\infty h}) ^4\Sigma_g$	CCSD(T)	1	-151.38222	4.87	
$C_4^+ C(C_s) ^2A'$	B3LYP	1	-151.71755	5.37	
$C_4^+ C(C_s) ^2A'$	CCSD(T)	1	-151.39551	5.23	17.42
$C_4^+ C(D_{2h}) ^4B_{3u}$	B3LYP	1	-151.70658	5.07	
$C_4^+ C(D_{2h}) ^4B_{3u}$	CCSD(T)	1	-151.37737	4.74	
$C_5^+ L(D_{\infty h}) ^2\Sigma_u$	B3LYP	1-4	-189.84263	6.66	16.57
$C_5^+ L(D_{\infty h}) ^2\Sigma_u$	CCSD(T)	1-4	-189.42855	6.29	15.61
$C_5^+ L(D_{\infty h}) ^4\Pi_g$	B3LYP	1	-189.81388	5.88	
$C_5^+ L(D_{\infty h}) ^4\Pi_g$	CCSD(T)	1	-189.38301	5.05	
$C_5^+ C(C_{2v}) ^2A_1$	B3LYP	1	-189.77863	4.92	
$C_5^+ C_{yc} ^{2?} *$	CCSD(T)	3	-187.26070		
$C_5^+ C(C_s) ^4A''$	B3LYP	1	-189.74874	4.11	
$C_5^+ C_{yc} ^{4?}$	CCSD(T)	3	-186.29371		

Chapitre 1 : Contexte du travail, données sur la structure et la stabilité des petits agrégats de carbone

C _n	Technique	réf.	E(Hartree)	ED (eV)	PIA (eV)
C₆⁺ L(D_{∞h})²Π_u	B3LYP	1-4	-227.96074	6.93	15.82
C₆⁺ Lin²?	CCSD(T)	3-4	-227.26275		15.21
C ₆ ⁺ L(D _{∞h}) ⁴ Σ _g	B3LYP	1	-227.92753	6.03	
C ₆ ⁺ Lin ⁴ ?	CCSD(T)	3	-226.83779		
C ₆ ⁺ C(C _{2v}) ² A ₂	B3LYP	1	-227.94992	6.64	
C ₆ ⁺ Cyc ² ?	CCSD(T)	3	-227.13700		
C ₆ ⁺ C(C _{2v}) ⁴ B ₂	B3LYP	1	-227.90597	5.44	
C ₆ ⁺ Cyc ⁴ ?	CCSD(T)	3	-226.14398		
C ₇ ⁺ L(D _{∞h}) ² Σ _g	B3LYP	1	-266.04983	6.10	
C ₇ ⁺ Lin ² ?	CCSD(T)	3	-264.37979		
C ₇ ⁺ L(D _{∞h}) ⁴ Π _u	B3LYP	1	-266.02546	5.43	
C ₇ ⁺ Lin ⁴ ?	CCSD(T)	3	-263.00085		
C₇⁺ C(C_{2v})²B₂	B3LYP	1-4	-266.10289	7.54	14.37
C₇⁺ Cyc²?	CCSD(T)	3	-265.28608		
C ₇ ⁺ C(C _{2v}) ⁴ A ₁	B3LYP	1	-266.02726	5.48	
C ₇ ⁺ Cyc ⁴ ?	CCSD(T)	3	-262.46748		
C ₈ ⁺ L(D _{∞h}) ² Π _g	B3LYP	1	-304.17611	5.71	
C ₈ ⁺ Lin ² ?	CCSD(T)	3	-302.84866		
C ₈ ⁺ L(D _{∞h}) ⁴ Σ _u	B3LYP	1	-304.14236	4.80	
C ₈ ⁺ Lin ⁴ ?	CCSD(T)	3	-301.57378		
C₈⁺ C(C_{4h})²B_u	B3LYP	1-4	-304.18551	5.97	14.46
C₈⁺ Cyc²?	CCSD(T)	3	-303.24326		
C ₈ ⁺ C(D _{4h}) ⁴ B _{2g}	B3LYP	1	-304.16096	5.30	
C ₈ ⁺ Cyc ⁴ ?	CCSD(T)	3	-302.62326		
C₉⁺ L(D_{∞h})²Σ⁺	ROHF	2	-340.0470		
C ₉ ⁺ L(D _{∞h}) ² Π	ROHF	2	-339.8215		
C ₉ ⁺ Lin ² ?	B3LYP	3	-342.1278		
C ₉ ⁺ Lin ² ?	CCSD(T)	3	-340.6602		
C₉⁺ Cyc²?	B3LYP	3	-342.2015		
C₉⁺ Cyc²?	CCSD(T)	3	-341.2283		
C ₉ ⁺ C(C _{2v}) ² A'	ROHF	2	-339.1711		
C ₉ ⁺ C(C _{2v}) ² A''	ROHF	2	-340.0066		
C ₁₀ ⁺ L(D _{∞h}) ² Π	ROHF	2	-376.6936		
C ₁₀ ⁺ L(D _{∞h}) ⁴ Σ ⁻	ROHF	2	-376.8453		
C ₁₀ ⁺ Lin ² ?	B3LYP	3	-378.5893		
C ₁₀ ⁺ Lin ² ?	CCSD(T)	3	-377.2440		
C₁₀⁺ Cyc²?	B3LYP	3	-380.3541		
C₁₀⁺ Cyc²?	CCSD(T)	3	-379.2604		

C_n	Technique	réf.	E(Hartree)	ED (eV)	PIA (eV)
$C_{10}^+ C(C_{2v})^2A'$	ROHF	2	-377.9164		
$C_{10}^+ C(C_{2v})^2A''$	ROHF	2	-377.8167		

Tableau 1.10 : Caractéristiques électroniques des agrégats de carbone C_n^+ ($n=1-10$). E : énergie totale. Références (1) Diaz-Tendero S., 2002 ; (2) Von Helden *et al.*, 1994 ; (3) Giuffreda M. G. *et al.*, 1999 ; (4) Diaz-Tendero S., Martin F. *et al.*, 2002 ; * : GAUSSIAN94 ne permet pas d'allouer un état à ces espèces. En gras apparaissent les états les plus stables prévus par les différentes théories.

Des calculs CCSD(T) et B3LYP ainsi que des mesures d'énergie de dissociation ont été donnés par Fura et collaborateurs et ceci pour les agrégats C_n^+ ($2 \leq n \leq 6$) (Fura A. *et al.*, 2002). Ces données convergent avec ceux du tableau 1.10. Les fréquences de vibration, que je n'expose pas ici pour simple concision, sont données dans la majorité des articles cités ci-dessus (réf. Tableau 1.9 et 1.10). Contrairement aux C_n^- , les PI des C_n^+ sont beaucoup plus grands que les ED. La contribution de l'effet thermoïonique dans le processus d'ionisation serait, donc, faible, la relaxation de l'énergie déposée ayant lieu par fragmentation.

Cette bibliographie m'a permis de constater que les agrégats C_n^+ sont relativement peu étudiés.

1.3.3.3 Etats électroniques excités

Peu de données existent sur les états excités des petits agrégats de carbone monochargés C_n^+ , hormis le cas de C_2^+ (cf. : revues données en introduction ; Watts J. R. and Bartlett R. J., *J. Chem. Phys.* **96**,1992). Des énergies de transition ainsi que les forces d'oscillateur correspondantes pour C_5^+ ont été calculées par Schnell (Schnell M. *et al.*, 2001). A hautes énergies les transitions dominantes sont : la transition $X^2\Sigma_u^+ \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ à 3.36eV avec une force d'oscillateur égale à 0.0011 et la transition $X^2\Sigma_u^+ \rightarrow ^2\Pi_g$ à 2.62eV de force d'oscillateur égale à 0.0095. Pour C_6^+ linéaire la transition de plus grande force d'oscillateur (transition dominante) est $X^2\Pi_u \rightarrow 3^2\Pi_g$ avec une force d'oscillateur égale à 2.5 et une énergie de 5.80eV, alors que pour l'isomère cyclique le spectre électronique est dominé par les transitions $X^2A_1 \rightarrow 2^2B_2$, $X^2A_1 \rightarrow 3^2A_1$ et $X^2A_1 \rightarrow 3^2B_2$ de forces d'oscillateur respectives 0.03, 0.02, 0.01 et d'énergies respectives égales à 3.08eV, 3.59eV et 3.69eV (calcul de : Haubrich J. *et al.*,

2002). D'après les auteurs, le spectre d'absorption représente, donc, un bon moyen de différencier les deux isomères cyclique et linéaire.

1.3.4 Structure des petits agrégats de carbone C_n^{q+} ($n=1, \dots, 10, q \geq 2$)

Très peu de données sur les petits agrégats de carbone multi-chargés existent, sur les deux plans expérimental et théorique. Des études théoriques récentes sur les petits agrégats de carbone doublement chargés C_n^{2+} ont été menées dans le groupe de F. Martin. Ils ont publié dans leur article (Diaz-Tendero S., Martin F. and Alcamí M., 2002), des calculs CCSD(T) et B3LYP qui portent sur la structure géométrique et électronique des C_n^{2+} . Ces résultats sont rapportés dans les tableaux 1.11 et 1.13. ci-dessous.

		linear clusters							
		r_{12}	r_{23}	r_{34}	r_{45}	r_{56}	r_{67}	r_{78}	r_{89}
C_2^{2+}	$(D_{\infty h})^1 \Delta_g$	1.532 (1.557)							
	$(D_{\infty h})^3 \Sigma_g^-$	1.501 (1.460)							
C_3^{2+}	$(D_{\infty h})^1 \Sigma_g^+$	1.301 (1.289)	1.301 (1.289)						
	$(D_{\infty h})^3 \Sigma_u^+$	1.269 (1.290)	1.269 (1.290)						
C_4^{2+}	$(D_{\infty h})^1 \Sigma_g^+$	1.451 (1.459)	1.238 (1.255)	1.451 (1.459)					
	$(D_{\infty h})^3 \Pi_g$	1.357 (1.383)	1.266 (1.276)	1.357 (1.383)					
C_5^{2+}	$(D_{\infty h})^1 \Sigma_g^+$	1.415 (1.291)	1.282 (1.296)	1.282 (1.296)	1.415 (1.291)				
	$(D_{\infty h})^3 \Sigma_g^+$	1.243 (1.258)	1.292 (1.298)	1.292 (1.298)	1.243 (1.258)				
C_6^{2+}	$(D_{\infty h})^1 \Sigma_g^+$	1.385	1.236	1.347	1.236	1.385			
	$(D_{\infty h})^3 \Pi_g$	1.310	1.262	1.309	1.262	1.310			
C_7^{2+}	$(D_{\infty h})^1 \Sigma_g^+$	1.374	1.264	1.290	1.290	1.264	1.374		
	$(D_{\infty h})^3 \Sigma_u^+$	1.232	1.304	1.266	1.266	1.304	1.232		
C_8^{2+}	$(D_{\infty h})^1 \Sigma_g^+$	1.356	1.241	1.332	1.230	1.332	1.241	1.356	
	$(D_{\infty h})^3 \Pi_g$	1.291	1.268	1.298	1.255	1.298	1.268	1.291	
C_9^{2+}	$(D_{\infty h})^1 \Sigma_g^+$	1.351	1.259	1.295	1.272	1.272	1.295	1.259	1.351
	$(D_{\infty h})^3 \Sigma_u^+$	1.350	1.262	1.294	1.274	1.274	1.294	1.260	1.350

		cyclic clusters								
		r_{12}	r_{23}	r_{34}	r_{45}	r_{56}	r_{67}	r_{78}	r_{89}	r_{91}
C_3^{2+}	$(D_{3h})^1 A_1'$	1.330 (1.364)	1.330 (1.364)	1.330 (1.364)						
	$(C_{2v})^3 A_1$	1.438 (1.460)	1.309 (1.330)	1.438 (1.460)						
C_4^{2+}	$(D_{4h})^1 A_{1g}$	1.442 (1.454)	1.442 (1.454)	1.442 (1.454)	1.442 (1.454)					
	$(D_{2h})^3 B_{1u}$	1.396 (1.412)	1.396 (1.412)	1.396 (1.412)	1.396 (1.412)					
C_5^{2+}	$(C_{2v})^1 A_1$	1.402	1.282	1.497	1.282	1.402				
	$(C_{2v})^3 B_2$	1.459	1.306	1.412	1.306	1.459				
C_6^{2+}	$(D_{2h})^1 A_g$	1.355	1.293	1.292	1.356	1.292	1.293			
	$(D_{3h})^3 A_2'$	1.323	1.323	1.323	1.323	1.323	1.323			
C_7^{2+}	$(D_{7h})^1 A_1'$	1.291	1.291	1.291	1.291	1.291	1.291	1.291		
	$(C_{2v})^3 B_2$	1.309	1.278	1.329	1.434	1.329	1.278	1.309		
C_8^{2+}	$(D_{8h})^1 A_{1g}$	1.295	1.295	1.295	1.295	1.295	1.295	1.295	1.295	
	$(D_{3h})^3 A_{2g}$	1.295	1.295	1.295	1.295	1.295	1.295	1.295	1.295	
C_9^{2+}	$(D_{9h})^1 A_1'$	1.291	1.291	1.291	1.291	1.291	1.291	1.291	1.291	1.291
	$(C_{2v})^3 A_2$	1.306	1.278	1.328	1.255	1.337	1.255	1.328	1.278	1.306

Values in brackets have been evaluated at the CCSD(T)/6-311G(2d) level.

Tableau 1.11 : Longueurs de liaison des agrégats C_2^{2+} (en Å) linéaires et cycliques. Calculs B3LYP (CCSD(T)).
Réf. : Diaz-Tendero S., Martin F. *et al*, J. Phys. Chem. A **106**, p. 10782 (2002).

Hogreve et Jalbout ont, aussi, fait des calculs sur des agrégats C_n^{2+} de petite taille (Hogreve H. and Jalbout A. F., 2003 ; Hogreve H., 2000 ; Hogreve H., 1996 ; Hogreve H., 1995). Les agrégats jusqu'à $n=5$ sont prédits métastables (la métastabilité est définie comme étant un minimum d'énergie local, protégé par de faibles barrières de potentiel). Cette instabilité est reflétée par leurs énergies de dissociation négatives. Ces espèces C_n^{2+} ont été observées expérimentalement pour $n=3,6,9$ par Kasuya (Kasuya A. and Nishina Y., 1983) et également dans nos expériences pour $n=3-10$ (cf. chapitres 5 ; Mezdari F. *et al.*, 2005). Dans le tableau 1.12 ci-dessous, sont reportées les énergies de dissociation calculées par divers auteurs :

C_n^{2+}	B3LYP (eV) réf. 1	CCSD(T) (eV) réf. 1	MRDCI (eV) réf. 2
C_2^{2+}	-5.81	-5.84	-5.6
C_3^{2+}	-1.21	-0.64	-1.6
C_4^{2+}	-0.48	-0.56	-1.1
C_5^{2+}	1.73	2.16	0.43
C_6^{2+}	2.44	1.78	
C_7^{2+}	4.72	4.80	
C_8^{2+}	3.05		
C_9^{2+}	3.51		
C_{10}^{2+}	5.42		

Tableau 1.12 : Energie de dissociation des C_n^{2+} . Réf : (1) Diaz-Tendero S., Martin F. *et al.*, 2002 ; (2) Hogreve H. and Jalbout A. F., 2003.

D'autres données d'ordre énergétique sont présentées dans le tableau 1.13 ci-dessous :

symmetry	B3LYP/6-311+G(3df)					CCSD(T)/6-311+G(3df)// B3LYP/6-311+G(3df)		CCSD(T)/6-311+G(3df)// CCSD(T)/6-311G(2d)	
	E	ZPE	ΔE^b	S^2	DFT stability	E	ΔE^b	E	ΔE^b
C_2^{2+} 1S	-36.51295		0.0		stable	-36.47833	0.0		
3P	-36.30448		130.8	2.000	stable	-36.23941	149.9		
C_2^{2+} linear($D_{\infty h}$) 1A_g	-74.60848	0.00194	28.9		R-U	-74.49931	15.6	-74.49915	16.3
linear($D_{\infty h}$) $^3\Sigma_g^-$	-74.65472	0.00213	0.0	2.005	internal	-74.52433	0.0	-74.52535	0.0
C_3^{2+} linear($D_{\infty h}$) $^1\Sigma_g^+$	-112.82328	0.00681	45.5		internal + R-U	-112.69993	0.0	-112.70052	0.0
linear($D_{\infty h}$) $^3\Sigma_u^-$	-112.89785	0.00892	0.0	2.011	stable	-112.66201	25.1	-112.66289	24.9
cyclic(D_{3h}) $^1A_1'$	-112.88865	0.00915	5.9		R-U	-112.68580	10.3	-112.68784	9.4
cyclic(C_{2v}) 3A_1	-112.87224	0.00654	14.6	2.048	stable	-112.63737	39.1	-112.63789	39.1
C_4^{2+} linear($D_{\infty h}$) $^1\Sigma_g^+$	-151.05967	0.01093	0.0		R-U	-150.74568	6.1	-150.74594	5.9
linear($D_{\infty h}$) $^3\Pi_g$	-151.02953	0.01302	20.2	2.046	internal	-150.70721	31.5	-150.70836	30.8
cyclic(D_{4h}) $^1A_{1g}$	-151.02638	0.01086	20.8		R-U	-150.75528	0.0	-150.75531	0.0
cyclic(D_{2d}) $^3B_{1u}$	-151.04355	0.01373	11.9	2.011	stable	-150.71755	25.5	-150.71819	25.1
C_5^{2+} linear($D_{\infty h}$) $^1\Sigma_g^+$	-189.17307	0.01501	33.6		internal + R-U	-188.84744	0.0	-188.88000	0.0
linear($D_{\infty h}$) $^3\Sigma_u^-$	-189.23202	0.02034	0.0	2.056	stable	-188.80718	28.8	-188.80769	48.7
cyclic(C_{2v}) 1A_1	-189.12607	0.01892	65.6		stable	-188.75118	63.0		
cyclic(C_{3v}) 3B_2	-189.13264	0.01786	60.8	2.013	stable	-188.7307	75.2		
C_6^{2+} linear($D_{\infty h}$) $^1\Sigma_g^+$	-227.37883	0.02281	0.0		R-U	-226.88169	0.0		
linear($D_{\infty h}$) $^3\Pi_u$	-227.33730	0.02418	26.9	2.067	internal	-226.83347	31.1		
cyclic(D_{3h}) $^1A_1'$	-227.31939	0.02681	39.8		stable	-226.83455	32.1		
cyclic(D_{3h}) $^3A_2'$	-227.32185	0.02635	38.0	2.111	stable	-226.81901	46.6		
C_7^{2+} linear($D_{\infty h}$) $^1\Sigma_g^+$	-265.47394	0.02680	60.7		internal + R-U	-264.87503	71.7		
linear($D_{\infty h}$) $^3\Sigma_u^-$	-265.50516	0.03099	43.8	2.087	stable	-264.89892	59.3		
cyclic(D_{7h}) $^1A_1'$	-265.57761	0.03371	0.0		stable	-264.99618	0.0		
cyclic(C_{2v}) 3B_2	-265.48939	0.02939	52.6	2.069	internal	-264.89213	62.6		
C_8^{2+} linear($D_{\infty h}$) $^1\Sigma_g^+$	-303.65109	0.03376	0.0		stable				
linear($D_{\infty h}$) $^3\Pi_g$	-303.60393	0.03936	33.1	2.088	internal				
cyclic(D_{8h}) $^1A_{1g}$	-303.59476	0.05355	47.8		internal + R-U				
cyclic(D_{3h}) $^3A_{2g}$	-303.61902	0.04257	25.6	2.002	stable				
C_9^{2+} linear($D_{\infty h}$) $^1\Sigma_g^+$	-341.73787	0.03764	6.8		internal + R-U				
linear($D_{\infty h}$) $^3\Sigma_u^-$	-341.75006	0.04148	1.6	2.111	stable				
cyclic(D_{9h}) $^1A_1'$	-341.72583	0.04063	16.3		internal + R-U				
cyclic(C_{2v}) 3A_2	-341.74993	0.03882	0.0	2.0121	stable				

^a Structure corresponds to a first-order transition state. ^b ZPE calculated at the B3LYP level of theory is included.

Tableau 1.13 : Energie totale (E en u.a.), énergie du point zéro (ZPE en u.a.), énergie relative (ΔE en kcal/mol) et la valeur moyenne de S^2 pour les agrégats C_n^{2+} (n=1-9) linéaires et cycliques. Calculs B3LYP et CCSD(T). Réf. : Diaz-Tendero S., Martin F. *et al.*, J. Phys. Chem. A **106**, p. 10782 (2002).

Pour les agrégats de carbone triplement chargés il n'y a pas de données expérimentales sur ceux de petites tailles (n≤10). Sur le plan théorique, des calculs sont en cours (Sanchez G. *et al.*, 2004).

Finalement, pour faire le tour des propriétés physiques et chimiques des petits agrégats de carbone et en connexion avec le travail de la thèse, le paragraphe suivant est consacré aux données sur la fragmentation de ces espèces moléculaires.

1.4 Données sur la fragmentation des petits agrégats de carbone

Une espèce chimique A, excitée par un moyen quelqu'il soit, optique, collisionnel ou thermique, tend à retrouver une stabilité en dissipant cet apport énergétique extérieur. Le système a, à sa disposition, plusieurs canaux de désexcitation possibles, avec bien sûr, différentes probabilités. Il peut, alors, émettre un photon (Frenzel U. *et al.*, 1995), un électron (émission directe, effet Auger⁷ ou émission thermoïonique⁸) (Hansen K. *et al.*, 2003 ; Ganteför G. *et al.*, 1996 ; Minemoto S. *et al.*, 2000), un atome ou une molécule (excitation dissociative) (Ganteför G. *et al.*, 1996). Sachant que les deux premiers processus peuvent être suivis d'une fragmentation. Ce paragraphe est consacré au dernier processus de relaxation : la dissociation ($X_n^{q+} \rightarrow X_{n-m}^{p+} + X_m^{r+}$ (avec $r + p = q$). Statistiquement⁹, l'énergie déposée dans l'agrégat, se répartit entre les différents degrés de liberté. On parle de thermalisation du système. Cette thermalisation est assurée par les couplages entre les différents degrés de liberté. Ces couplages sont très rapides (électron-électron $\approx 10^{-15}$ s, électron-phonon ou électron-vibration $\approx 10^{-13}$ - 10^{-12} s Campbell E.E.B. *et al.*, 2001). On assiste, alors, à une répartition statistique de l'énergie d'excitation entre les différents degrés de liberté. La densité des états vibrationnels étant importante, la désexcitation par émission de photon peut, en général, être négligée pour des systèmes comportant plusieurs atomes. L'émission d'électron par effet thermoïonique dépend fortement de l'écart entre le PI et la première énergie de dissociation (Ganteför G. *et al.*, 1996). Pour le cas des agrégats de carbone C_n et C_n^+ cet écart est important (PI \sim 11eV, $E_d\sim$ 6eV, cf. paragraphes précédents). Ceci nous permet, donc, de négliger ce processus. La désexcitation par fragmentation est considérée, alors, comme la voie de relaxation prédominante.

Dans les sous-paragraphes qui suivent, j'expose une bibliographie sur ce qui est connu sur la fragmentation des petits agrégats de carbone neutres et chargés afin de situer l'apport de notre travail dans ce contexte.

⁷ Un électron se désexcite vers une couche interne, par interaction électronique il peut alors, éjecter un électron externe.

⁸ Une énergie vibrationnelle est transférée à un électron (couplage phonon-électron) provoquant son éjection.

⁹ Interprétation de la désexcitation dans le cadre des concepts de la physique statistique et thermodynamique.

1.4.1 Fragmentation de C_n ($n=2-10$)

Dans le tableau 1.12, les énergies de fragmentation correspondant à différentes voies sont présentées. C'est l'énergie relative des agrégats fils et l'agrégat parent, pris dans leurs états les plus stables.

n	$C_n \rightarrow C_{n-4} + C_4$	$C_n \rightarrow C_{n-3} + C_3$	$C_n \rightarrow C_{n-2} + C_2$	$C_n \rightarrow C_{n-1} + C$
2				6.08 (5.99)
3			7.60 (7.26)	7.60 (7.26)
4		5.33 (4.82)	6.85 (6.09)	5.33 (4.82)
5	7.13 (6.97)	6.38 (5.81)	6.38 (5.81)	7.13 (6.97)
6	6.62 (6.44)	4.35 (4.00)	6.62 (6.44)	5.57 (5.46)
7	5.88 (5.51)	5.88 (5.51)	6.35 (5.80)	6.86 (6.33)
8	6.30 (7.14)	4.49 (5.00)	6.53 (5.80)	5.75 (6.46)
9	5.87 (6.63)	5.62 (6.00)	6.37 (6.93)	6.70 (6.46)
10	7.70	6.00	7.80	7.50

Tableau 1.12 : Energie de dissociation (en eV) de C_n pour différentes voies de fragmentation. Calculs B3LYP et CCSD(T) (entre parenthèses). Réf. : Diaz-Tendero S., 2002. ($n \leq 9$) ; Raghavachari K. and Binkley J. S., 1987 ($n=10$, calcul CCD). En gras : voies de plus basse énergie

L'énergie de la voie de fragmentation $C_{10} \rightarrow 2C_5$ est 6eV (Raghavachari K. and Binkley J. S., 1987). Fura A. avait publié, aussi, des calculs B3LYP et CCSD(T) sur la fragmentation des C_n ($n \leq 4$) (Fura A. *et al.*, 2002) qui convergent à 1eV près avec ceux du tableau 1.12. La différence entre calculs B3LYP et CCSD(T) n'excède pas 1ev. En tout état de cause, seules les valeurs relatives, à l'intérieur d'un calcul donné, ont un sens.

Il est clair, dans le tableau 1.12, que les voies de fragmentation de plus basse énergie correspondent à la perte d'un C_3 . Ceci est en accord avec des mesures de notre groupe (Wohrer K. *et al.*, 2000 ; Fossé R., 2000 pour $n \leq 4$) et (G. Martinet *et al.*, 2004 ; Martinet G., 2004 et cf. chapitre 5 pour $5 \leq n \leq 10$). A ma connaissance il n'existe aucune autre donnée expérimentale sur la fragmentation de ces systèmes.

1.4.2 Fragmentation de C_n^+ (n=2-10)

Je rassemble, dans le tableau 1.13, des calculs B3LYP et CCSD(T) d'énergie de fragmentation pour différentes voies. Ces énergies tiennent compte de l'énergies des états les plus stables du parent et des fils.

n	$C_n^+ \rightarrow C_{n-1}^+ + C$		$C_n^+ \rightarrow C_{n-1} + C^+$	
	B3LYP (eV)	CCSD(T) (eV)	B3LYP (eV)	CCSD(T) (eV)
2	5.71	5.46	5.71	5.46
3	7.49	7.32	7.12	6.08
4	6.10	5.69	5.62	5.23
5	6.75	6.60	7.04	7.00
6	7.06	6.32	6.97	6.36
7	7.54		8.94	
8	5.97		8.05	
9		5.90*		
<hr/>				
n	$C_n^+ \rightarrow C_{n-2}^+ + C_2$		$C_n^+ \rightarrow C_{n-2} + C_2^+$	
	B3LYP (eV)	CCSD(T) (eV)	B3LYP (eV)	CCSD(T) (eV)
4	7.51	7.02	7.51	7.02
5	6.77	6.29	6.66	6.36
6	7.73	6.93	8.40	7.86
7	8.52		8.80	
8	7.43		9.20	
9		6.00*		
<hr/>				
n	$C_n^+ \rightarrow C_{n-3}^+ + C_3$		$C_n^+ \rightarrow C_{n-3} + C_3^+$	
	B3LYP (eV)	CCSD(T) (eV)	B3LYP (eV)	CCSD(T) (eV)
6	6.23	5.36	6.23	5.36
7	7.67		8.44	
8	6.89		7.28	
9		5.20*		
<hr/>				
n	$C_n^+ \rightarrow C_{n-4}^+ + C_4$		$C_n^+ \rightarrow C_{n-4} + C_4^+$	
	B3LYP (eV)	CCSD(T) (eV)	B3LYP (eV)	CCSD(T) (eV)
8	8.32		8.32	
9		6.3*		

Tableau 1.13 : Energie de fragmentation (en eV) de C_n^+ pour les différentes voies finales à deux fragments. Calculs B3LYP et CCSD(T) sauf pour n=9 (calcul CCD)*. Réf. : Diaz-Tendero S., 2002. (n ≤ 8) ; Raghavachari K. and Binkley J. S., 1987 (n=9).

Dans le cas de l'agrégat C_{10}^+ seules les énergies de dissociation relatives par rapport à la voie la plus probable ($C_7^+ + C_3$) sont données par Raghavachari et Binkley. La voie de dissociation la moins coûteuse sur le plan thermodynamique, est $C_{10}^+ \rightarrow C_7^+ + C_3$, puis $C_{10}^+ \rightarrow C_5^+ + C_5$ (+0.8eV), $C_{10}^+ \rightarrow C_9^+ + C$ (+0.9eV) et $C_{10}^+ \rightarrow C_8^+ + C_2$ (+1eV) et enfin la voie $C_{10}^+ \rightarrow C_6^+ + C_4$ (+1.5eV) (Raghavachari K. and Binkley J. S., 1987). Les résultats de tableau 1.13 convergent avec ceux publiés par Fura A. pour $n = 2-4$ (Fura A. *et al.*, 2002).

L'émission d'un fragment C_3 représente la voie énergiquement la plus favorisée sauf pour C_8^+ où c'est la voie $C_8^+ \rightarrow C_7^+ + C$ qui l'emporte, C_7^+ où la voie $C_7^+ \rightarrow C_6^+ + C$ est légèrement moins coûteuse que $C_7^+ \rightarrow C_4^+ + C_3$ et C_5^+ pour lequel les voies de fragmentation $C_5^+ \rightarrow C_3^+ + C_2$ (6.29eV) et $C_5^+ \rightarrow C_3 + C_2^+$ (6.36eV) sont énergiquement très proches. La voie $C_4^+ \rightarrow C_3 + C^+$ est favorisée par rapport à $C_4^+ \rightarrow C_3^+ + C$, ce qui est consistant avec le fait que le $PI(C) < PI(C_3)$ (cf. tableau 1.3). Il faut noter que le PI est un facteur à prendre en compte dans ce genre de problèmes. Le PI peut favoriser une voie par rapport à une autre.

Expérimentalement, l'étude des produits de la photofragmentation des C_n^+ a mis en évidence un taux élevé des fragments C_{n-3}^+ (Geusic M. E. *et al.*, 1986 ; Geusic M.E., Jarrold M.F. *et al.*, 1986), ce qui veut dire que la voie de fragmentation $C_n^+ \rightarrow C_{n-3}^+ + C_3$ est la voie favorisée ou dominante. Pour C_5^+ , par contre, les seuls produits observés sont $C_3^+ + C_2$. Ce pourrait être dû au fait que le $PI(C_3)$ est plus faible que $PI(C_2)$ (cf. tableau 1.3 calcul CCSD(T)). Ces observations ont été confirmées par l'étude de la fragmentation métastable des agrégats produits par ablation laser et impact électronique (Radi P.P. *et al.*, 1988 ; Radi P.P. *et al.*, 1989 ; Lifshitz C. *et al.*, 1988 ; Lifshitz C. *et al.*, 1989), éventuellement activée par collision (CAD : *collisionally activated dissociation*) (Lifshitz C. *et al.*, 1988 ; Lifshitz C. *et al.*, 1989 ; Sowa M. B. *et al.*, 1991). Dans ces expériences, aussi, l'émission d'un fragment C_3 est toujours prépondérante, même pour C_8^+ (80% $C_5^+ - C_3$ et 20% $C_7^+ - C$, Radi P.P. *et al.*, 1989). Ceci pourrait être dû à un effet entropique ou de barrière (bien que cette dernière est prévue faible à partir des spectres d'énergie cinétique MIKES (mass analysed ions kinetic energy spectrum) par l'expérience (Lifshitz C. *et al.*, 1988).

Il faut noter, à ce stade, que dans toutes ces expériences le fragment neutre émis est déduit à partir de l'ion détecté lui correspondant (pas de coïncidence). Néanmoins quand on met

beaucoup d'énergie dans l'agrégat père, la voie de fragmentation ne peut être, dans ce cas, spécifiée par l'ion émis uniquement, ce qui n'est absolument pas le cas dans notre expérience, qui permet de détecter en coïncidence les fragments neutres et chargés avec une efficacité de 100%. Les premiers résultats, sans la résolution de toutes les voies, ont été obtenus dans notre groupe pour $n \leq 5$ (Wohrer K. *et al.*, 1998 ; Fossé R. 2000). Les mesures présentées dans ce travail et réalisées pour $5 \leq n \leq 10$ permettront d'aller beaucoup plus loin dans l'analyse.

1.4.2 Fragmentation de C_n^{2+} ($n=2-10$)

Comme pour les agrégats neutres et monochargés, les énergies des voies de dissociation à deux fragments sont données dans le tableau 1.14.

n	$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-1}^{2+} + C$		$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-1}^+ + C^+$		$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-1} + C^{2+}$	
2	7.68	(7.20)	-5.81	(-5.84)	7.68	(7.20)
3	10.31	(9.57)	-1.21	(-0.64)	11.90	(11.88)
4	8.23	(8.49)	-0.48	(-0.56)	12.53	(12.02)
5	8.31	(8.41)	1.73	(2.16)	15.51	(15.61)
6	7.81	(6.72)	2.79	(2.29)	16.19	(15.36)
7	8.99	(8.83)	4.72	(4.80)	19.60	(19.25)
8	5.88		3.05		18.62	
9	6.43		3.51		19.30	
	$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-2}^{2+} + C_2$		$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-2}^+ + C_2^+$		$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-2} + C_2^{2+}$	
4	12.45	(12.08)	1.30	(1.30)	12.45	(12.08)
5	10.46	(9.83)	2.12	(2.38)	13.16	(16.23)
6	10.04	(9.14)	3.83	(3.42)	15.64	(15.13)
7	10.71	(9.56)	6.07	(5.66)	17.50	(16.99)
8	8.78		4.88		17.80	
9	6.22		3.77		17.37	
	$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-3}^{2+} + C_3$		$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-3}^+ + C_3^+$		$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-3} + C_3^{2+}$	
6	10.66	(9.29)	2.44	(1.78)	10.66	(9.29)
7	11.42	(10.72)	5.33	(4.93)	14.32	(13.30)
8	8.99		4.45		13.07	
9	7.61		3.82		13.92	

	$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-4}^{2+} + C_4$	$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-4}^+ + C_4^+$	$C_n^{2+} \rightarrow C_{n-4} + C_4^{2+}$
8	11.97	5.10	11.97
9	10.09	4.78	11.27

Tableau 1.14 : Energie de dissociation (en eV) de C_n^{++} pour différentes voies de fragmentation. Calculs B3LYP (CCSD(T)). L'agrégat père et les agrégats fils sont tous pris dans leurs états les plus stables. Réf. : Diaz-Tendero S. *et al.*, 2002. Les voies de plus faible énergie sont indiquées en gras.

Les premières remarques qu'on peut tirer du tableau 1.14 sont les suivantes :

- Les voies de fragmentation à la suite desquelles les charges du cluster parent se trouvent distribuées entre les deux fragments fils sont énergiquement plus favorables. Elles correspondent au coût énergétique le plus bas. Plus précisément ce sont les voies $C_n^{2+} \rightarrow C_{n-1}^+ + C^+$ qui sont, dans le cadre thermodynamique, les plus favorables. Sauf pour le C_6^{2+} dont la voie de fragmentation $C_6^{2+} \rightarrow C_{n-3}^+ + C_3^+$ correspond à l'énergie de fragmentation la plus faible.
- les voies où la charge du cluster initial se localise sur le fragment fils de plus petite taille sont les plus gourmandes en énergie. Ceci correspond au coût élevé du 2^{ème} PI.
- Les énergies des voies de fragmentation $C_n^{2+} \rightarrow C_{n-k}^+ + C_k^+$ et $C_n^{2+} \rightarrow C_{n-k} + C_k^{++}$ augmentent en fonction de la taille n de l'agrégat père, et ceci jusqu'à n=7. Contrairement à $C_n^{2+} \rightarrow C_{n-k}^{++} + C_k$ dont l'énergie diminue ou reste pratiquement constante.

Hogreve H. a publié des diagrammes intéressants (Hogreve H. and Jalbout A.F., 2003 ; Hogreve H., 2000) que je reporte ci-dessous de manière schématique (pour les valeurs cf. les articles).

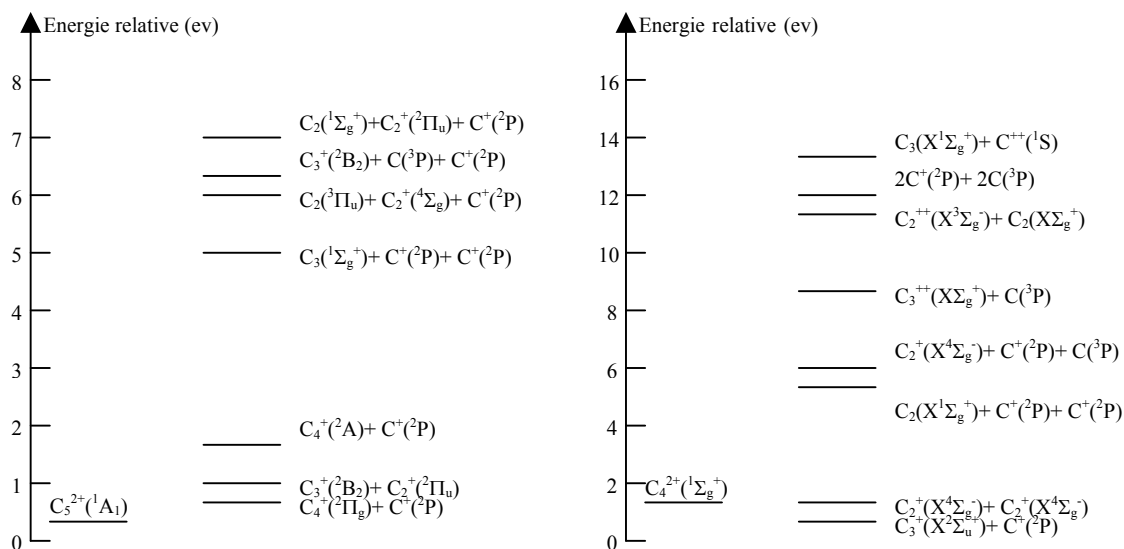


Figure 1.5 : Diagramme des énergies relatives de certaines voies de fragmentation de C_5^{2+} et C_4^{2+} . réf. : Hogreve H. and Jalbout A.F., 2003 ; Hogreve H., 2000.

Des données expérimentales sur les voies de fragmentation des C_n^{++} ($n \leq 10$) n'existent pas, à ma connaissance, à part des données anciennes et incomplètes de notre groupe pour $n \leq 5$ (Chabot M. *et al.*, 1997 ; Fossé R., 2000) et des données, aussi, partielles (voies majoritaires) obtenues à partir de la fragmentation de C_{60} multichargés (Chen L., Martin S. *et al.*, 2002).

Il faut noter que pour ces espèces multi-chargées, il existe des barrières dans la surface de potentiel qu'il faut surmonter pour fragmenter. Surmonter ces « montagnes » nécessite du temps et de l'énergie. Donc, dans l'interprétation des résultats expérimentaux des rapports de branchement on ne devrait pas se contenter des stabilités thermodynamiques relatives et oublier le facteur barrière coulombienne qui a probablement son mot à dire. Il y a très peu de données sur ces barrières de dissociation. Des estimations de hauteurs barrières sont calculées par Hogreve : $C_2^{++}(^1\Sigma_g^+) HB=1.49eV$, $C_3^{++}(^1\Sigma_g^+) HB \sim 4eV$ (Hogreve H., 1995 ; Hogreve H., 1996), $C_4^{++}(^1\Sigma_g^+) HB \geq 0.5eV$ (Hogreve H., 2000).

1.4.3 Fragmentation de C_n^- (n=2-10)

Quelques données, absolument non exhaustives, sont présentées ici. Dans le tableau 1.15, ci-contre, un calcul CCSD(T) d'énergie de certaines voies de fragmentation de C_n^- est présenté.

n	$C_n^- \rightarrow C_{n-1}^- + C$	$C_n^- \rightarrow C_{n-2}^- + C_2$	$C_n^- \rightarrow C_{n-3}^- + C_3$
2	7.47		
3	5.72	7.60	
4	6.23	6.35	7.00
5	5.73	6.36	5.26
6	6.00	6.14	5.54
7	5.60	6.00	4.92
8	5.92	5.92	5.10
9	5.53	5.85	4.64
10	5.88	5.82	4.92

Tableau 1.15 : Calcul CCSD(T) de l'énergie (en eV) pour certaines voies de fragmentation de C_n^- (n=2-10).
 Réf. : Watts J.D. and Bartlett R.J., 1992. Les données en gras correspondent au voies de plus faibles énergies.

Des calculs B3LYP pour C_n^- (n=2-4) sont publiés par Fura A. (Fura A. *et al.*, 2002), ainsi que, des calculs CCSD(T). Ces derniers sont en accord satisfaisant avec les résultats CCSD(T) du tableau 1.15. Encore une fois, la libération d'un C_3 neutre paraît comme étant la voie de fragmentation la plus favorable, sauf pour n=4 où c'est la voie $C_4^- \rightarrow C_3^- + C$ qui est thermodynamiquement privilégiée.

1.5 Conclusion

J'ai commencé dans ce chapitre par faire une présentation succincte des différents types d'agrégats. Puis un rappel sur les théories et les techniques d'étude des systèmes à N corps, fut présenté. On dispose, ainsi, de plusieurs outils théoriques pour étudier les structures des agrégats. Avec, bien sûr, des efficacités, des difficultés relatives et des coûts différents. D'où, l'utilisation d'une méthode et non pas une autre, pour un problème donné, nécessite un compromis entre la précision requise et le coût des calculs. La suite du chapitre a été consacrée à la présentation des données de structure géométrique, des caractéristiques électroniques, énergétiques et de stabilités des petits agrégats de carbone neutres et chargés. Une bibliographie détaillée a été réalisée pour ce but.

En conclusion à ce chapitre, un ensemble de remarques peuvent être mises en relief. Si les agrégats neutres de carbone sont relativement bien étudiés, aussi bien au niveau théorique qu'expérimental, ce n'est vraiment pas le cas pour les clusters chargés. Plus ces derniers sont chargés moins ils sont étudiés. Ces agrégats atomiques sont, surtout, beaucoup moins étudiés au niveau expérimental. D'où l'intérêt d'un travail empirique sur ces espèces « exotiques ». C'est dans ce contexte, ou dans cette visée, que se situe mon travail de thèse.

Bibliographie du chapitre 1

- Astala R. *et al.* *Properties of small carbon clusters inside the C₆₀ fullerene.* Phys. Rev. B **65**, p.245423 (2002).
- Bach S. B. H. and Eyler J. R. *Determination of carbon cluster ionization potentials via charge transfer reactions.* J. Chem. Phys. **92(1)**, p. 358-363 (1990).
- Blanksby S. J. *et al.* *Conversion of linear to rhombic C₄ in the gas phase : a joint experimental and theoretical study.* J. Am. Chem. Soc. **122**, p. 7105-7133 (2000).
- Campbell E. E. B. *et al.* *The transition from direct to delayed ionisation of C₆₀.* Eur. Phys. J. D **16**, p. 341-348 (2001).
- Chabot M. *et al.* *Fragmentation Patterns of Ionized C₅^{Q+} clusters (Q=1→4).* Physica Scripta. **T73**, p. 282-283 (1997).
- Cheeseman M. A. and Eyler J. R. *Ionization potentials and reactivity of colnage metal clusters.* J. Phys. Chem. **96**, p. 1082-1087 (1992).
- Chen L., Martin S. *et al.* *Ejection of a doubly charged light fragment in asymmetric fission of multiply charged fullerenes.* Europhys. Lett. **58**, p. 375-381 (2002).
- Cizek J., *On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods.* J. Chem. Phys. **45**, p. 4256 (1966).
- Diaz-Tendero Sergio, *Estudio teorico de agregados de carbono :Estabilidad, propiedades y fragmentacion de las especies C_n, C_n⁺ y C_n²⁺ (n=1-8).* Tesina : Phys. : Universidad autonoma de Madrid : 2002, 117 p.
- Diaz-Tendero Sergio, Martin F. , Alcami M. *structure, dissociation energies and harmonic frequencies of small doubly charged carbon clusters C_n²⁺ (n=3-9).* J. Phys. Chem. A **106**, p. 10782-10789 (2002).
- Dua S. and Bowie J. H. *Atom scrambling of linear C₅ in the gas phase : a joint experimental and theoretical study.* J. Phys. Chem. A **106**, p. 1374-1380 (2002).
- Fernandez E. M. *et al.* *Trends in the structure and bonding of nobel metal clusters.* Phys. Rev. B **70**, p. 165403 (2004).

Bibliographie du chapitre 1

- Forney D. *et al.* *Electronic absorption spectra of linear carbon chains in neon matrices.* J. Chem. Phys. **104**, p. 4954-4960 (1996).
- Fossé R. *Excitation et fragmentation de petits agrégats de carbone par impact atomique de haute vitesse.* Thèse : Phys., Université Paris 6, 2000, 204 p.
- Frenzel U. *et al.* *Black-body radiation of free niobium clusters heated by oxidation.* Chem. Phys. Lett. **240**, p. 109-113 (1995).
- Fromherz R. *et al.* *Isomer-Resolved Ion Spectroscopy.* Phys. Rev. Lett. **89** (5), p. 83001 (2002).
- Fura A. *et al.* *Small carbon clusters (C_n^0 , C_n^+ , C_n^-) from acyclic and cyclic precursors. Neutralisation-reionisation and theory.* Int. J. of Mass Spectrometry **217**, p. 81-96 (2002).
- Ganteför G. *et al.* *Energy dissipation in small clusters : direct photoemission, dissociation, and thermionic emission.* Phys. Rev. Lett. **77** (22), p. 4524-4527 (1996).
- Geusic M.E., Jarrold M.F. *et al.* *Photofragmentation of mass resolved carbon cluster ions.* Z Phys. D Atom, Molecules and Clusters **3**, p. 309-317 (1986).
- Geusic M.E. *et al.* *Photofragmentation of mass-resolved carbon cluster ions : observation of a magic neutral fragment.* J. Chem. Phys. **84** (4), p. 2421-2422 (1986).
- Giuffreda M. G. *et al.* *Structure, Rotational, Vibrational and Electronic Properties of Ionized Carbon clusters C_n^+ ($n=4-19$).* J. Chem. Phys. A **103**, p. 5137-5151 (1999).
- Gotts N. G., Helden G. V. and Bowers M. T. *Carbon cluster anions : structure and growth from C_5^- to C_{62}^- .* Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes **149/150**, p. 217-229 (1995).
- Grutter M. *et al.* *Electronic absorption spectra of linear C_6 , C_8 and cyclic C_{10} , C_{12} in neon matrices.* J. Chem. Phys. **111**, p. 7397-7401 (1999).
- Gspann J. and Vollmar H. *In rarefied gaz dynamics*, 8th Symposium, edited by K. Karamcheti (Academic Press, New York, 1974), p. 261.
- Gspann J. and Vollmar H. *In rarefied gaz dynamics*, 11th Symposium, edited by R. Campargue (CEA, Paris, 1979), Vol. II, p. 1193.
- Hansen K. *et al.* *Thermal electron emission from the hot electronic subsystem of vibrationally cold C_{60} .* J. Chem. Phys. **119** (5), p. 2513-2522 (2003).
- Hanrath M. *et al.* *Theoretical studies on the electronic spectrum of linear C_6 .* Chem. Phys. **249**, p. 121-128 (1999).

Bibliographie du chapitre 1

- Haubrich J. *et al.* *The electronic spectrum of linear and cyclic C_6^+ . A theoretical study.* Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, p. 2891-2896 (2002).
- Heath J. R. and Saykally R. J. *The structure of the C_4 cluster radical.* J. Chem. Phys. **94** (4), p. 3271-3273 (1991).
- Heath J. R. and Saykally R. J. *The C_9 cluster : structure and infrared frequencies.* J. Chem. Phys. **93** (11), p. 8392-8394 (1990).
- Heath J. R. *et al.* *The ν_5 band of C_7 .* Chem. Phys. Lett. **182**, p. 17-20 (1991).
- Heath J. R. *et al.* *Diode-Laser Absorption Spectroscopy of Supersonic Carbon Cluster Beam : The ν_3 of C_5 .* Science **244**, p. 564-566 (1989).
- Hograeve H. and Jalbout A. F. *The carbon pentamer dication C_5^{2+} : toward thermochemical stability.* J. Chem. Phys. **119** (17), p. 8849-8853 (2003).
- Hograeve H. *Stability properties of C_4^{2+} .* J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **532**, p. 81-86 (2000).
- Hograeve H. *Theoretical study of the low-lying electronic spectrum of C_2^{2+} .* Chem. Phys. **202**, p. 36-80 (1996).
- Hograeve H. *Ab initio study of the dication carbon trimer C_3^{2+} .* J. Chem. Phys. **102** (8), p. 3281-3291 (1995).
- Hohenberg P. and kohn W. *Inhomogeneous electron Gas.* Phys. Rev. **136**, p. 864-871 (1964).
- Huber K. P, Herzberg G., *Constants of Diatomic Molecules.* Van Nostrand Reinhold : New York (1979).
- Hutter J. *et al.* *Structures and vibrational frequencies of the carbon molecules C_2 - C_{18} calculated by Density Functional Theory.* J. Am. Chem. Soc. **116**, p. 750-756 (1994).
- Jalbout A. F., Fernandez S. and Chen H., *High level ab initio approximation of the atomization energies of C_n ($n=2-6$) neutral carbon clusters.* J. Molecular structure (Theochem) **583**, p. 143-147 (2002).
- Joyes Pierre, *Les agrégats inorganiques élémentaires.* Paris, Les éditions de physique, 1990.
- Kasuya A. and Nishina Y. *Transient chemical forms of molecular ions emitted from a graphite surface by N_2 laser excitation.* Phys. Rev. B **28**, p. 6571-6574 (1983).

- Kappes M. M. *et al.* *On the manifestation of electronic structure effects in metal clusters.* J. Chem. Phys. **84**, p. 1863 (1986).
- Kemper P. R. and Bowers M. T. *Electronic-state chromatography : application to first-row transition-metal ions.* J. Phys. Chem. **95**, p. 5134-5146 (1991).
- Kohn W. and Sham L. J. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* Phys. Rev. **140**, p. 1133-1138 (1965).
- Kohno M. *et al.* *Ultraviolet photoelectron spectroscopy on the linear conformer of negatively charged carbon clusters C_n^- ($10 \leq n \leq 16$).* Chem. Phys. Lett. **282**, p.330-334 (1998).
- Lépine F. *et al.* *Computed electron affinity of carbon clusters C_n up to $n=20$ and fragmentation energy of anions.* J. Chem. Phys. A **106**, p. 7177-7183 (2002).
- Lépine F. *Imagerie des photoélectrons, sonde de dynamique : des atomes...aux agrégats.* Thèse : Phys., Université Lyon 1, 2003, 219 p.
- Lifshitz C. *et al.* *Properties of carbon cluster ions, C_n^+ , formed by dissociative ionization.* Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes, **93**, p. 149-163 (1989).
- Lifshitz C. *et al.* *C_{10}^+ and C_7^+ carbon cluster ions from overcrowded octachloropentafulvalene and octachloronaphthalene.* Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes, **82**, p. 193-204 (1988).
- Majumder C. and Kulshreshtha S. K., *Isomeric structures and electronic properties of A_4B_4 ($A, B=Na, Mg, Al, \text{ and } Si$) binary clusters.* Phys. Rev. B **69**, p. 075419 (2004).
- Martin J. M. L. and Taylor P. R., J. Phys. Chem. **98**, 6105 (1994).
- Martin J. M. L. and Taylor P. R. *Structure and vibrations of small carbon clusters from coupled-cluster calculations.* J. Chem. Phys. **100**, p. 6047-6056 (1996).
- Martin J. M. L. and Taylor P. R. *Accurate ab initio total atomization energies of the C_n clusters ($n=2-10$).* J. Chem. Phys. **102** (20), p. 8270-8273 (1995).
- Martin J. M. L. *et al.* *Structure and relative energetics of C_{2n+1} ($n=2-7$) carbon clusters using coupled cluster and hybrid density functional methods.* Chem. Phys. Lett. **252**, p. 9-18 (1996).
- Martin J. M. L. *et al.* *Structure and vibrational spectra of carbon clusters C_n ($n=2-10, 12, 14, 16, 18$) using density functional theory including exact exchange contributions.* Chem. Phys. Lett. **242**, p. 570-579 (1995).

Bibliographie du chapitre 1

- Martinet G. *et al.*, *Fragmentation of highly excited small neutral carbon clusters*. Phys. Rev. Lett. **93** (6), p.063401 (2004).
- Martinet G., *fragmentation d'agrégats de carbone neutres formés par collision atomique à haute vitesse*. Thèse : Phys., Université Paris-sud, 2004, 163 p.
- Mezdari F. *et al.* *Ionization cross sections of small cationic carbon clusters in high energy collision with helium atoms and stability of multiply charged species*. Phys. Rev. A, à paraître (2005).
- Minemoto S. *et al.* *Direct observation of the dynamics of electronic excitation in molecules and small clusters*. Phys. Rev. Lett. **84** (16), p. 3554-3557 (2000).
- Moeller C. and Plesset M. S., Phys. Rev. **46**, p.618 (1934).
- Montgomery J. A., Ochterski J. W. and Petersson G. A. *A complete basis set model chemistry. IV. An improved atomic pair natural orbital method*. J. Chem. Phys. **101** (7), p. 5900-5909 (1994).
- Mühlhäuser M. *et al.* *MRD-CI study of the electronic spectrum of linear C₉*. Chem. Phys. Lett. **336**, p.171-176 (2001).
- Mühlhäuser M. *et al.* *The electronic spectrum of linear and rhombic C₄*. Chem. Phys. Lett. **324**, p. 195-200 (2000).
- Nyden M. R. and Petersson G. A. *Complete basis set correlation energies. I. The asymptotic convergence of pair natural orbital expansions*. J. Chem. Phys. **75** (4), p. 1843-1862 (1981).
- Ohno M. *et al.* *Theoretical study of the valence ionization energies and electron affinities of linear C_{2n+1} (n=1-6) clusters*. J. Chem. Phys. **106**, p. 3258-3269 (1997).
- Pople John A. *Nobel lecture : Quantum chemical models*. Rev. Mod. Phys. **22** (5), p.1267-1274 (1999).
- Pople J.A. and Nesbet R.K. *self consistent orbitals for radicals*. J. Chem. Phys. **22**, p.571 (1954).
- Porezag D. *et al.* *Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : application to carbon*. Phys. Rev. B **51** (19), p. 12947-12957 (1995).
- Radi P.P. *et al.* *A new method for studying carbon clusters in the gas phase : observation of size specific neutral fragment loss from metastable reactions of mass selected C_n⁺, n ≤ 60*. J. Chem. Phys. **88** (4), p. 2809-2814 (1988).

Bibliographie du chapitre 1

- Radi P. P. *et al.* *Structure, Reactivity, and Energetics of covalently bound carbon cluster ion C_5^+ to C_{11}^+ experiment and theory.* J. Phys. Chem. **93**, p. 6187-6197 (1989).
- Raghavachari K. *et al.* *A fifth-order perturbation comparison of electronic correlation theories.* Chem. Phys. Lett. **157**, p.479-483 (1989).
- Raghavachari K. and Binkley J. S. *Structure stability and fragmentation of small carbon clusters.* J. Chem. Phys. **87(4)**, p. 2191-2197 (1987).
- Raghavachari K. *et al.* *Contribution of triple substitutions of the electron correlation energy in fourth order perturbation theory.* J. Chem. Phys. **72(7)**, p. 4244-4245 (1980).
- Raghavachari K. and Pople J. A., Int. J. Quantum Chem. **14**, p. 91 (1978).
- Ramanathan R., Zimmerman J. A. and Eyley J. R. *Ionization potentials of small carbon clusters.* J. Chem. Phys. **98**, p. 7838-7845 (1993).
- Rentenier Arnaud, *Fragmentation de la molécule C_{60} par impact d'ions légers étudiée en multicorrélation . Sections efficaces, spectroscopie d'électrons.* Th. D : Phys. : Toulouse III : 2004, 241 p.
- Rienstra-Kiracof J. C. *et al.* *Atomic and Molecular Electron Affinities : Photoelectron Experiments and Theoretical computations.* Chem. Rev. **102**, p. 231-282 (2002).
- Rohlffing E. A., Cox D. M. and Kaldor A. *Production and characterization of supersonic carbon clusters beams.* J. Chem. Phys. **81 (7)**, p. 3322-3330 (1984).
- Roothaan C.C.J. *New developments in molecular orbital theory.* Rev. Mod. Phys. **23**, p. 69-89, (1951).
- Sanchez G. *et al.* *Theoretical study of the structure, harmonic frequencies and stability of triply charged carbon cluster C_n^{3+} (n=3-9).* Europhysics conference abstracts **28F part II**, p. 7-38 (2004).
- Schmatz S. and Botschwina P. *Coupled cluster calculations for linear C_8^- and C_8 .* Chem. Phys. Lett. **245**, p. 136-142 (1995).
- Schmatz S. and Botschwina P. *A Theoretical investigation of electronic states of C_6^- and the ground state of linear C_6 .* Chem. Phys. Lett. **235**, p. 5-12 (1995).
- Schmatz S. and Botschwina P. *Large-scale coupled cluster calculations for linear carbon anions C_3^- , C_4^- , C_7^- , C_{10}^- .* Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes **149/150**, p. 621-629 (1995).

- Schmuttenmaer C.A. *et al.* Tunable far-IR laser spectroscopy of jet-cooled carbon clusters : the ν_2 bending vibration of C_3 . *Science* **249**, p.897-900 (1990).
- Schnell M. *et al.* Ab initio CCSD(T) and MRD-CI study of excited states and the electronic spectrum of linear C_5^+ . *Chem. Phys. Lett.* **340**, p. 559-564 (2001).
- Sowa Resat M. *et al.* N-O versus N-N bond activation in reaction of N_2O with carbon cluster ions : Experimental and ab initio studies of the effects of geometric and electronic structure. *J. Chem. Phys.* **100**, p. 8784-8794 (1994).
- Sowa M. B. *et al.* Dissociation energies for carbon cluster ions C_{2-15}^+ : a system where photodissociation is misleading. *J. Chem. Phys.* **95**, p. 4719 (1991).
- Von Helden G. *et al.* Structure of carbon cluster ion from 3 to 60 atoms : linears to rings to fullerenes. *J. Chem. Phys.* **95 (5)**, p. 3835-3837 (1991).
- Von Helden G. *et al.* Structure and energies of small carbon clusters : what experiment and theory have to say about C_8^+ , C_9^+ , C_{10}^+ . *Int. J. Of Mass spectrometry and ion Processes* **138**, p. 33-47 (1994).
- Von Helden G. *et al.* Carbon cluster cations with up to 84 atoms : structure, formation mechanism and reactivity. *J. Phys. Chem.* **97**, p. 8182-8192 (1993).
- Von Helden G. *et al.* C_7^+ is cyclic : experimental evidence. *Chem. Phys. Lett.* **212**, p. 241-246 (1993).
- Van Orden A. and Saykally R.J., *Chem. Rev.* **98**, p. 2313-2357, (1998).
- Watts J. D. *et al.* Linear and cyclic isomers of C_4 a theoretical study with coupled-cluster methods and large basis sets. *J. Chem. Phys.* **97 (11)**, p. 8372-8381(1992).
- Watts J. D. and Bartlett R. J., A theoretical study of linear carbon cluster monoanions, C_n^- and dianions C_n^{2-} ($n=2-10$). *J. Chem. Phys.* **97 (5)**, p. 3445-3457 (1992).
- Watts J. D. and Bartlett R. J. Coupled-cluster calculations on C_2 molecule and the and the C_2^+ and C_2^- molecular ions. *J. Chem. Phys.* **96 (8)**, p. 6073-6084 (1992).
- Weltner W. and Van Zee R.J. Carbon molecules, ion and clusters. *Chem. Rev.* **89**, p. 1713-1747 (1989).
- Wohrer K. *et al.* Dissociative and non-dissociative electron capture in medium-velocity cluster-atom collisions ; evidence of contribution due to multi-electron processes. *J. Phys. B* **32**, p. 4469-4481 (2000).

Bibliographie du chapitre 1

- Wohrer K. *et al.* *Swift cluster-atom collisions : a progress report.* Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B **146**, p. 29-38 (1998).
- Yabana K. and Bertsch G. F. *Optical response of small carbon clusters.* Z. Phys D **42**, p. 219-225 (1997).
- Yalovega G. *et al.* *Geometric structure of (NaCl)₄ clusters studied with XANES at the chlorine L-edge and at the sodium K-edge.* Chem. Phys. Lett. **356**, p. 23-28 (2002).
- Yalovega G. *et al.* *Local geometry and electronic structure of free NaCl clusters.* Phys. of solid state **42 (10)**, p. 1942-1945 (2000).
- Yang sheng *et al.* *Isomer abundance of small carbon clusters formed in buffer He gas.* J. Chem. Phys. **121 (5)**, p. 2013-2015 (2004).
- Yang Shihe *et al.* *UPS of 2-30-atom carbon clusters :chains and rings.* Chem. Phys. Lett. **144**, p. 431-436 (1988).

Chapitre 2 : Principe et infrastructure du dispositif expérimental

L'étude expérimentale des nano-systèmes ou systèmes microscopiques passe par l'excitation de ces derniers. Ces espèces réagissent, vis-à-vis d'une excitation extérieure donnée, par divers comportements. L'étude des mécanismes réactionnels de ces systèmes représente une réelle source d'information sur les propriétés structurales et dynamiques de ces derniers. Un ensemble de techniques de génération (production), de sondage (investigations et inspection des propriétés) et de détection des agrégats ont été développées et améliorées ces dernières décennies. La génération, le sondage et la détection représentent les trois étapes clés ou stades par lesquelles passe la prospection des clusters atomiques ou moléculaires (Johnston R.L., 2002). L'essor technologique connu par les accélérateurs de particules ainsi que les techniques des faisceaux (de Heer Walt A., 1993) ont aidé les chercheurs à approfondir les études expérimentales des agrégats métalliques, covalents et autres, ce qui leur a permis, surtout, de sonder les agrégats libres et de ne pas être contraint à les adsorber sur des surfaces ou les inclure en matrices. Pour une bonne part, l'essor de la physique des agrégats est dû aux remarquables progrès accomplis dans les techniques de l'accélération des particules chargées.

Le présent chapitre est organisé comme suit. Le premier paragraphe est dédié à une présentation panoramique succincte des techniques expérimentales d'étude des agrégats. Dans la deuxième partie je présente l'infrastructure de notre dispositif expérimental. Dans ce chapitre je ne rentrerai pas dans les détails de notre technique de dépouillement et de traitement de données, le chapitre suivant sera consacré à cet effet.

2.1 Panorama de techniques expérimentales d'étude des agrégats

L'étude expérimentale des agrégats se divise en trois grandes étapes. La première est la génération ou la production d'agrégats. Cette production se fait au sein d'une cellule appelée source. Un certain nombre de types de sources existent (cf. ci-dessous). La deuxième étape est le sondage. Ce stade est caractérisé par l'excitation des clusters. Différentes techniques d'excitation sont utilisées (cf. §2.1.2 ci-dessous). La troisième et la dernière étape c'est la relaxation. Dans ce qui suit ces trois étapes sont revues plus en détail, en se restreignant au cas de la fragmentation pour la relaxation. (cf. §2.1.3)

2.1.1 Sources d'agrégats

Dans la plupart des sources d'agrégats les processus de génération de ces derniers sont : la vaporisation, la nucléation, l'expansion et la coalescence. La vaporisation est la production d'atomes ou de molécules à l'états gazeux, c'est à dire libres. La nucléation est la condensation d'atomes ou de molécules pour former l'agrégat : $A + A \rightarrow A_2$. L'expansion est l'addition d'atomes ou de molécules à un agrégat initial pour former un autre de taille plus grande : $A_N + A \rightarrow A_{N+1}$. Quant à la coalescence c'est le mariage ou l'assemblage de petits agrégats pour en faire un autre plus gros $A_N + A_M \rightarrow A_{N+M}$. Ci-dessous je rapporte les différentes sources d'agrégats les plus connues en citant certaines de leurs caractéristiques.

- Source à détente adiabatique : Une enceinte est traversée par le flux d'un gaz inerte (gaz transporteur) à une pression de quelques atmosphères. Ce flux de gaz est mis au contact d'une vapeur de l'élément dont on cherche à avoir la nucléation. La pression de vapeur de l'élément est de 10-100 mbar $\approx 10^3$ - 10^4 Pa (Johnston Roy L., 2002 ; de Heer W.A., 1993 ; Hagen O.F., 1991 ; Larsen R.A., 1974). Le tout est injecté, à travers une petite cavité, dans une enceinte où règne un vide poussé produisant un jet supersonique. Ainsi, le gaz subit une détente adiabatique induisant le refroidissement de l'ensemble {élément + gaz porteur}. La vapeur sursaturée de l'élément se condense sous forme de clusters.
- Source à condensation gazeuse : l'élément dont on cherche à faire des agrégats est vaporisé par effet thermique ou par pulvérisation puis refroidi au contact d'un flux de gaz inerte (transporteur) froid ou par passage à travers une cellule refroidie. La vapeur se

trouvant en phase de sursaturation se condense pour donner, ainsi, des agrégats de différentes tailles.

- Source à vaporisation laser : Introduite par Smalley et collaborateurs au début des années quatre vingt. Contrairement aux deux précédentes sources, la source à vaporisation laser est pulsée, ce qui est un avantage pour la phase de détection et de stockage de données. Le deuxième avantage de cette source par rapport aux deux précédentes est qu'elle permet d'avoir, en plus des agrégats métalliques, des clusters d'autres types, comme les agrégats de carbone, de silicium et autres. Les agrégats produits sont caractérisés par une taille petite ou moyenne (quelques centaines d'atomes). La phase de vaporisation est réalisée par ablation laser d'un barreau de l'élément à condenser. Les lasers utilisés sont intenses et pulsés. Les agrégats obtenus sont neutres, positivement ou négativement chargés. Un jet pulsé d'hélium est utilisé pour la phase de condensation. Dans certaines sources le pulse laser est remplacé par une décharge électrique intense. Ces sources sont reconnues sous l'acronyme anglais PACIS (*Pulsed-Arc Cluster Ion Source*).
- Source à pulvérisation (*sputtering source*) : Dans ce type de sources les agrégats sont obtenus par bombardement d'une cible solide (formée de l'élément qu'on cherche à avoir sous forme d'agrégats) par un faisceau d'ions de quelques keV d'énergie cinétique. Les faisceaux les plus utilisés et les plus fiables sont le Xe, le Kr ou le Cs. Les agrégats, ainsi produits, sont neutres, positivement ou négativement chargés (Qayyum A. *et al.*, 1999). Le taux de production des agrégats décroît exponentiellement en fonction de la taille. Les agrégats sont produits chauds, c'est à dire dans des états vibrationnels excités. L'intensité des différents pics du spectre de masses reflète la stabilité thermodynamique des espèces. Il faut remarquer, aussi, qu'il n'y a pas de phase de condensation dans ce genre de sources. La source d'agrégats utilisée dans notre équipe est une source de ce dernier type.

2.1.2 Les méthodes expérimentales de sondage (excitation) des agrégats

Il existe différentes méthodes d'observation des agrégats. Des méthodes appliquées aux agrégats de carbone sont données dans les articles suivants : (Van orden A. and Saykally R.J., 1998 ; Lifshitz Chava, 2000 ; Fromherzn R. *et al.*, 2002). Je présente, dans le présent paragraphe, les techniques expérimentales les plus utilisées :

- Spectroscopie laser : La spectroscopie UV-visible est utilisée pour l'étude de la structure électronique des agrégats. Au moyen d'un laser à fréquence variable le spectre d'absorption est mesuré ainsi que le potentiel d'ionisation. Les lasers infrarouges sont utilisés pour les mesures de fréquences de vibration. L'absorption de photons peut induire l'éjection d'un électron (on parle de photoionisation) et/ou la dissociation de l'agrégat (c'est la photofragmentation)
- Chromatographie ionique ou mobilité ionique : La chromatographie ionique (IC) est utilisée pour la détermination de la forme géométrique des agrégats. Les clusters ioniques sont introduits dans une cellule remplie d'un gaz inerte (généralement c'est l'Hélium) à pression et température contrôlées et où règne un faible champ électrique (quelques V/cm). La mobilité des espèces ou leurs temps de passage à travers la cellule dépend du nombre de collisions avec le gaz. Ce nombre de collisions est la signature des différentes formes géométriques des agrégats (Kemper P. R. and Bowers M. T., 1991 ; Von Helden G. *et al.*, 1993). Cette technique n'est pas applicable aux agrégats neutres et elle est peu précise pour les agrégats de petites tailles.
- Collisions : la collision est l'un des moyens les plus utilisés pour exciter les agrégats. Cela peut être une collision avec une molécule, un atome ou encore avec une particule plus légère comme les protons, électrons etc. ...
- Réactivité chimique : La réaction chimique des agrégats avec divers réactifs permet de mettre en relief la relation entre la réactivité du cluster, d'une part, et sa forme géométrique ou sa configuration électronique, d'autre part. En effet le taux de réactivité et la nature des produits dépendent de la géométrie et la structure électronique des espèces en réaction (Sowa Resat *et al.*, 1994).

2.1.3 Les techniques expérimentales d'étude de la fragmentation des agrégats

Comme indiqué précédemment, la relaxation de l'agrégat excité peut avoir lieu par émission photonique, électronique ou par fragmentation. Je me bornerai à faire une revue des techniques utilisées en fragmentation, afin de mettre en relief les spécificités de notre dispositif. Le cas de la fragmentation nucléaire sera aussi rapidement évoqué.

Lors de la fragmentation d'un agrégat, un ou plusieurs fragments neutres et/ou chargés sont émis. Idéalement, on souhaite détecter tous les fragments et les identifier au regard de leur masse, charge, vitesse de dissociation,... L'objectif est bien sûr d'autant plus difficile que le nombre de fragments est élevé. Dans la suite je distinguerai les techniques utilisées pour le cas de la fragmentation à deux corps (évaporation, fission binaire), de celles utilisées pour la fragmentation à trois corps ou plus (multi-fragmentation).

Le cas de la fragmentation à deux corps est simple puisque la détection et l'identification d'une seule particule est nécessaire. Dans le cas où la particule est chargée, les deux techniques les plus courantes sont la mesure du temps de vol de la particule après passage par une zone d'accélération (ou décélération) et l'utilisation d'un champ magnétique et/ou électrique. Avec ces deux techniques, l'identification de la particule est faite suivant le rapport charge sur masse (q/m). Lorsque l'agrégat parent est assez rapide (énergie typiquement supérieure au keV) le fragment neutre (émis ou restant) peut être détecté par mesure de temps de vol mais sa masse n'est pas identifiée. De nombreuses expériences de dissociation métastable et fission d'agrégats ont été effectuées par la technique des champs croisés B,E (Matt S. *et al*, 2002 et références incluses) et par spectrométrie de temps de vol (Bréchnac C. *et al*, 2001 ; Heinebrodt M. *et al*, 1999 ; Antoine R *et al*, 1996 ; ...).

Le cas de la fragmentation à trois corps (ou plus) nécessite de développer la technique de (multi) coïncidence entre particules. Dans le cas où l'agrégat (ou la molécule) est initialement au repos les fragments neutres, ayant quelques eV d'énergie de dissociation, ne peuvent être détectés et seuls les fragments chargés, ré-accélérés dans un champ électrique, le sont. Pour les coïncidences entre fragments chargés, d'énormes progrès ont été réalisés ces dernières années. Par exemple l'équipe de S.Martin à Lyon a développé, pour l'étude de la fragmentation des C_{60} multichargés (Martin S. *et al*, 2002), un détecteur à galette de

microcanaux équipé d'une anode à 61 pixels permettant, en principe, de détecter 64×16 fragments par événement. La plupart du temps, sur ce dispositif « standard » (champ d'extraction, galette de microcanaux), les positions des fragments chargés sont mesurées en coïncidence ce qui permet d'extraire, dans certains cas avec une remarquable résolution, les énergies de dissociation des fragments (Tarisien M. *et al*, 2000). En fait la limitation de ce dispositif réside dans l'efficacité réduite des galettes (~ 0.5 par fragment) et le fait que l'identification des fragments chargés par mesure du temps de vol ne fournit que le rapport (q/m).

L'utilisation d'agrégats initialement accélérés permet de résoudre le problème de la détection des fragments neutres, mais pas forcément de leur identification. En effet, si les agrégats ont moins de 1 u.a de vitesse (typiquement) il n'existe pas de détecteur permettant de déterminer la masse du fragment neutre (la mesure du temps de vol du neutre sur la galette microcanaux fournit sa vitesse). La masse du fragment neutre peut cependant dans certains cas être déduite (cas des petits agrégats) ce qui a permis de jolies études de fragmentation sur les petits systèmes (Barat M. *et al*, 2000). Lorsque les agrégats ont des vitesses supérieures à ~ 1 u.a, l'utilisation de détecteurs semiconducteurs, d'efficacité 100%, devient possible. Le fait d'avoir des vitesses de dissociation très inférieures à la vitesse de l'agrégat incident permet d'extraire sa masse à partir de la mesure de l'énergie cinétique du fragment fournie par le détecteur. En plaçant ces détecteurs en bout de trajectoire d'un système dispersif en (q/m) (champ magnétique dans l'équipe de Farizon et al (Gobet F. *et al*, 2001), champ électrique dans nos expériences), on arrive alors à dissocier –identifier de manière séparée- la charge et la masse du fragment. Néanmoins une difficulté demeure dans le cas où plusieurs fragments tombent, à l'intérieur de la μsec , sur un même détecteur et c'est l'empilement de la masse (masse totale) qui est détectée. Cet effet d'empilement peut être grandement réduit, dans le cas des tous petits systèmes, grâce à l'utilisation d'une fente (Wohrer K. *et al*, 2000) ou d'une grille (Derkatch A.M. *et al*, 1999 et references incluses) placée devant les détecteurs. La technique d'analyse de forme des signaux de courant développée dans l'équipe d'AGAT (Chabot M. *et al*, 2002) a permis, comme on va le voir, de repousser ces limites.

Depuis de nombreuses années, la détection d'événements à très forte multiplicité (grand nombre de fragments détectés en coïncidence) a prévalu en physique nucléaire. Ceci

s'explique par le fait que les énergies de dissociation des fragments étant du même ordre de grandeur que l'énergie du noyau incident, la fragmentation a lieu dans 4π dans le référentiel du laboratoire, autorisant l'utilisation de très nombreux détecteurs (à l'inverse une miniaturisation est nécessaire pour détecter les fragments des agrégats atomiques qui sont émis dans un angle solide restreint). Malgré cet avantage, certains fragments manquent à l'appel : les neutrons, comme les fragments neutres en physique atomique, ne sont en général pas détectés (Borderie B, 2002). Une autre limitation forte est le fait que la taille du noyau initial (le Zbound) doit être reconstitué (Campi X. *et al*, 2000) à l'inverse du cas atomique où on travaille toujours avec un agrégat de taille connue. Finalement, les interactions entre constituants sont mieux connues, ce qui confère à la fragmentation des agrégats atomiques de nombreux atouts.

2.2 Principe et dispositif expérimentaux de notre expérience

Dans cette partie du chapitre 2, je présente, en premier lieu, les objectifs et le principe de notre expérience (premier paragraphe), ensuite l'infrastructure est évoquée d'une manière succincte et générale (deuxième paragraphe). En deuxième lieu, les différentes parties du dispositif expérimental, y compris l'accélérateur, sont décrites en détail.

Nos expériences se sont déroulées auprès de l'accélérateur de particules Tandem de l'institut de physique nucléaire d'Orsay (CNRS-IN2P3 ; Paris-sud). Notre dispositif expérimental est logé de manière permanente dans le bâtiment de l'accélérateur sur une des lignes faisceau.

2.2.1 Schéma de principe de nos expériences

L'objectif de notre expérience, baptisée AGAT (comme AGREGAT-ATOME), est d'étudier les collisions des agrégats atomiques covalents de carbone C_n^{q+} ($n \leq 10$, $q=0-5$) avec un atome. Cette étude vise à comprendre l'excitation et la fragmentation des agrégats. Pour cela la collision avec un atome d'hélium a été choisie pour exciter les clusters. Durant la collision un ensemble de processus peut avoir lieu, ce sont la capture électronique, l'excitation et l'ionisation simple et multiple.

L'énergie apportée par la collision est suivie, durant la période de relaxation, d'une réaction de l'agrégat. Cette réponse se manifeste par un changement d'état de charge et/ou la fragmentation de ce dernier ou une simple émission de photon. Schématiquement on peut résumer ceci par :

$(C_n^{p+})^* \rightarrow C_n^{p+} + \gamma$: Photoémission. Une expérience pour étudier cette voie de relaxation a été planifiée en juin 2004. Des problèmes techniques nous ont empêché d'aboutir à des résultats. On s'attend à ce que cette voie de relaxation soit très minoritaire. En effet les mesures de Keller (Keller O. *et al.*, 1998) sur des molécules CH_xF_{4-x} excitées par impact électroniques (100eV, $v=2.7ua$) montrent que l'émission photonique est faible (section efficace absolue de $q.q.s \ 10^{-19}/10^{-18} \text{ cm}^2$) et provient presque exclusivement des fragments dissociés et non pas du parent.

$(C_n^{p+})^* \rightarrow C_n^{(p+1)+} + e^-$ relaxation par émission d'électrons (effet thermoïonique). Compte tenu des rapports entre l'énergie d'ionisation et les énergies de dissociation des agrégats de carbone (Cf. chapitre 1), cette voie doit également être faible.

$(C_n^{p+})^* \rightarrow C_{n-m}^{s+} + C_m^{r+}$ (avec $s + r = q$) fragmentation. Notre dispositif expérimental est dédié à cette voie de relaxation majoritaire (sections efficaces $\approx 10^{-16}/10^{-15} \text{ cm}^2$).

L'étude de la modification de l'état de charge de l'agrégat nous renseigne sur la nature du processus électronique ayant lieu durant la collision. Ceci nécessite la connaissance de la charge portée par chaque fragment s'il y a eu fragmentation, ou par l'agrégat lui-même s'il y en a pas eu, après collision. Dans notre expérience, la détection de la masse et de la charge de tous les fragments, y compris les neutres, est réalisée, ce qui permet d'accéder au processus électronique et aux voies de fragmentation associées. Ceci est réalisé grâce à la collision en cinématique inverse $C_n^+ \rightarrow He$ (l'agrégat est le projectile, l'atome d'Hélium constitue la cible) qui autorise, aussi, la détection des fragments neutres. Le fait d'être à haute vitesse permet de couvrir, avec un nombre limité de détecteurs, un angle solide de 4π dans le référentiel du projectile (fragments émis « vers l'avant » dans le référentiel du laboratoire) et d'utiliser des détecteurs semi-conducteurs 100% efficaces.

Le principe de notre expérience est résumé sur la figure 2.1. Un agrégat C_n^+ entre en collision avec un atome d'hélium (en régime de collision unique) à la vitesse de 2.6 ua. (régime de vitesse intermédiaire) $C_n^+ + He \rightarrow (C_n^{Q+})^*$. Un changement d'état de charge et/ou fragmentation peuvent avoir lieu suite au dépôt d'énergie apporté par la collision. Les agrégats ou les fragments sont triés en q/m par un déflecteur électrostatique et dirigés vers les détecteurs correspondant aux différents rapports charge/masse (q/m). La charge libérée dans le détecteur (nombre de paires d'électron-trou créées dans le détecteur) permet de déduire l'énergie cinétique du fragment, donc sa masse puisque la vitesse est connue. Sa charge est donc, aussi, déduite puisque le rapport q/m est connu. En effet dans nos conditions de vitesse, l'énergie déposée dans l'agrégat (qqe eV) reste, toujours, très faible devant son énergie initiale (2MeV/carbone) de telle sorte que la vitesse des fragments est quasiment égale à la vitesse incidente. Comme tous les détecteurs travaillent en coïncidence, la somme des charges q récupérées, dans un événement donné, fournit la charge totale Q portée par l'agrégat juste

après la collision. On en déduit, ainsi, le processus électronique. Un certain nombre de cas de figures se présentent pour un agrégat initial monochargé C_n^+ :

- $Q = 0$: Capture électronique.
- $Q = 1$: Excitation (dans notre expérience on ne mesure que l'excitation dissociative puisque l'excitation non dissociative ne conduit ni à un changement de charge ni de masse).
- $Q = 2,3,4,\dots$: Simple, double, triple... ionisation.

Le comptage du nombre d'événements correspondant à chaque processus nous permet d'obtenir leurs probabilités respectives. La section efficace absolue est déduite à partir de l'épaisseur du jet l'hélium (Wohrer K. *et al.*, 2000 ; cf. chapitre 3). Chacun de ces processus peut être suivi ou non d'une fragmentation. A l'exception de l'excitation électronique, nous mesurons la part dissociative et non dissociative des processus. L'état de fragmentation de chaque masse incidente sur un même détecteur (dans le cas où ce détecteur reçoit plusieurs fragments) déduit à partir de la forme des signaux de courant délivrés par celui-ci (cf. chapitre 3). Les voies de fragmentation de l'agrégat sont donc déduites événement par événement et les rapports de branchement, à l'intérieur d'une charge Q donnée, sont extraits.

On a, ainsi, un multi-détecteur 100% efficace capable d'identifier la nature du processus électronique ayant lieu durant une collision et de résoudre l'ensemble des voies de fragmentation associées.

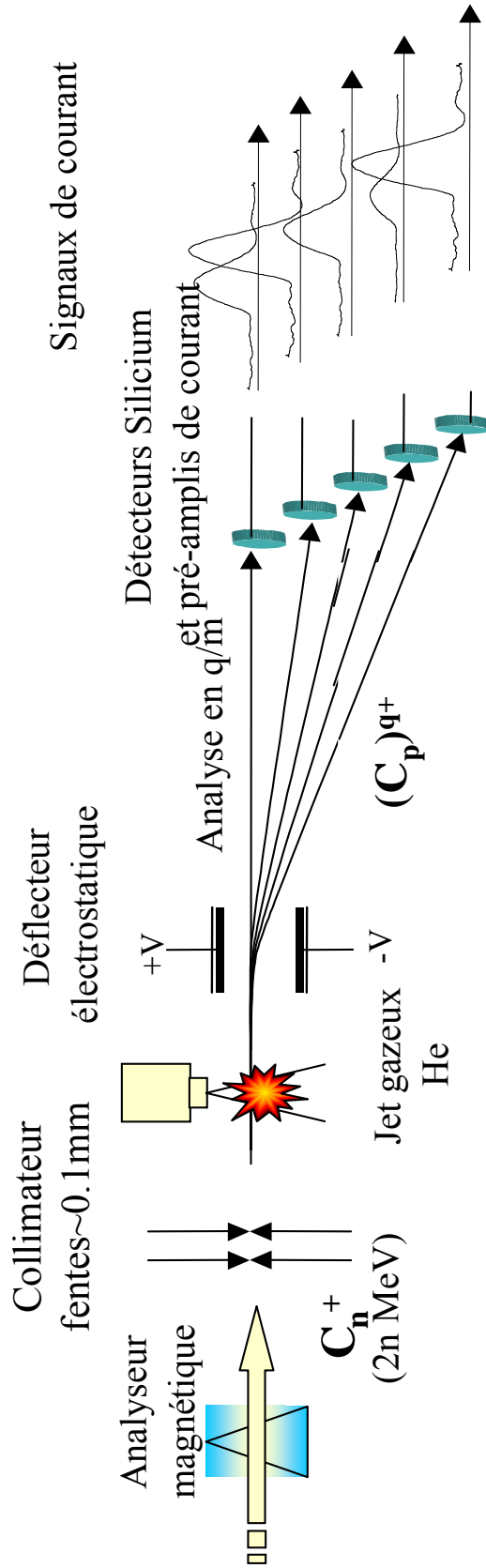


Figure 2.1: Schéma de principe du dispositif expérimental. Multi-détecteur d'angle solide 4π et d'efficacité de détection de 100 % .

2.2.2 Présentation générale du dispositif expérimental

L'appareil expérimental est constitué de trois parties principales : la source d'agrégats, l'accélérateur Tandem et le dispositif AGAT (Figure 2.2). Le dispositif AGAT, lui aussi, est formé de trois parties : la chambre de collision, l'analyseur électrostatique et la chambre de détection et toute l'électronique qu'il y a derrière.

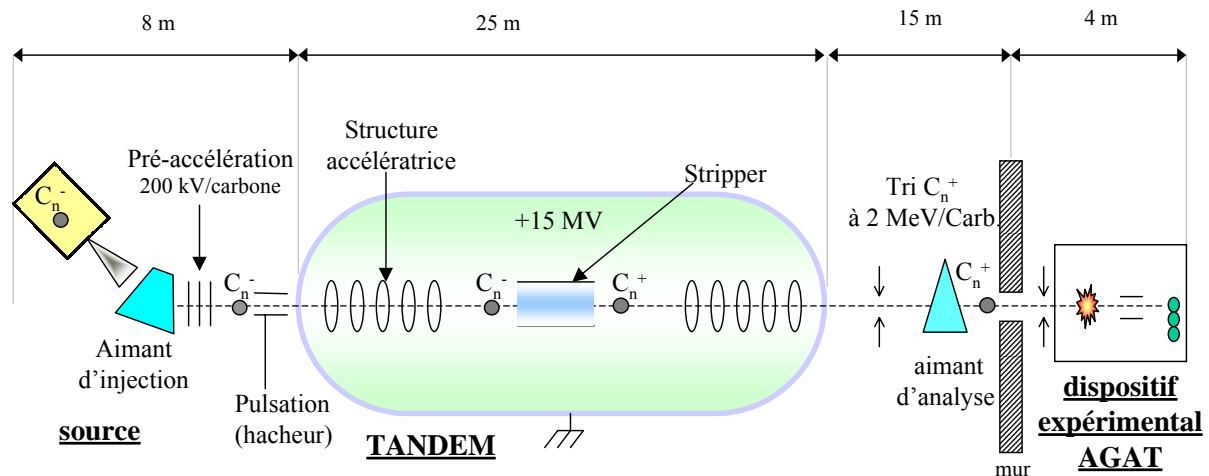


Figure 2.2 : Vue schématique de l'ensemble {source, Tandem, AGAT}.

La source fournit des agrégats C_n^- . Ces derniers passent par une phase de pré-accelération qui les amène à une énergie de 200 KeV/Carbone. Ensuite ils sont injectés dans l'accélérateur Tandem qui peut fournir une tension accélératrice jusqu'à +15 MV. Ayant atteint la haute tension, les agrégats C_n^- passent au travers d'un gaz inerte (zone dite « stripper ») qui joue le rôle d'un éplucheur d'électrons. Le cluster initial se fait arracher, alors, deux électrons pour donner l'agrégat C_n^+ qui sera accéléré une deuxième fois par la même tension. L'ensemble {source, Tandem} apparaît sur la figure 2.3 ci-dessous. L'agrégat C_n^+ , sélectionné au moyen d'un aimant d'analyse, est envoyé vers notre dispositif AGAT.



Figure 2.3 : Photo de l'ensemble {source, Tandem}.

2.2.3 La source d'agrégats et l'injecteur d'ions

2.2.3.1 Description de la source

Comme présenté précédemment, il existe plusieurs types de sources d'agrégats. La notre est une source à pulvérisation (sputtering source) HICONEX 384 (cf. figure 2.4). Elle est placée à l'entrée de l'accélérateur et reliée à ce dernier par un injecteur (cf. figure 2.5). Au sein de la source, un four produit des atomes de césium. Ces derniers sont ionisés par passage au travers d'une pastille de tungstène chauffée à 1000°C. Les Cs^+ sont, ensuite, accélérés. Le faisceau de césium Cs^+ de 20 keV, ainsi produit, bombarde une cible de graphite. Des atomes et des agrégats de carbone de tailles diverses sont arrachés de la surface du graphite. Un certain nombre d'agrégats peuvent capturer un électron du césium (métal alcalin de faible électronégativité) (Pargellis A. N. *et al.*, 1983). Ils sont en suite extraits par une électrode percée. Elle est portée à une tension de 20 kV (tension d'extraction) et située en regard de la

surface de pulvérisation. Un des avantages de cette méthode est de pouvoir utiliser des échantillons de petits volumes et de forme simple. En méthode directe, une cible conique percée d'un trou (pour extraire les anions) est utilisée.

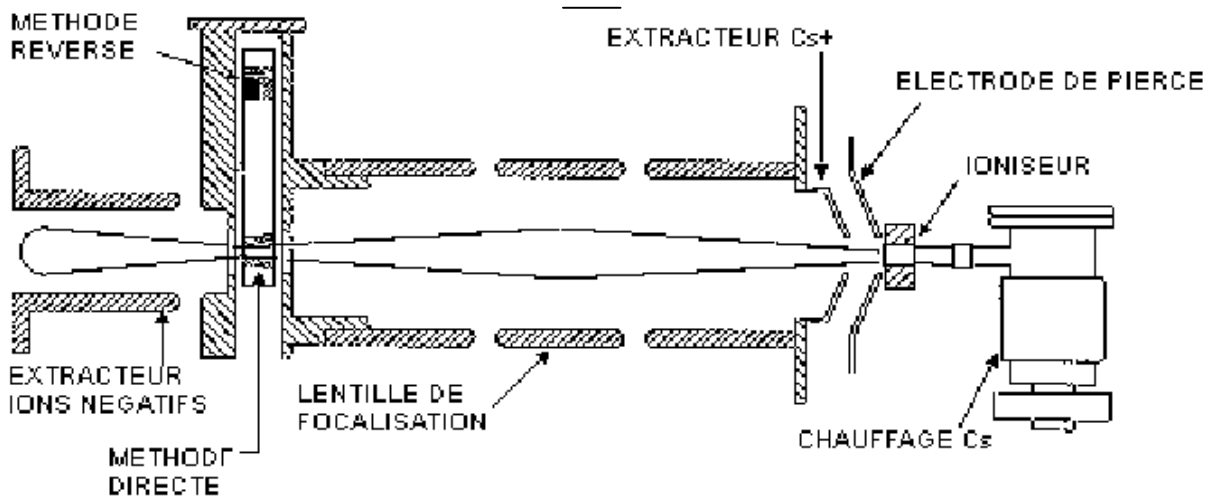


Figure 2.4 : Schéma de la source HICONEX 384.

Une fois l'électrode extractrice passée, le faisceau passe au travers d'une lentille électrostatique de Einzel qui le focalise. Ensuite un aimant à 35° trie en masse les différentes espèces. Un jeu de déflecteurs électrostatiques dévie le faisceau horizontalement et verticalement afin de l'aligner sur un diaphragme. Le diaphragme intercepte les trajectoires des faisceaux parasites. Un tube d'accélération amène, ensuite, les agrégats à une énergie de 200 keV. Passant au travers d'une lentille électrostatique, le faisceau est focalisé sur un deuxième diaphragme pour accéder, juste après une cage de Faraday (mesure de l'intensité du faisceau), dans le tube de l'accélérateur Tandem.

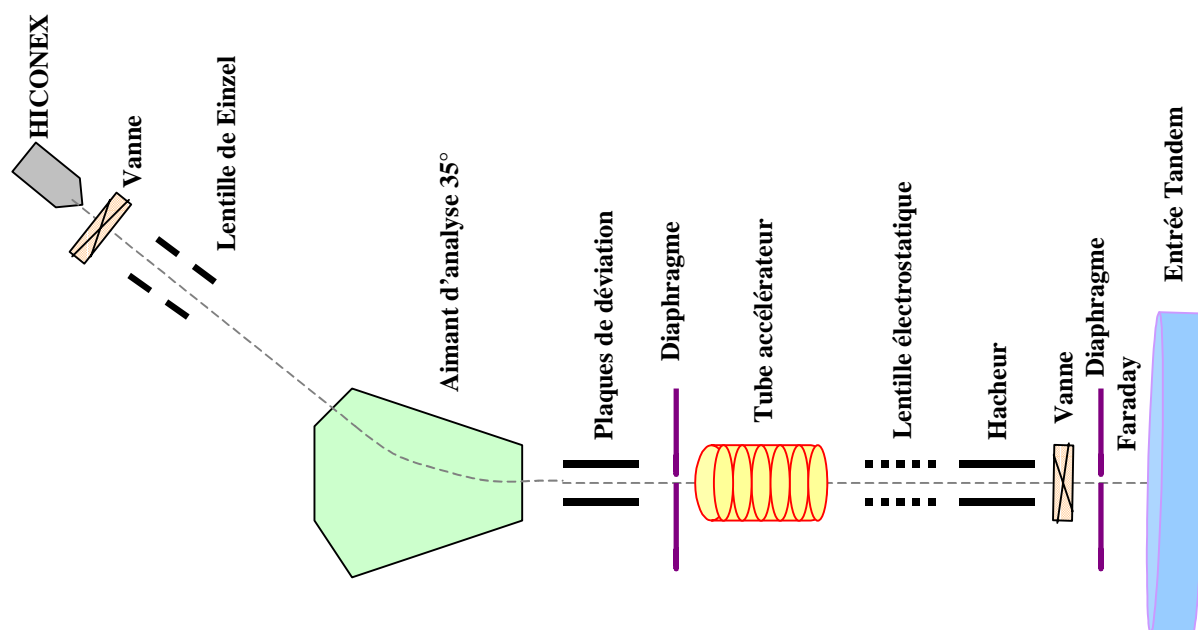


Figure 2.5 : Schéma de l'injecteur d'ion.

2.2.3.2 Intensités et énergies internes des C_n^-

Sur la figure 2.6 je présente un spectre des agrégats de carbone produits à la source. Ces mesures ont été effectuées en balayant le champ de l'aimant d'analyse 35° . Sur ce spectre apparaissent les intensités relatives pour les différentes masses. L'espèce la plus abondante est le C^- , qu'on produit avec une intensité de quelques μA . Ces intensités relatives servent à l'estimation de la température à la source. Les agrégats à nombre d'atomes pair ont des taux de production plus grands que les impairs, ce qui peut être expliqué par le fait que l'affinité électronique des C_n pairs est plus grande que celle des impairs (cf. chapitre 1).

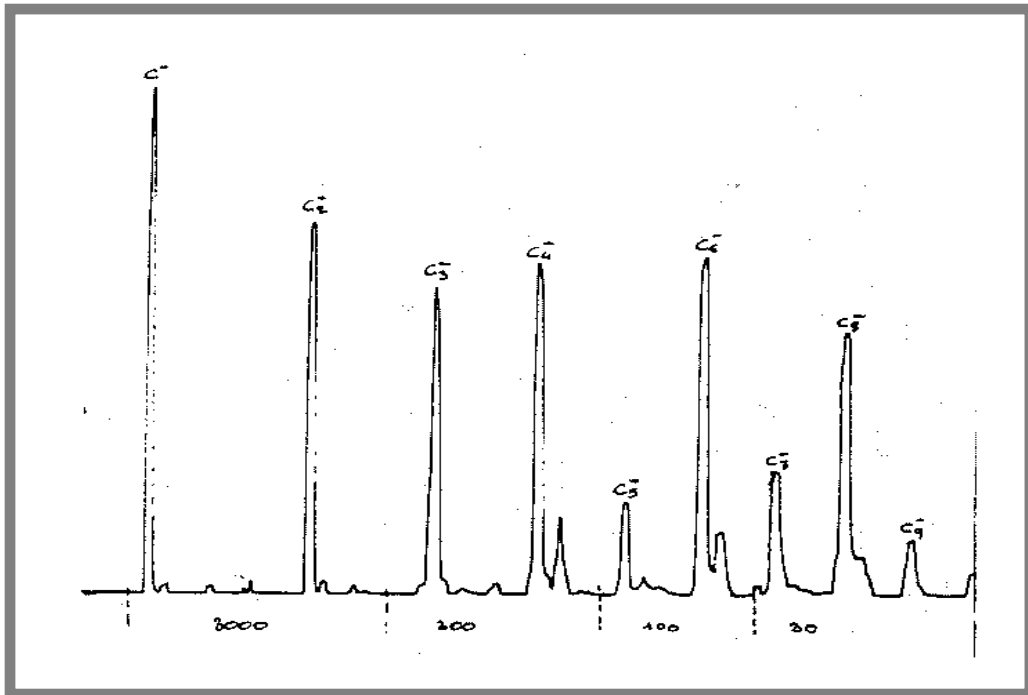


Figure 2.6 : Intensités relatives des différentes espèces C_n^- à la sortie de source.

La température à la source a été extraite à partir d'un modèle de Pargellis (Pargellis A. N. , 1990). Le modèle thermodynamique proposé par Pargellis a été utilisé pour fitter les intensités relatives des courants de C_n^- (cf. figure 2.7).

L'hypothèse première du modèle suppose que le solide (graphite : source) et le gaz (agrégats de carbone libres) sont en équilibre thermodynamique à une température T_s . En utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron la pression de vapeur de l'agrégat formé de n atomes, P_n est donnée par :

$$P_n = e^{-\frac{\Delta G_n}{kT_s}}, \text{ avec } \Delta G_n = \Delta H_n - T_s \Delta S_n \text{ et } \Delta H_n = n\Delta H_1 - E_n \quad (2.1)$$

avec ΔG_n la variation de l'énergie libre associée à la formation des agrégats de taille n , ΔH_n leur énergie de formation, ΔS_n la variation d'entropie liée à leur formation, E_n leur énergie de liaison, k constante de Boltzmann.

En utilisant l'équation de Knudsen : $J_n \propto \frac{P_n}{\sqrt{m_n}}$ (avec J_n : courant associé à C_n^- et m_n masse du C_n^-) et un premier ordre d'approximation pour la variation d'entropie ($\Delta S_n - \Delta S_1$) Pargellis obtient :

$$\ln\left(\frac{J_n}{J_1}\right) = \frac{1}{kT_s}(E_n - (n-1)\Delta H_1) - 0.5\ln(n) - \alpha + 3.1 + 0.9(n-2) \quad (2.2)$$

où α est un facteur empirique ajustable dépendant des conditions expérimentales (par exemple, énergie du faisceau de Cs^+).

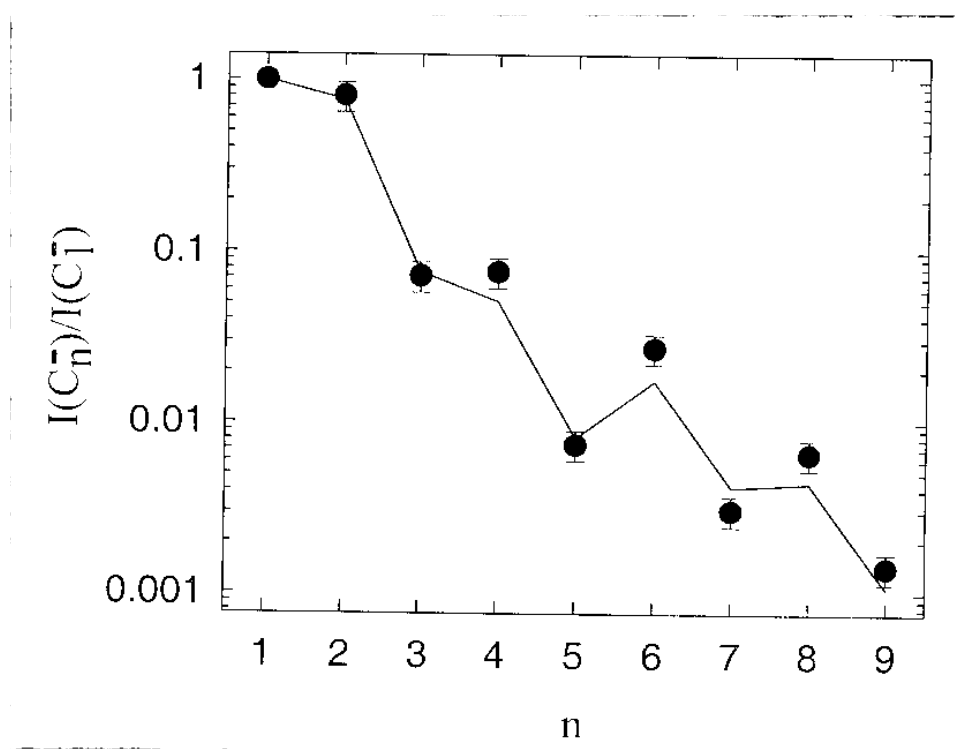


Figure 2.7 : Mesures des intensités relatives de courants des C_n^- ($n=1-9$) en sortie de source. La ligne continue est le fit des mesures donné par le modèle.

A partir de cette équation (2.2) et des mesures des intensités relatives des espèces C_n^- , on déduit l'énergie kT_s ($k=1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K) et la température T_s à la source. Dans nos conditions de travail, on trouve $kT_s=0.28\pm 0.02$ eV soit $T_s=3246\pm 232$ °K. Suivant les travaux de Andersen

(Andersen J. U. *et al.*, 2001), l'énergie la plus probable pour un système canonique (système en contact avec un bain thermique qui fixe sa température) à température T est donnée par :

$$E_{\text{int}}(n) = kT_s(3n-5) \quad (2.3)$$

Dans cette expression, la capacité calorifique des C_n^- a été prise indépendante de T et égale à k fois le nombre de degrés de liberté de vibration (loi de Dulong-Petit) ce qui est justifié à cette température (Lepine F., 2003).

Dans le tableau 2.1 je reporte l'énergie interne (due à la température de la source) des C_n^- (n=2-10) donnée par la formule (2.3).

C_n^-	C_2^-	C_3^-	C_4^-	C_5^-	C_6^-	C_7^-	C_8^-	C_9^-	C_{10}^-
$E_{\text{int}}(\text{eV})$	0.28	1.12	1.96	2.80	3.64	4.48	5.32	6.16	7.00

Tableau 2.1 : Estimation de l'énergie interne la plus probable des agrégats C_n^- (n=2-10) en sortie de source.

Concernant les largeurs de distribution nous utilisons encore les travaux de Andersen (Andersen J. U. *et al.*, 2001).

Partant de la distribution d'énergie pour un système en équilibre avec un thermostat de température T :

$$P(E) \propto \rho(E)e^{-E/kT} \quad \text{où } \rho(E) \text{ est la densité d'état pour une énergie } E. \quad (2.4)$$

Andersen montre que, lorsque la capacité calorifique C est telle que $C/k \gg 1$, alors la formule (2.4) peut être approximée par une distribution Gaussienne :

$$P(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(E-E_p)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.5)$$

Où $\sigma \approx T\sqrt{kC_m}$, C_m est la capacité calorifique microcanonique égale à la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température. En utilisant l'expression (2.3) on obtient :

$$\sigma \approx kT\sqrt{3n-5} \quad (2.6)$$

Finalement, en remplaçant E_p par l'expression (2.3) dans (2.6) on obtient :

$$P_n(E) = \frac{1}{kT\sqrt{2\pi(3n-5)}} e^{-\frac{(E-kT(3n-5))^2}{2(3n-5)k^2T^2}} \quad (2.7)$$

Dans le cadre de cette approximation, valable à la température T de la source pour les agrégats C_n^- $n \geq 3$ ($C_m/k = (3n-5)$), on a une distribution d'énergie interne symétrique pour laquelle l'énergie moyenne est égale à l'énergie la plus probable donnée par (2.3).

Sur la figure 2.8 je présente les distributions d'énergie interne des systèmes C_n^- ($n = 5-10$) calculées avec (2.7) en introduisant la valeur de $kT = 0.28\text{eV}$ obtenue avec le modèle de Pargellis.

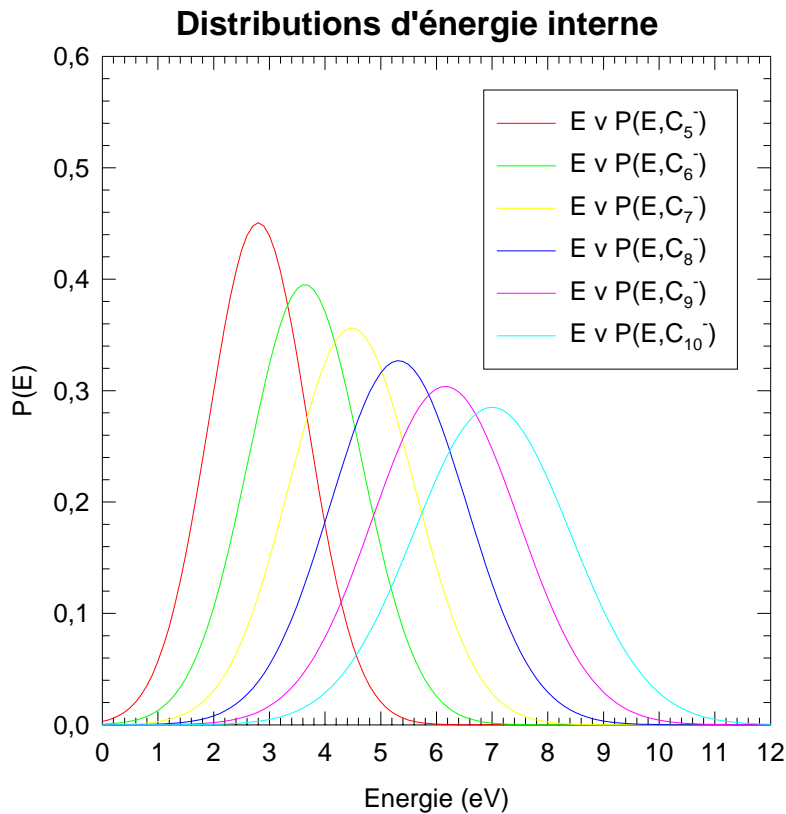


Figure 2.8 : Distributions d'énergie interne des agrégats C_n^- ($n=5-10$) provenant de leur température en sortie de source ($kT_s=0.28\text{eV}$).

En fait, seuls les anions ayant une énergie interne inférieure à l'affinité électronique de C_n arriveront au Terminal (centre de l'accélérateur Tandem). En effet, pendant le temps de vol des ions entre la source et le Terminal (entre 6 et $8\mu\text{s}$), l'excès d'énergie que peut supporter l'ion C_n^- est faible, estimé à moins de 1eV pour C_{10}^- (et inférieur pour le cas de $n<10$). Pour faire cette estimation, nous avons utilisé les travaux du groupe de C.Bordas au LASIM qui a étudié l'émission thermoionique des C_n^- excités pour $10\leq n\leq 20$ (thèse F.Lépine, 2003). La relation entre la durée de vie pour l'émission électronique et la température du C_n (température de la fille) a été utilisée, ainsi que la relation entre la température de la fille et l'excès d'énergie du C_n^- , ΔE , d'autre part suivant la formule reportée ci-dessous :

$$\Delta E = E_{\text{int.}} - E_{\text{aff.électr.}} = \int_0^{T_{\text{fille}}} C(T) dT - kT_{\text{fille}} \quad (2.8)$$

Où $C(T)$ est la capacité calorifique du C_n^- linéaire, dont la variation avec T est donnée dans la thèse.

Pour une durée de vie de $1.7 \mu\text{s}$ (conduisant à 99% de C_{10}^- ayant perdu leur électron à $8 \mu\text{s}$) nous avons obtenu $T_{\text{fille}}(C_{10}) = 800^\circ\text{K}$ et, en utilisant les courbes de $C(T)$ présentées dans la thèse, $\Delta E \sim 0.8 \text{ eV}$.

Cette coupure par l'affinité électronique réduit considérablement l'énergie interne des espèces (cf. Tableau 1.4 du chapitre 1). Néanmoins nous devons rajouter l'énergie introduite par le phénomène d'épluchage (cf paragraphe 2.2.4.4).

2.2.3.3 La pulsation

A la sortie de source le faisceau d'agrégats est continu. Nous avons travaillé en pulsé, essentiellement, pour régler l'intensité du faisceau. Le taux d'enregistrement des événements physiques, suite à la collision, est en effet limité par le système d'acquisition à quelques centaines de coups par seconde. L'obtention d'un faisceau pulsé est rendue possible par le biais d'un hacheur électrostatique (cf. figure 2.9).

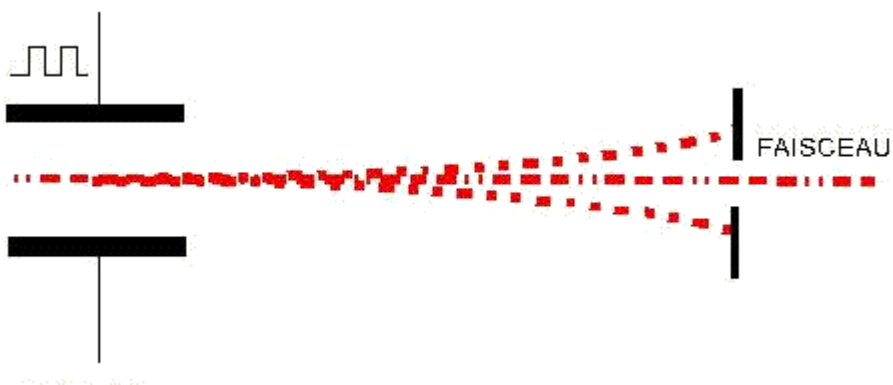


Figure 2.9 : Hacheur électrostatique de faisceau.

Le hacheur est constitué de deux plaques parallèles, polarisées respectivement à $+V/2$ et $-V/2$. Ainsi, si les deux plaques sont sous tension (V non nulle), le faisceau est dévié et arrêté par le

diaphragme situé juste après les plaques déviateuses. Pendant la période de temps où la tension V est nulle, le faisceau garde sa trajectoire initiale et passe au travers une fente du diaphragme et rentre dans l'accélérateur. La fréquence d'annulation de la tension des plaques, ainsi que sa durée, sont modulées par un signal carré (cf. figure 2.10). La forme du signal de modulation est adaptée pour obtenir les caractéristiques voulues du pulse.

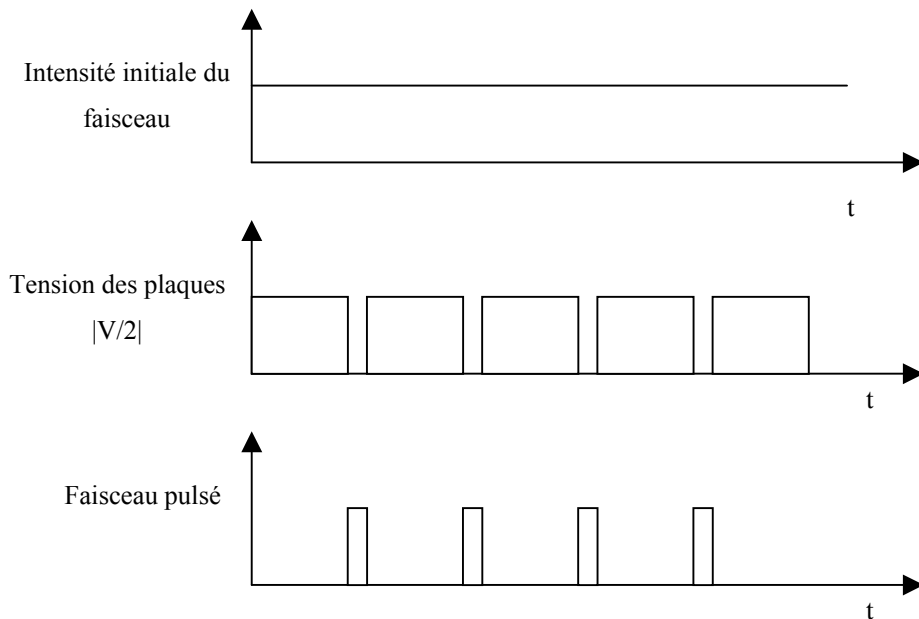


Figure 2.10 : Principe de fonctionnement du hacheur.

La fréquence de pulsation maximum vaut $f=2.5$ MHz, elle peut être divisée par un facteur choisi. Les largeurs de pulses sont variables, nous avons travaillé typiquement avec des largeurs de 100 ns et des fréquences variant entre $f/200$ et $f/20$.

2.2.4 Production d'un faisceau de C_n^+

2.2.4.1 Principe de fabrication du faisceau

Les anions sont injectés dans l'accélérateur du côté basse énergie (BE) pour sortir au final par le côté haute énergie (HE) avec une énergie de quelque MeV. La structure du Tandem est entouré d'un gaz isolant (SF_6). Au centre de cette structure se situe le terminal élevé à un fort potentiel positif qui peut atteindre 15 MV. Par contre les côtés BE et HE sont reliés à la masse. Les anions injectés en entrée subissent la tension élevée du terminal et sont accélérés une

première fois jusqu'au centre de l'appareil. En passant au travers d'un éplucheur d'électrons (stripper) l'état de charge des anions est modifié et ils deviennent des cations et des neutres. Un grand nombre d'entre eux fragmentent. Les cations sont repoussés par la tension positive du terminal et accélérés une seconde fois par la même tension. C'est ce fonctionnement très caractéristique qui donne le nom de Tandem à l'appareil. L'énergie des cations à la sortie de l'accélérateur est donnée par l'expression :

$$E = E_{injection} + eV_T + qeV_T \quad (2.9)$$

avec $E_{injection}$ énergie d'injection (200KeV), V_T tension du terminal, q état de charge de l'ion après passage dans l'éplucheur. Dans nos expériences V_T est choisie de sorte que l'énergie finale de l'agrégat soit : $E=2\text{MeV/carbone}$, ce qui correspond à une vitesse de $2.6u.a.$ ($5.69 \cdot 10^6\text{m/s}$). Pour cela on utilise, donc, une tension V_T variable entre $V_T=0.9\text{MV}$ pour C^+ et $V_T=9.9\text{MV}$ pour C_{10}^+ .



Figure 2.11 : Vue extérieure de l'accélérateur Tandem d'Orsay.

2.2.4.2 L'accélérateur Tandem

2.2.4.2.1 Structure accélératrice

Le tube accélérateur est logé au sein d'une structure isolante horizontale qui relie les côtés HE et BE (cf. figure 2.12). La structure isolante s'appelle la colonne. C'est un ensemble de cadres métalliques disposés à intervalles réguliers, constituant les sections mortes, reliés les uns aux autres par des poutres isolantes formées d'empilements réguliers d'isolateurs en verre et d'électrodes (sections actives). La succession d'une électrode et d'un isolateur constitue un « étage » de la colonne. Les électrodes sont polarisées à des potentiels décroissants linéairement depuis le terminal, obtenus par division potentiométrique du potentiel du terminal par deux chaînes de résistance (l'une du côté BE, l'autre du côté HE). Les courants qui traversent ces chaînes sont dits « courants de colonne » BE et HE.

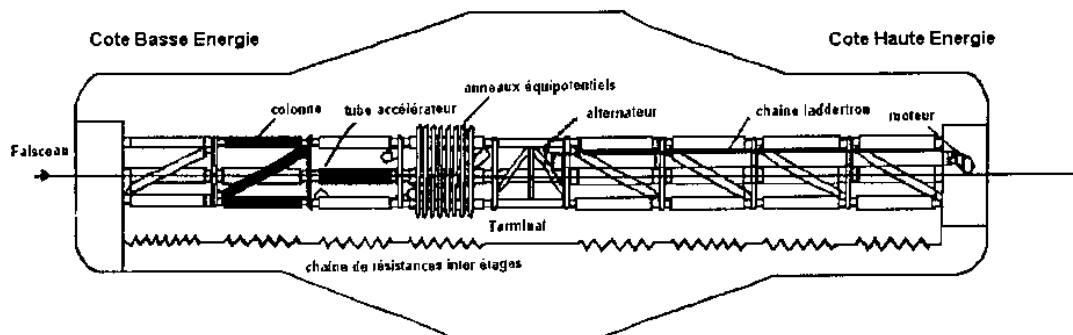


Figure 2.12 : Vue schématique de la structure accélératrice du Tandem d'Orsay.

A l'intérieur de la colonne sont logés : le tube accélérateur, le système d'apport de charges du générateur électrostatique et un certain nombre de cannes isolantes actionnées au moyen de moteurs pas à pas, qui permettent des réglages divers comme le pompage, par exemple. La structure globale de l'accélérateur est comparable à celle de la colonne. Elle est constituée de huit sections actives séparées par des sections mortes. Deux chaînes de résistances, distinctes de celles utilisées par la colonne, élèvent les électrodes de chaque étage à leur potentiel.

2.2.4.2.2 Principe d'élévation du potentiel au terminal

Le terminal est un conducteur de capacité électrique connue par rapport à la cuve. La différence de potentiel entre les deux conducteurs (qui peut atteindre 15 MV) est obtenue par un apport de charges au niveau du terminal. La tension très élevée entre ces deux conducteurs nécessite un gaz isolant (ici de l'hexafluorure SF₆) pour assurer l'isolation entre la cuve et le terminal. Le système employé pour l'apport de charge est un LADDERTRON (situé du côté HE). Il est constitué d'une chaîne formée en alternance de barreaux métalliques et de maillons isolants. La chaîne tourne entre deux groupes de roues (du côté HE reliée au moteur d'entraînement, du côté terminal la roue entraîne un alternateur qui alimente différents appareils). Le système fonctionne de la façon suivante. La chaîne qui tourne amène un barreau du laddertron, supposé de charge nulle, sur le rouleau (côté HE). Il est relié, par une piste de résistance contrôlée, au moyeu de la roue d'entraînement. Il passe, ensuite, entre des électrodes portées à un potentiel négatif de quelques KV. Par effet capacitif, des charges sont appelées du circuit de masse, via le moyeu de la roue, sur le barreau qui se charge, donc, positivement. Puis le barreau quitte la roue et se trouve ainsi isolé et continue son chemin vers le terminal où il est supposé déposer sa charge et revenir à la roue d'entraînement pour se charger de nouveau. Sur le rouleau du terminal l'opération inverse de celle de côté HE se déroule. Le barreau arrive sur le rouleau, passe entre des électrodes polarisées positivement par rapport au terminal, ce qui appelle des charges négatives sur le barreau par effet capacitif. Ces charges sont fournies via le moyeu de la roue par le terminal qui reçoit, ainsi, des charges positives. Quant au barreau il redevient de charge globalement nulle. Sur le chemin du retour, le barreau est rechargé négativement afin de doubler la capacité de transport de charge de la chaîne. Ainsi, la tension du terminal s'élève positivement par rapport à la cuve. Le Terminal constitue un nœud électrique auquel on peut appliquer la loi de Kirchoff. Lorsqu'un certain nombre de réglages sont réunis, les courants qui rentrent au terminal sont égaux à ceux qui en sortent. Le potentiel du terminal se trouve, ainsi, stabilisé. La stabilité du potentiel du terminal est un facteur déterminant dans l'obtention d'un faisceau de faible dispersion d'énergie.

2.2.4.3 L'épluchage des ions C_n^-

Le potentiel du terminal étant positif et les extrémités de la structure reliées à la masse, le champ électrique change de sens entre la partie de BE et celle de HE . Donc pour pouvoir accélérer deux fois avec la même tension, il est nécessaire de changer l'état de charge des ions. Pour réaliser cela, les anions traverse un éplucheur (« stripper ») d'électrons (cf. figure 2.13), un stripper à gaz dans notre cas. Le stripper est constitué de deux tubes, longs de 60 cm placés sur le trajet du faisceau. Ils sont remplis par de l'azote gazeux la plupart du temps. Cependant nous avons effectué, aussi, des tests avec de l'hélium. L'injection du gaz est fait à partir d'une bouteille dont le débit est contrôlé par une vanne micrométrique commandée par canne. L'interaction de l'anion avec le gaz d'azote engendre la modification de son état de charge.

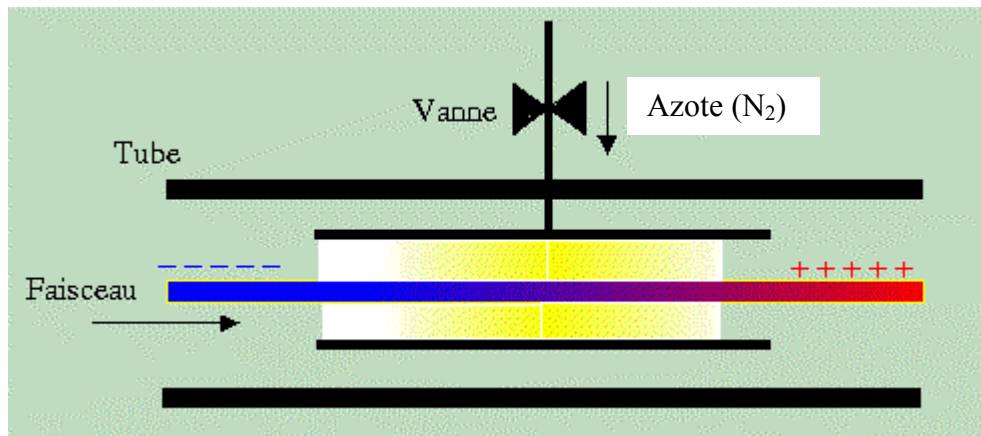


Figure 2.13 : Stripper à gaz du terminal.

2.2.4.4 Energie interne des agrégats C_n^+ au terminal

Au cours de l'épluchage, deux électrons de C_n^- sont éjectés. L'énergie interne consécutive à cet épluchage a été estimée de la façon suivante. Nous avons supposé que l'électron le plus externe était enlevé sans induire d'excitation de l'agrégat neutre C_n , puis avons raisonné sur la simple ionisation de celui-ci. Pour ce dernier cas nous avons utilisé les calculs d'énergies d'ionisation des électrons de C_n reportés sur la figure 1.3 du chapitre 1. Comme on le voit sur cette figure, l'ionisation en couche de valence interne des agrégats C_n crée des C_n^+ dont l'état d'excitation excède 10eV. Nous n'avons pas tenu compte de cette excitation, compte tenu du

fait qu'elle conduit à une fragmentation très rapide du C_n^+ . Pour l'ionisation de valence externe, nous avons utilisé les valeurs d'énergie d'ionisation reportées sur la figure 1.3 du chapitre 1 en les affectant de l'intensité spectrale de photodétachement calculée par les auteurs (partiellement reportée sur la figure, les lignes en pointillé correspondant à des intensités spectrales inférieures à 0.5). Nous avons obtenu une valeur moyenne de l'état d'excitation respectivement égale à 1.1eV ($n=5$), 2.1eV ($n=7$) et 2.4eV ($n=9$). Notons que sans les coefficients d'intensité spectrale, les valeurs sont de 1.3eV, 2eV et 2.4eV respectivement. Comme les valeurs dépendent peu de n (on trouve 1eV pour $n=3$), nous avons pris une valeur moyenne identique pour tous les n et égale à 1.5eV. Nous avons affecté de manière un peu arbitraire une distribution gaussienne à cette probabilité d'énergie déposée par épluchage, $G_{\text{épluch.}}(E)$, de valeur moyenne 1.5eV et d'écart type 0.5eV qui correspond à la répartition des états de la figure 1.3 du chapitre 1.

La distribution d'énergie interne des C_n^+ a finalement été obtenue en convoluant la distribution d'énergie interne des C_n^- au niveau du terminal (c.a.d. obtenue en coupant les distributions de la figure 2.8 par l'affinité électronique, cf. paragraphe 2.2.3.2) avec $G_{\text{épluch.}}(E)$. Les résultats sont reportés sur la figure 2.14 ci-dessous. On voit que l'effet de la coupure par l'affinité électronique introduit une alternance pair-impair sur les valeurs moyennes des distributions et conduit à resserrer l'écart entre les distributions extrêmes par rapport à la distribution des C_n^- en sortie de source (en moyenne 2eV au lieu de 4eV).

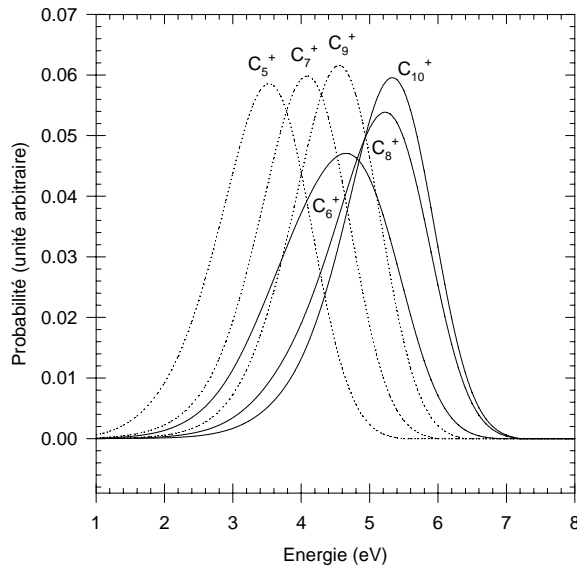


Figure 2.14 : Distributions de l'énergie interne des agrégats C_n^+ ($n=5-10$).

2.2.4.5 Diagnostic de C_n^+

Comme l'ionisation est un processus à caractère statistique, le nombre d'électrons perdus lors de l'interaction des agrégats avec le gaz du « stripper », diffère d'un cas à l'autre. La majorité des agrégats fragmentent en passant au travers du stripper. Le taux de C_n^+ en sortie par rapport au C_n^- est de l'ordre de 1/1000. Ainsi, à la sortie de l'éplucheur, le faisceau présente plusieurs composantes en masse et en charge, qu'il faudra trier pour sélectionner l'agrégat C_n^+ requis pour notre expérience et dirigé vers le dispositif AGAT (cf. paragraphe suivant). Un aimant d'analyse à 90° et des dispositifs de diagnostic sont utilisés pour cela. L'aimant fait le tri en charge et en moment (q/mv). Dans notre cas, le champ est ajusté pour que les agrégats C_n^+ d'énergie 2nMeV soient déviés de 1.29° et dirigés, ainsi, vers l'entrée du dispositif AGAT. Une boîte de diagnostic, nommée SIFAGA et située à 8m en amont de l'entrée d'AGAT, assure à ce niveau la vérification de la composition du faisceau et de sa pureté. Elle est composée d'un détecteur silicium pour la mesure de l'énergie des ions, d'une cage de Faraday pour la mesure du courant, d'une galette de micro-canaux qui permet d'avoir le temps de vol

des ions et d'un jeu de fentes réglables. Nous avons, ainsi, un faisceau sélectionné en énergie, masse et charge à envoyer sur notre dispositif.

2.2.5 Le détecteur AGAT

2.2.5.1 Présentation générale

Une fois produit comme décrit précédemment, le faisceau d'agrégats C_n^+ est introduit dans notre dispositif expérimental AGAT au travers des fentes d'entrée et continue son chemin vers la chambre de collision. Dans cette chambre il entre en collision avec un atome d'hélium en régime de collision unique. Pour ce faire, on choisit des conditions expérimentales telles que la probabilité d'avoir un événement physique est typiquement de quelques 10^{-2} (cf. figure 2.21), la double collision étant donc un événement rare ($\sim 10^{-4}$). Les produits de la collision sont, ensuite, triés en q/m (charge/masse) par un déflecteur électrostatique et dirigés vers la chambre de détection (cf. figure 2.15).

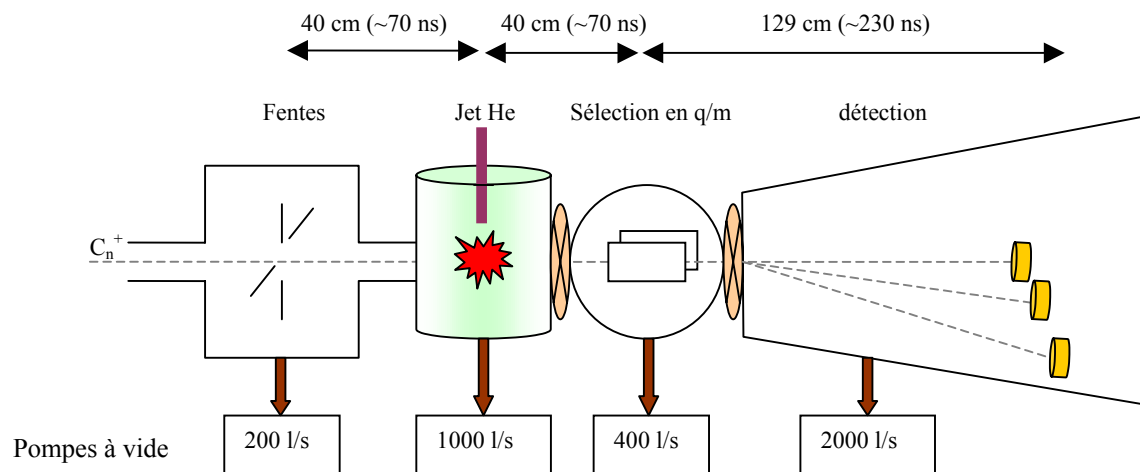


Figure 2.15 : Vue schématique du dispositif expérimental.

Le dispositif AGAT est constitué de quatre parties essentielles. Ces parties sont les fentes d'entrées, la chambre de collision, le déflecteur électrostatique et la chambre de détection (cf. figure 2.16).

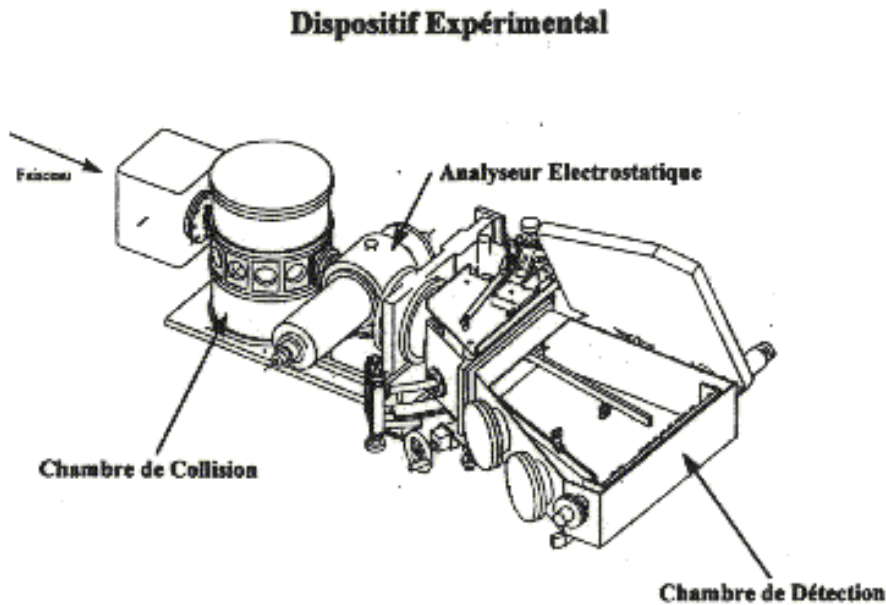


Figure 2.16 : Design du dispositif expérimental.

Dans ce paragraphe je présente une description détaillée des différentes parties du dispositif expérimental AGAT.

2.2.5.2 Fentes d'entrée et dimensions du faisceau

A l'entrée du dispositif expérimental deux fentes, une horizontale et l'autre verticale, nous permettent d'avoir un faisceau de faible section ($\sim 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$). Elle sont commandées par deux vis micrométriques. La dimension du faisceau est un facteur très important dans nos mesures. Il doit être petit en hauteur afin de pouvoir se positionner très près de la sortie du capillaire, dans la partie la plus dense du jet, et peu large pour faciliter la méthode d'extraction de l'épaisseur de jet. Les dimensions du faisceau, au niveau de la chambre de détection, sont mesurées par des détecteurs masqués. Une fente verticale sur un détecteur ($L=0.14 \text{ mm}$) et une horizontale ($H=0.09 \text{ mm}$) sur un autre permettent de scanner le profil vertical et horizontal du faisceau. Un exemple de profils mesurés est donné sur la figure 2.17.

On mesure dans ce cas typique une largeur de 0.3mm en horizontal et 0.2mm en hauteur. En tenant compte de l'ouverture des fentes au niveau de SIFAGA, on en déduit l'ouverture angulaire du faisceau ($\leq 0.1\text{mrad}$) et sa taille au niveau du jet.

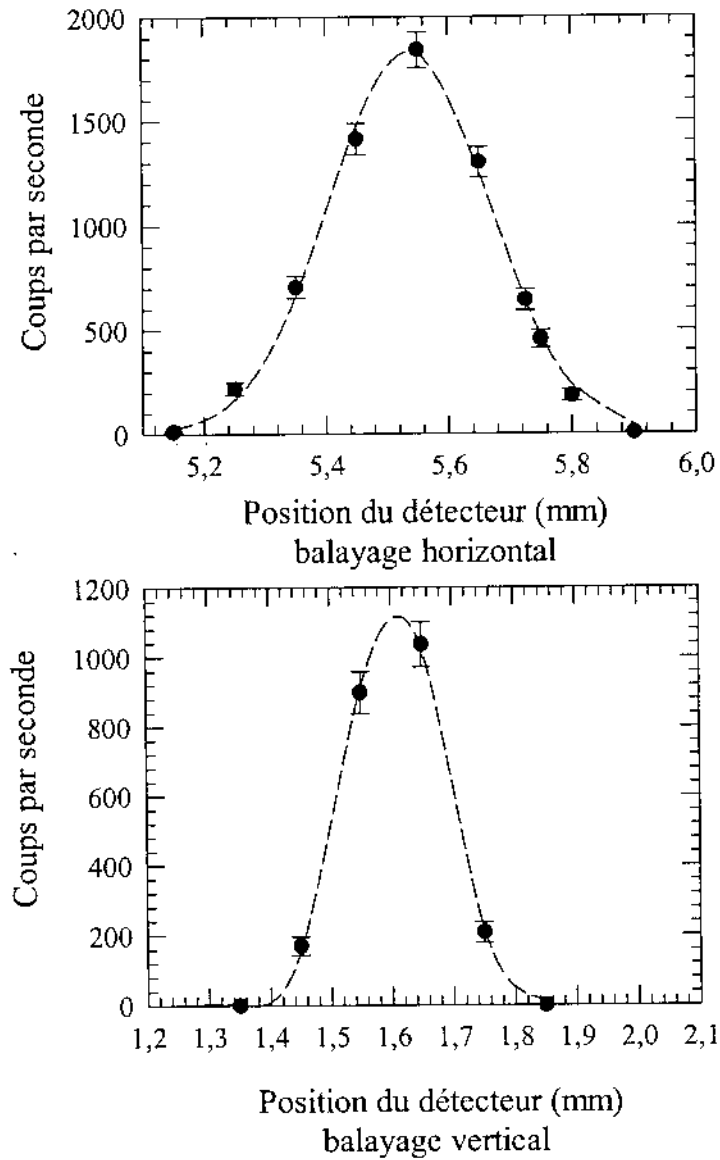


Figure 2.17 : Profil vertical et horizontal mesurés du faisceau d'agrégats C_5^+ . Les lignes en tiret sont pour guider l'œil.

2.2.5.3 Chambre de collision et cible

L'excitation des agrégats C_n^+ se fait par collision et a lieu dans une enceinte dite chambre de collision. Elle est reliée à une pompe turbomoléculaire d'un débit de 1000 l/s. La pompe assure un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar. Une jauge nous permet de mesurer le vide et un spectromètre de masse donne sa composition. La collision est réalisée en croisant le faisceau incident et un jet d'hélium vertical. Le mécanisme assurant le support, le déplacement et les différents réglages du jet d'hélium est placé au dessus de la chambre à collision.

Le jet effusif d'hélium est formé par un capillaire cylindrique de diamètre 0.5mm et de longueur 9mm relié à un réservoir. Le positionnement du capillaire est réalisé par un déplacement suivant deux axes perpendiculaires au faisceau, un axe vertical \bar{z} et axe horizontal \bar{y} (cf. figure 2.18). Ce déplacement est assuré par des vis micrométriques avec une précision de l'ordre de 10 μ m. La pression en amont du capillaire P_0 est mesurée par un baratron pour une gamme de 0-10 torr, avec une précision de ± 0.02 torr. Les pressions typiques utilisées étaient dans la fenêtre [0.3-1 torr]. L'hélium est introduit au moyen d'un régulateur électronique de débit MKS type M330, échelle 0-2 sccm, précision ± 0.02 sccm. Le débit est alors mesuré et régulé. L'affichage est en sccm (standard centimètre cube par minute : cm^3/mn à $0^\circ C$ et 1atm, ce qui est équivalent à $4.42 \cdot 10^{17}$ particules/s). Les expériences ont été effectuées à des débits régulés de 0.2 et 0.3 sccm.

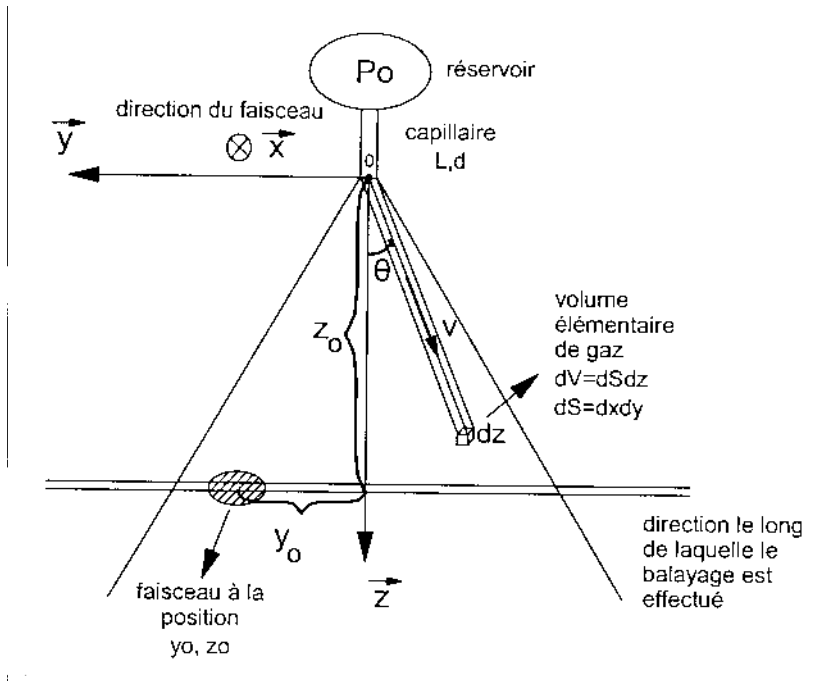


Figure 2.18 : Illustration schématique des positions relatives du faisceau et du jet.

Sur la figure 2.19 je présente le système d'injection du gaz.

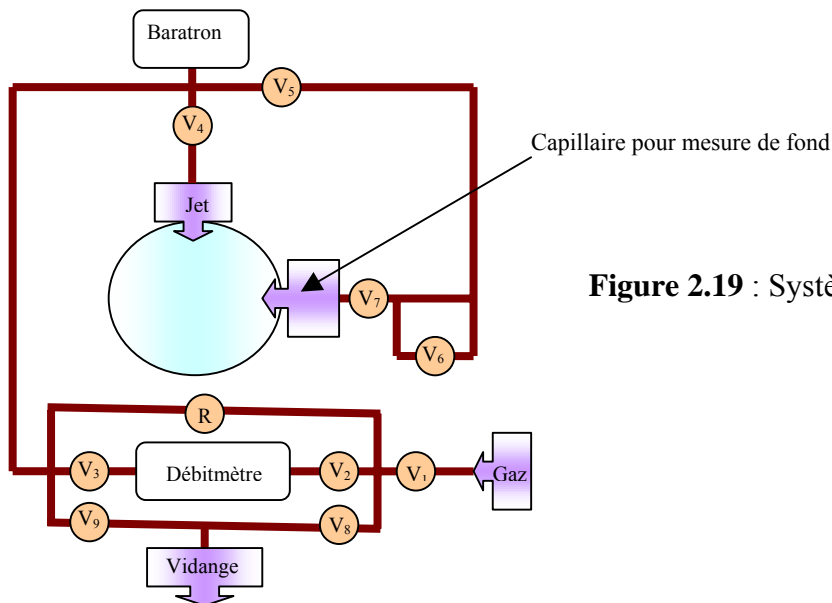


Figure 2.19 : Système d'injection du gaz.

En régime de fonctionnement normal, les vannes V_1 , V_2 , V_3 et V_4 sont ouvertes, les autres fermées. Les vannes V_6 , V_8 et V_9 ainsi que R (réglage manuel du débit), sont utilisées pour vidanger le système. Sachant que les agrégats peuvent entrer en collision avec le gaz résiduel, il est donc nécessaire de soustraire cette contribution de fond. Pour cela des mesure sont faites en fermant V_4 et en ouvrant V_5 et V_7 . On introduit le gaz à travers un capillaire situé loin du faisceau en se plaçant à même débit que pour les mesures en jet. L'agrégat interagit, uniquement, avec le gaz résiduel. Ces mesures sont soustraites, par la suite, aux mesures avec jet. Le rapport signal/fond est typiquement égal à 4.

La position verticale \bar{z} du capillaire est choisie de manière à ne pas être trop loin du faisceau, ni trop près (interception du faisceau par le capillaire). On positionne le capillaire, au centième de millimètre près, au dessus du faisceau en enregistrant l'intensité du faisceau incident pour différentes positions verticales du système de jet (cf. figure 2.20). Le jet est positionné latéralement (suivant \bar{y}) de manière à obtenir un recouvrement jet-faisceau maximum (cf. figure 2.21). Le profil du jet gazeux nous sert, aussi à la détermination de l'épaisseur de cible, indispensable à l'extraction des sections efficaces absolues (cf. chapitre 3).

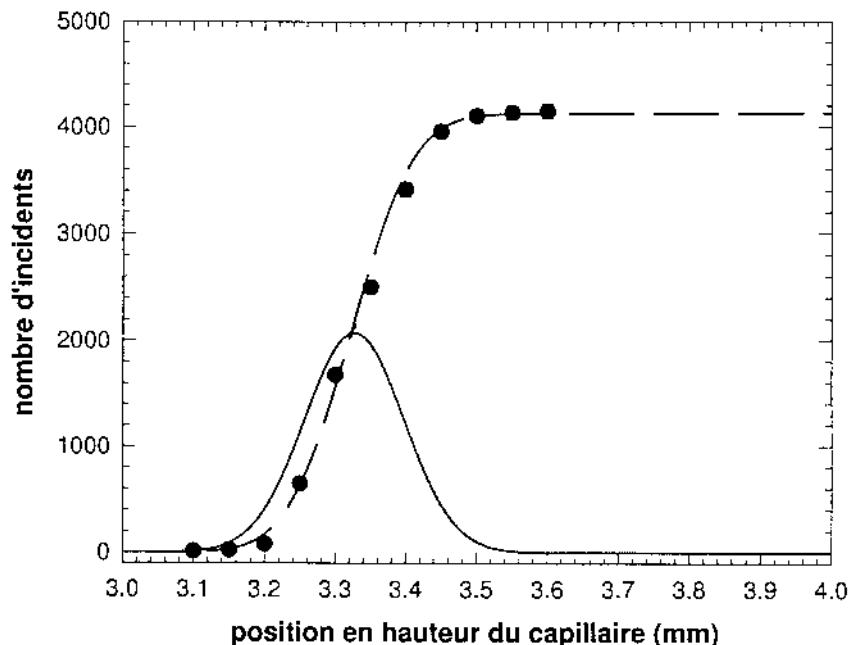


Figure 2.20 : Profil vertical intégré du faisceau (ligne en tirets), profil vertical (ligne continue).

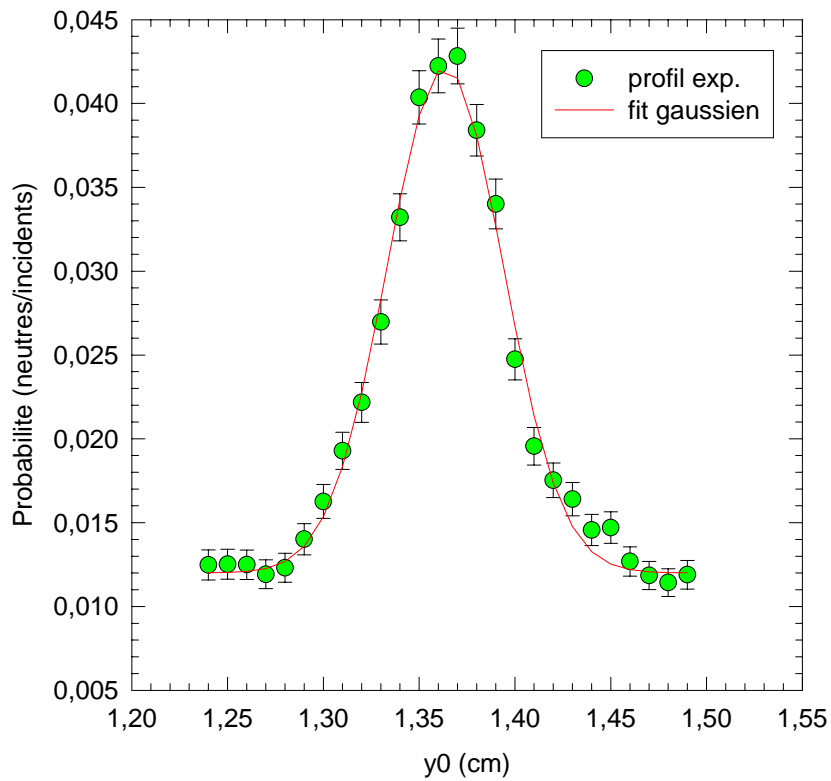


Figure 2.21 : Profil de recouvrement jet-faisceau mesuré pour le système $C_5^+ \rightarrow He$ (2Mev/carbone). La position latérale choisie correspond au maximum du profil (le maximum de recouvrement est à $y_0=1.36\text{cm}$).

2.2.5.4 Déflecteur électrostatique

Après la chambre à collision, un déflecteur électrostatique nous permet de trier les fragments en q/m (charge/masse), produits de la collision $C_n^+ \rightarrow He$. Le déflecteur est constitué de deux plaques conductrices parallèles alimentées par haute tension. L'une est portée à un potentiel positif, l'autre à un potentiel négatif. Un champ électrostatique intense s'établit entre les deux plaques. Il permet de dévier les fragment chargés. Dans l'hypothèse d'un champ uniforme \vec{E} entre les deux plaques (cf. figure 2.22), la déviation y , au niveau du plan de détection, d'un fragment C_p^{q+} par rapport à l'axe du faisceau incident est donnée par la formule :

$$y_{C_p^{q+}} = \frac{q}{m} \frac{VL}{v^2 d} \left(\frac{L}{2} + D \right) \quad (2.10)$$

q , m et v sont respectivement la charge, la masse et la vitesse du fragment (v est égale à la vitesse initiale de l'agrégat incident), V la différence de potentiel entre les deux plaques, L et d sont respectivement la longueur et la distance d'écartement des plaques, D la distance entre le déflecteur et le plan de détection. Dans notre cas on a $L=150\text{mm}$, $d=30\text{mm}$, $D=1215$ pour le plan de détection le plus éloigné (cf. figure 2.22) et toutes nos mesures ont été réalisées à $V=106\text{kVolts}$.

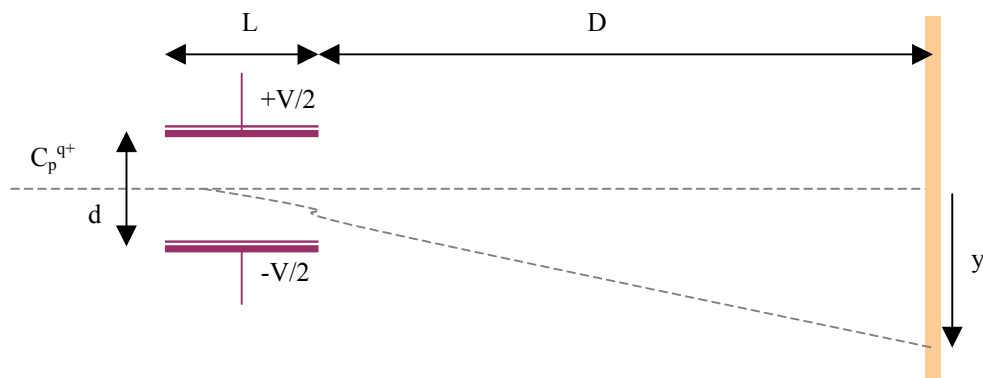


Figure 2.22 : Schéma du déflecteur électrostatique.

A cause de la taille finie des plaques, les effets de bord pourraient engendrer des déviations différentes de celles données par la formule (2.11). Pour vérifier cela un calibrage des plaques a été réalisé en relevant les positions des pics à l'aide de détecteurs masqués par des fentes. Les positions mesurées des pics et celles calculés par la formule (2.11) ont été trouvées en très

Chapitre 2 : Principe et infrastructure du dispositif expérimental

bon accord (cf. tableau 2.2), ce qui prouve que l'hypothèse d'homogénéité du champ est valide.

C_n^+	Déviations mesurée (mm)	Déviations calculée (mm)	Largeur de tache mesurée* (mm)
C_7^+	29.07		
C_6^+	33.89	33.91	1.05
C_5^+	40.79	40.69	1.25
C_4^+	50.85	50.87	1.38
C_3^+	67.91	67.83	2.11
C_2^+	101.94	101.74	3.60
C^+	202.45	203.49	10

Tableau 2.2 : Calibrage du déflecteur et mesure de la largeur des taches effectués avec un faisceau incident de C_7^+ . *après déconvolution de la largeur de fente.

Les largeurs de tâches sont prises en compte lors du positionnement des détecteurs de façon à ce que toutes les tâches soient à l'intérieur de la surface de détection.

2.2.5.5 Chambre de détection

Dans la chambre de détection, sont abrités les détecteurs à semi-conducteur (cf. figure 2.23). Dans cette chambre règne un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar, assuré par une pompe à 2000 l/s de débit. Les détecteurs sont positionnés sur trois rails solidaires (au fond de la chambre) qui nous permettent de les déplacer latéralement par rapport à l'axe optique du faisceau incident, avec une précision de l'ordre du centième du millimètre. Le détecteur des fragments neutres, ainsi qu'un doigt (fil de plomb), sont supportés par deux barreaux («rail petit angle » et « rail grand angle ») qui peuvent être déplacés en hauteur, et en rotation autour du centre des plaques, avec une précision du centième de mm et centième de degré respectivement. Le rail petit angle peut être déplacé entre -1.46° et 8.04° par rapport à l'axe du faisceau (le sens positif est celui des aiguilles d'une montre). Le rail grand angle, quant à lui, se déplace à l'intérieur des limites $11.90^\circ \rightarrow 22.23^\circ$. Les positions des détecteurs sont choisies de sorte à

intercepter tous les produits de la réaction $C_n^+ \rightarrow He$ et, donc, couvrir tout l'angle solide de la réaction. Plus précisément, l'ensemble des fragments neutres, simplement et doublement chargés sont détectés. Les fragments triplement chargés de taille $n \geq 6$ sont également détectés (avec une pose séparée pour C_{10}^{3+}). Le détecteur des fragments neutres peut être rapproché ou éloigné de la chambre de collision, ce qui permet d'explorer différentes fenêtres temporelles de fragmentation des neutres allant de 50 à 250ns environ. Le doigt est un fil de plomb dont le diamètre est de l'ordre du millimètre. Il sert à intercepter les agrégats incidents qui n'ont pas réagi et permet, ainsi, de ne pas saturer l'acquisition et de ralentir la détérioration du détecteur qui reçoit le faisceau incident initial de plein fouet.

Dans cette chambre huit détecteurs (numérotés de 1 à 8 sur la figure 2.23), travaillant en coïncidence, nous permettent d'identifier le processus électronique et la voie de fragmentation (cf. principe d'expérience). Ces détecteurs sont, à l'exception du détecteur 8, des détecteurs à reconnaissance de forme (cf. paragraphe suivant). Outre ces huit détecteurs, la chambre de détection abrite d'autres détecteurs qui nous servent aux réglages faisceau (cf. figure 2.23) : scan faisceau horizontal et vertical avec fV et fH, normalisation avec dN_1 et dN_2 (cf. ci-dessous), position verticale du capillaire avec dN_1 , profil du recouvrement jet-faisceau avec dN_1 et dN_2 . La mesure de normalisation consiste à enregistrer la probabilité absolue d'émission de fragments neutres (nombre de neutres divisé par le nombre d'agrégats incidents). En effet, lorsque le doigt est en place, occultant le faisceau incident, on n'enregistre que les probabilité relatives (rapports de branchement).

La configuration de la chambre à détection, pour les faisceaux incidents C_n^+ ($5 \leq n \leq 10$) et une différence de potentiel entre les plaques du déflecteur égale 106 kV (expérience d'avril et juin 2003), est représentée sur la figure 2.23.

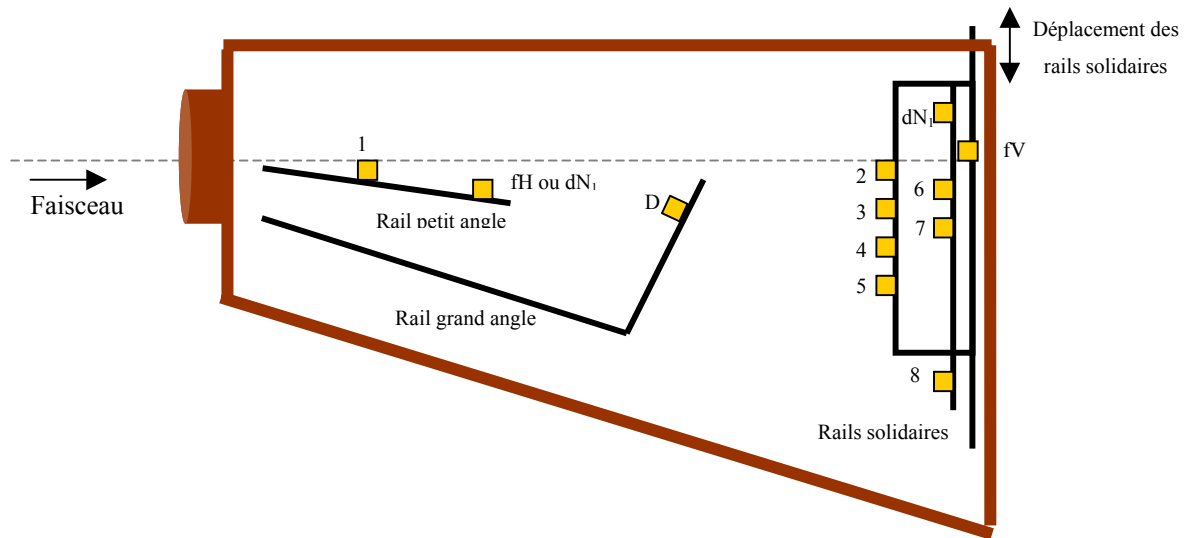


Figure 2.23 : Configuration de la chambre à détection pour l'étude des collisions $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=5-10$, $v=2.6ua$).

Les différents détecteurs numérotés sur la figure 2.23 détectent respectivement les fragments suivants: 1 : neutres ; 2 : $C_6^+ \rightarrow C_{10}^+$; 3 : $\{C_3^+, C_8^{3+}, C_5^{++}, C_7^{3+}\}$; 4 : C_3^{++} ; 5 : C^+ ; 6 : $\{C_5^+, C_9^{2+}, C_4^+, C_7^{2+}\}$; 7 : C_2^+ ; 8 : C^{++} . fH et fV sont deux fentes l'une horizontale et l'autre verticale utilisées pour scanner le faisceau. D est le doigt. Les dN sont des détecteurs utilisés pour la normalisation (probabilités absolues). Les détecteurs 1-8, sont reliés à une chaîne numérique d'acquisition.

La figure 2.24, ci-dessous, représente une photo de nos détecteurs.

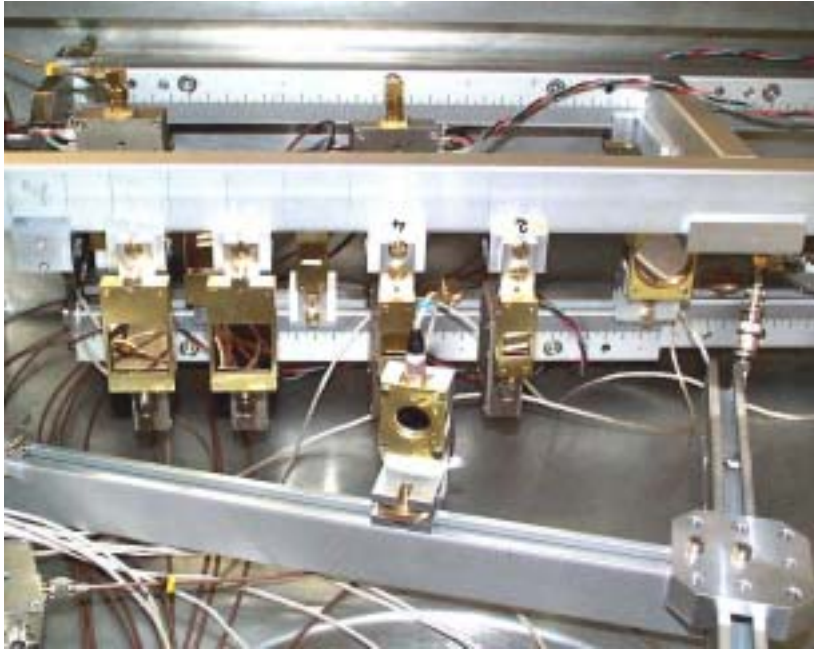


Figure 2.24 : Photo des détecteurs à semi-conducteur.

2.2.5.6 Les détecteurs

2.2.5.6.1 Rappel sur les semi-conducteurs

Dans les cristaux les niveaux d'énergie sont organisés en bandes. La bande énergétique occupée, la plus élevée est dite bande de valence. Il existe, aussi, une bande dite bande de conduction, elle est occupée par les électrons libres (ne participent pas aux liaisons covalentes et se déplaçant plus facilement) elle est vide pour les isolants. Les bandes d'énergie sont séparées par des bandes dites interdites (cf. figure 2.25). La largeur de la bande interdite séparant la bande de valence et de conduction est appelée gap. Ce gap est large pour les isolants et faible pour les semi-conducteurs (1.11eV pour le Si et 0.66eV pour le Ge).

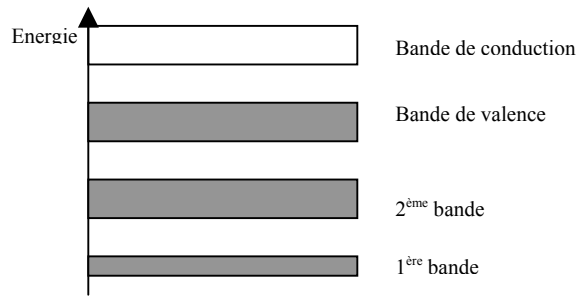


Figure 2.25 : Bandes d'énergie

A la température du zéro absolu, les électrons de la bande de valence des semi-conducteurs sont retenus dans cette dernière et ne peuvent passer dans la bande de conduction. Autrement dit, aucun courant ne peut circuler dans la cristal. Au-dessus du zéro absolu l'énergie thermique brise quelques liaisons covalentes, les électrons libérés sont excités vers la bande de conduction par activation thermique. La bande de conduction contient donc un nombre limité d'électrons. Un faible courant peut circuler dans le cristal. A température ambiante, le courant est trop faible pour qu'il soit d'une quelconque utilité. Le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction crée une paire électron-trou (cf. figure 2.26).

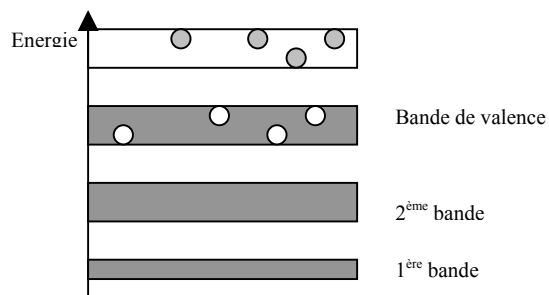


Figure 2.26 : Migration des électrons de valence vers la bande conduction et apparition des trous dans la bande de valence.

Un cristal de silicium pur est appelé semi-conducteur intrinsèque. En raison de leur faible nombre, les électrons libres et les trous d'un semi-conducteur intrinsèque ne produisent pas un courant assez fort pour la plupart des applications. Pour augmenter ce nombre on rajoute au cristal des atomes d'impureté. Le cristal ainsi dopé s'appelle semi-conducteur extrinsèque.

Deux types de dopage existent, dopage de type N ou de type P. En dopant le cristal avec des atomes pentavalents (P, As, ...), un excès d'électrons est apporté, le semi-conducteur est dit de type N. Le dopage avec des atomes trivalents (Al, Ga, ...) donne un semi-conducteur de type P (excès de trous).

2.2.5.6.2 Principe de fonctionnement des détecteurs à semi-conducteur

Le principe de fonctionnement des détecteurs à semi-conducteur est basé sur la formation d'une jonction P-N. La jonction P-N est obtenue par la juxtaposition d'un semi-conducteur dopé P et d'un autre de type N ou par la juxtaposition d'un semi-conducteur N et d'un métal (jonction semi-conducteur-métal, détecteurs dits à barrière de surface). Un champ électrique se crée à l'interface des deux matériaux par diffusion des trous vers la région N et des électrons vers la région P (formation d'ions positifs et négatifs sur les deux bords de la jonction, cf. figure 2.27). Ce champ joue le rôle de barrière qui empêche les porteurs de charge libres de traverser la jonction. Cette zone s'appelle zone d'appauvrissement ou de déplétion dépourvue de porteurs de charge mobiles. Si un rayonnement ou une particule ionisante entre dans cette zone, les paires électron-trou produites sont repoussées par le champ électrique. En plaçant des contacts électriques de part et d'autre de la jonction, un signal courant peut être détecté. Pour améliorer la collection de charge et élargir la zone de déplétion, la jonction est polarisée en inverse en appliquant à ses bornes une tension de polarisation (la région P est reliée à la borne négative, la région N à la borne positive, cf. figure 2.27).

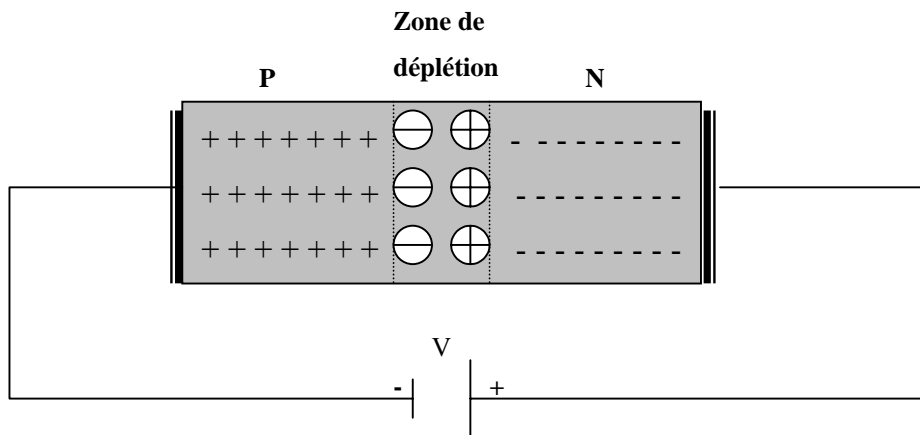


Figure 2.27 : Polarisation inverse de la jonction P-N.

Les fragments de nos agrégats sont stoppés dans la zone de déplétion, leurs énergies cinétiques sont alors transférées au silicium et converties en paires électron-trou. La charge collectée Q (intégrale du signal courant) est proportionnelle à l'énergie incidente E_c suivant la formule :

$$Q = \frac{E_c}{\varepsilon} e \quad (2.11)$$

où ε est l'énergie de création de la paire électron-trou (3.6eV dans le silicium) et e la charge électrique élémentaire.

L'utilisation de la relation (2.11) est le mode de fonctionnement habituel des détecteurs à semi-conducteur. Nous avons utilisé des détecteurs classiques sur ce principe pour les réglages, la normalisation et la détection de C^{++} (détecteurs : 8, dN, fV et fH). Les détecteurs utilisés étaient des détecteurs commerciaux ORTEC passivés et implantés c'est à dire composés de silicium dopé N (par addition de phosphore) et d'une faible épaisseur (50-100nm) P obtenue par implantation d'atomes de Bore. Les surfaces des détecteurs étaient de 50mm^2 ou 100mm^2 et de 600mm^2 pour le détecteur de C^{++} . Sur la figure 2.28 je présente un exemple de spectre de charge obtenu avec un détecteur classique pour un faisceau incident C_5^+ . Comme tous les fragments ont quasiment la même vitesse v_p , ce spectre de charge fournit en fait un spectre de masse (E_c dans l'expression (2.11) remplacé par $\frac{1}{2}mv_p^2$). Compte tenu du fait que les temps de réponse des pré-amplis et des amplificateurs de charge

(\approx quelques μ s) sont très supérieurs aux temps séparant l'arrivée de deux fragments (quelques ns) la charge totale créée par le ou les fragments est extraite. En d'autres termes, on ne sait pas résoudre l'état de fragmentation de la masse totale m détectée (par exemple la masse 2 peut être un agrégat C_2 ou 2 fragments C). Notons qu'il existe cependant un faible effet « agrégat » sur la collection de charge, celle-ci étant légèrement plus faible pour un C_n que pour nC (réduction variant entre 3% ($n=2$) et environ 10% ($n=10$)).

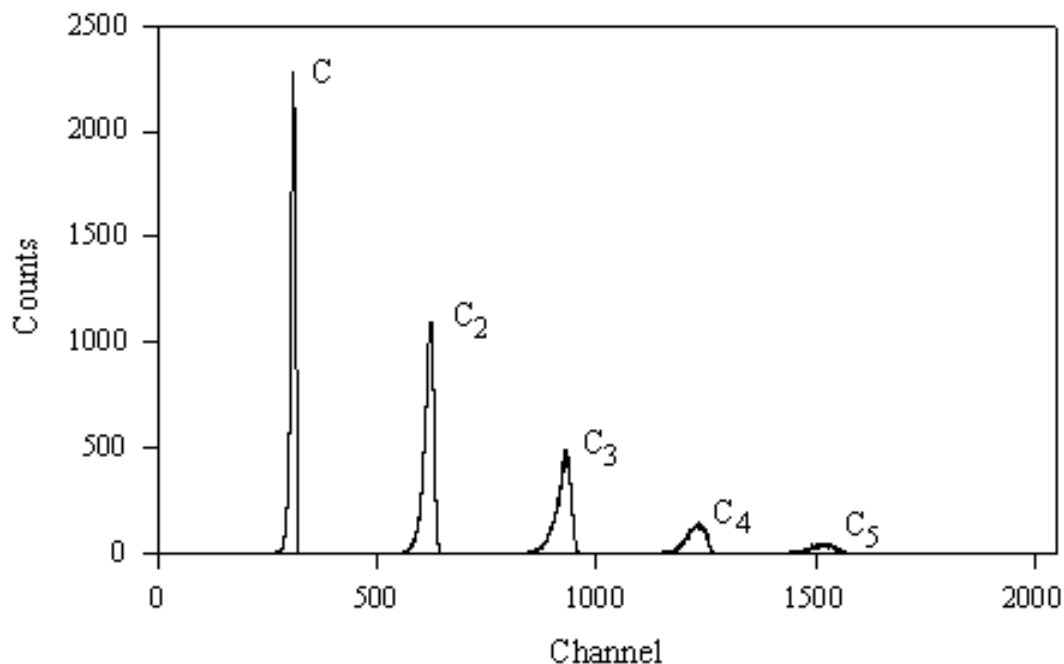


Figure 2.28 : Spectre de charge obtenu avec un détecteur classique des fragments neutres pour un faisceau incident C_5^+ (à une vitesse de 2.6ua).

2.2.5.6.3 Détecteurs à reconnaissance de forme

Le principe de ce détecteur est l'analyse de forme du signal de courant généré dans la diode par le freinage du ou des fragments. La collection de la charge dans le temps, en effet, dépend de la densité du plasma créé par l'impact du ou des fragments. Cette densité dépend de l'état de fragmentation de la masse incidente. En effet deux fragments séparés tombant sur des endroits différents du détecteur induisent une densité volumique de charge inférieure au cas où les deux fragments tombent au même endroit (Chabot M. *et al.*, 2002). La forme du signal de courant délivré par le détecteur suite à l'impact dépendra, donc, de l'état de fragmentation

de la masse incidente comme vu sur la figure 2.29 ci-dessous. Les détecteurs à reconnaissance de forme sont des détecteurs à barrière de surface épitaxiés fabriqués au service « détecteurs semi-conducteurs » de l'IPN d'Orsay. Sur un support de silicium (d'épaisseur 400 μm , résistivité 1 Ωcm) dopé fortement N, on fait croître sur sa surface, par épitaxie, une couche de silicium de 55 microns d'épaisseur et 10 $\text{k}\Omega\text{cm}$ de résistivité que l'on recouvre d'une fine couche d'Or de quelques centièmes de micron pour réaliser la jonction P-N et une des électrodes de collection de charges. De l'autre côté une couche d'aluminium (de l'ordre du micron) forme l'autre électrode d'alimentation du détecteur. Les surfaces des détecteurs utilisés étaient de 144 mm^2 , 625 mm^2 et 50 mm^2 . C'est sur le détecteur de petite surface (faible bruit) que la technique de reconnaissance de forme a été la plus performante (cf. chapitre 3).

Les détecteurs à reconnaissance de forme délivrent, sous l'impact d'un ensemble d'agrégats de masse totale m , un signal de courant dépendant à la fois de l'énergie totale incidente, donc de la valeur de la masse totale m , et de l'état de fragmentation c.a.d. du nombre de fragments incidents et de la masse individuelle de chacun.

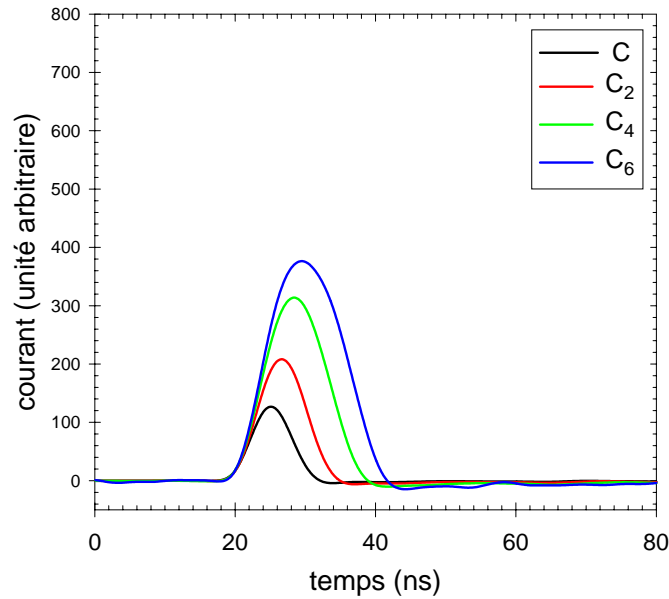


Figure 2.29 : Signaux de courant délivrés par le détecteur à reconnaissance de forme des fragments neutres suite à l'impact des fragments C_n ($n=1,2,4,6$) de même vitesse.

Par exemple, sur la figure 2.29, l'intégrale des signaux de courant fournit l'information de charge collectée et donc la masse du fragment incident, comme dans le mode de fonctionnement standard. La forme du signal est aussi influencée par cette masse. Plus la masse totale est grande, plus le signal est étalé dans le temps. La reconnaissance de forme permet aussi de résoudre le cas où plusieurs fragments arrivent en même temps sur le détecteur (cf. figure 2.30). On s'aperçoit, sur la figure 2.30, que si les deux signaux correspondent à la même masse $m = 4$, leurs amplitudes sont différentes. L'amplitude des signaux représente donc, à intégrale fixée, une signature de l'état de fragmentation de la masse incidente. Cette propriété nous permettra de résoudre les empilements de masses qui arrivent en même temps sur les détecteurs comme détaillé au chapitre 3.

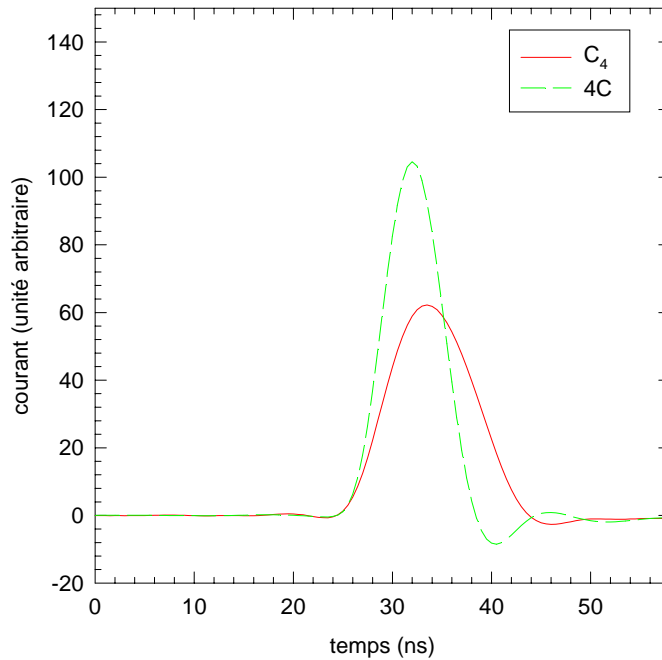


Figure 2.30 : Comparaison du signal de C_4 et $4C$.

La tension de polarisation des détecteurs est choisie de manière à avoir une meilleure collection des charges créées dans le détecteur, ce qui correspond à une énergie (intégrale du signal courant) maximale (cf. figure 2.31). On observe un abaissement de cette intégrale pour les faibles tensions, c'est un défaut de collection de charge. Cette intégrale reste stable au dessus d'un seuil de tension donné. Le choix des tensions est fixé, aussi, par la résolution en amplitude des signaux de courant correspondant à C_n et nC . Pour cela on relève le facteur de mérite (FDM) de chaque détecteur pour différentes tensions de polarisation.

$$FDM = \frac{A(nC) - A(C_n)}{\frac{1}{2}(\sigma(nC) + \sigma(C_n))} \quad (2.12)$$

A est l'amplitude (moyennée sur un grand nombre N d'évènements) du signal de courant et σ l'écart quadratique moyen de l'amplitude.

Le facteur de mérite présente un maximum pour une certaine tension de polarisation (cf. figure 2.32). La résolution est la meilleure en ce point.

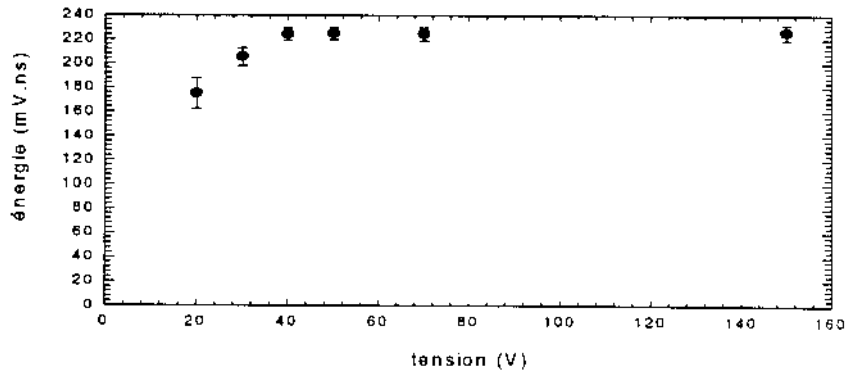


Figure 2.31 : Evolution de l'énergie (intégrale du signal courant généré par l'impact de 4C) en fonction de la tension de polarisation. (Réf. : Martinet G. 2001).

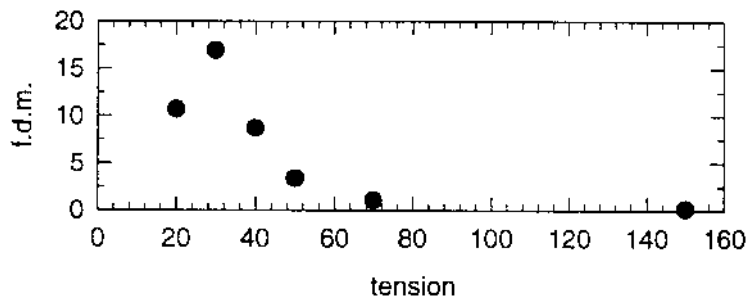


Figure 2.32 : Evolution du facteur de mérite en amplitude 4C-C₄ en fonction de la tension de polarisation. (Réf. : Martinet G. 2001).

Pour pouvoir satisfaire à la fois à une bonne collection de charges et un bon facteur de mérite, nous avons du réaliser un compromis propre à chaque détecteur. Les tensions de polarisation ont été optimisées en ligne sur chaque détecteur. Leurs valeurs, entre 10 et 70V, sont très inférieures au tensions utilisées en fonctionnement standard.

2.2.6 Electronique et acquisition

Les signaux délivrés par les détecteurs représentent le support d'information, essentiel, de notre expérience. Cette information est véhiculée au travers d'une chaîne électronique d'acquisition développée avec l'aide du service électronique physique de l'IPN. On a travaillé avec deux types de chaîne, la première est une chaîne standard pour la spectrométrie de charge (utilisée pour la normalisation et les réglages), la deuxième est une chaîne numérique utilisée pour le codage et l'enregistrement des signaux de courant.

Dans la chaîne de spectrométrie de charge (cf. figure 2.33) les détecteurs Silicium ORTEC sont reliés à des pré-amplis de charge (PAC) type ORTEC 142 B. La sortie énergie (signal proportionnel à la charge collectée) des PAC est connectée à un amplificateur ORTEC et dirigée ensuite vers un codeur ADC (codeur d'amplitude de type Lecroy 3351 intégré à un châssis CAMAC) codant sur 12 bits (4096 canaux). La sortie temps (signal dont le front de montée est rapide \sim ns) est dirigée vers un amplificateur rapide ORTEC puis vers un discriminateur à fraction constante qui génère un pulse logique. Les signaux logiques correspondant aux fragments neutres et aux agrégats incidents sont envoyés en parallèle vers les échelles CAMAC (pour les mesures de normalisation et les réglages) et vers un module logique OU. Celui-ci génère un pulse logique au passage d'un événement sur l'une ou l'autre des deux voies. Cette impulsion logique est envoyée vers un module REDUV (retard à durée variable) qui déclenche l'acquisition des entrées du codeur ADC. Une fois l'acquisition achevée le codeur appelle, via le bus CAMAC, le Microprocesseur (MIPRE) qui transmet les données à un PC et réarme le codeur pour l'impulsion suivante.

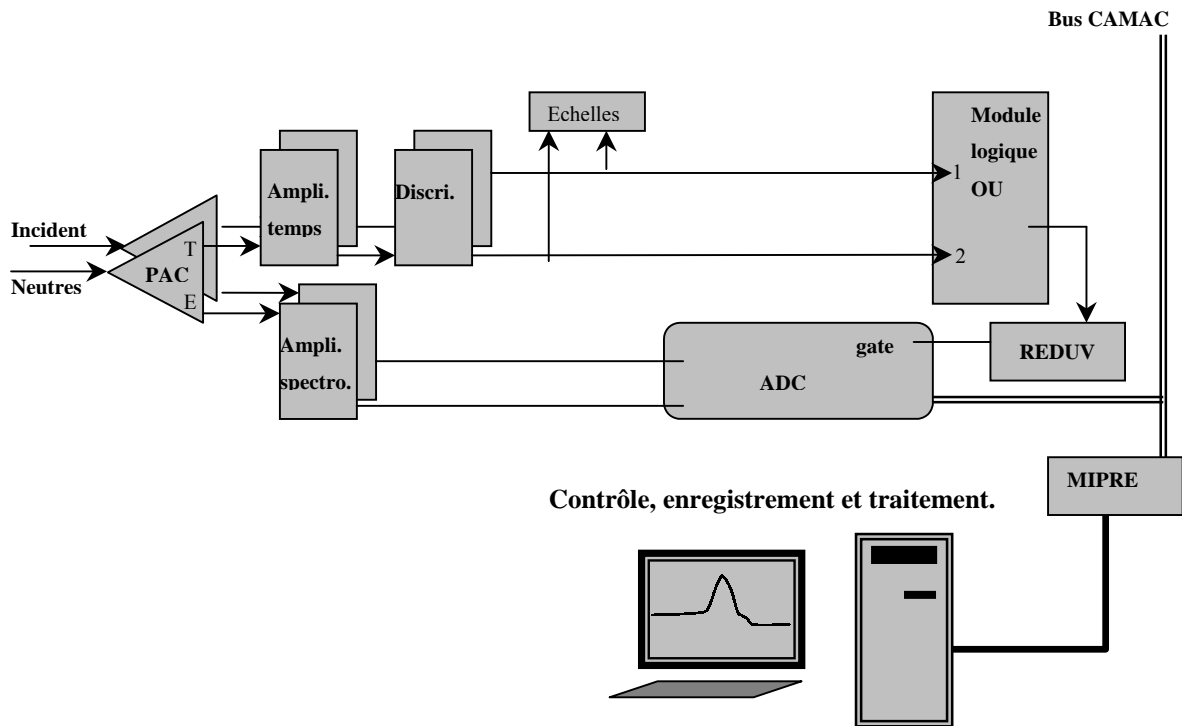


Figure 2.33 : Chaîne de spectrométrie de charge.

Dans la chaîne numérique (cf. figure 2.34), les détecteurs ne sont plus reliés à des pré-amplis de charge, mais à des pré-amplificateurs de courant qui permettent d'avoir l'évolution de la charge collectée en fonction du temps, donc, le signal courant. Les pré-amplificateurs utilisés ont une bande passante de 700 MHz. Deux types de pré-amplificateur avec des gains différents (1ERA et 2ERA), fabriqués par le service d'électronique physique de l'IPN ont été utilisés, sont montés au plus près des détecteurs dans la chambre de détection. Les transistors utilisés au sein des pré-amplificateurs sont des transistors bipolaires BFP405 (issus des technologies de télécommunication). A la sortie des huit pré-amplis utilisés les signaux (adaptés 50Ω) sont séparés chacun en deux. L'un est dirigé vers l'une des huit entrées du numériseur acquis 8 voies (impédance d'entrée 1MΩ), l'autre vers un ampli temps ORTEC 474 (impédance d'entrée 50Ω). A la sortie des amplis temps, les huit signaux correspondants aux 8 détecteurs sont raccordés à un discriminateur à seuil. C'est un discriminateur huit voies

LRS model 620CL. Il génère une impulsion logique lors du passage d'un seuil réglable. Les signaux logiques servent à avoir un comptage sur des échelles d'une part, et à la logique de décision d'autre part. En effet les impulsions logiques sont acheminées, par la suite, vers un module logique « OU » 8 voies SEP409. L'impulsion logique « OU » transite par un module REDUV (retard à durée variable) IPN SEP200. A la sortie du REDUV une impulsion de durée choisie est dirigée sur le trigger externe du numériseur acqiris et déclenche, ainsi, l'acquisition de données et le stockage d'informations. Acqiris permet de coder 8 voies en même temps. Le numériseur est constitué de 4 cartes numériseurs 8 bits. Chaque carte supporte deux entrées, donc deux voies. Au total il y a 8 voies d'acquisition, chacune numérisée à 2 Giga-échantillons par seconde avec une bande passante de 500 MHz. Chaque signal (événement physique) est codé sur 2000 points ou canaux. Un canal correspond à 500 ps. Une carte IC200 relie le numériseur à un PC bi-processeur (deux Pentium IV à 1.2 GHz, 512 MO RAM) et assure un transfert qui peut atteindre 100Mb/s. Le PC est relié à un lecteur de bande DLT8000 (capacité : 80 GO/bande) pour le stockage de données et au réseau TCP/IP du Tandem pour le contrôle et le traitement en ligne.

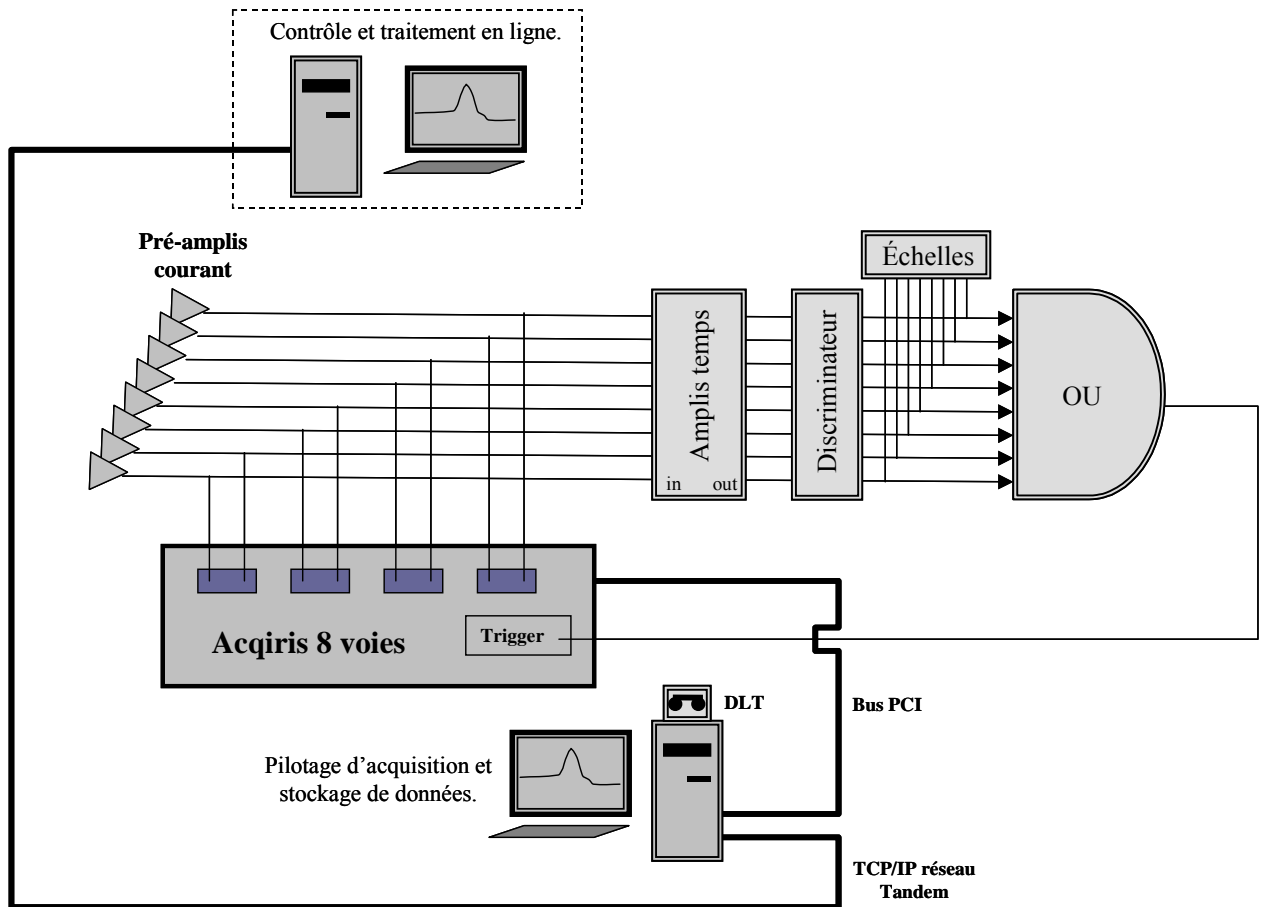


Figure 2.34 : Chaîne numérique d'acquisition, de contrôle, de traitement en ligne et de stockage de données.

Les différentes étapes de l'acquisition sont gérées par un programme développé par le service d'informatique de l'IPN d'Orsay. Ce logiciel d'acquisition s'appelle NARVAL (Nouvelle Acquisition Real-time Version 0.1 Avec Linux). Il remplace l'ancien système d'acquisition OASIS de l'IPN. NARVAL utilise le langage objet Ada95. Il gère le transfert et le stockage de données et l'interaction de l'utilisateur avec l'ensemble.

2.2.7 Déroulement typique d'un « run »

Un « run » est une séance de prise de données pour un faisceau incident donné. Les étapes de déroulement d'un run sont typiquement les suivantes :

- Diagnostic faisceau (avec l'ensemble SIFAGA : détecteur Silicium, cage de Faraday, galette micro-canaux).
- Réglage de l'ouverture des fentes d'entrée du dispositif AGAT.
- Mesure du profil horizontal du faisceau (scan latéral avec une fente verticale).
- Positionnement vertical du jet (profil vertical avec capillaire).
- Mesure du profil de recouvrement jet-faisceau.
- Positionnement du doigt pour occulter les agrégats incidents qui n'ont pas réagi.
- Recherche des tensions optimum sur les détecteurs à reconnaissance de forme.
- Prise de données avec entrée du jet gazeux par le capillaire positionné juste au dessus du faisceau (mesure avec présence du jet).
- Prise de données sans jet gazeux (mesure de fond). Entrée du gaz par le capillaire positionné sur le coté de la chambre à collision loin du faisceau (pour la soustraction du fond).
- Mesures de normalisation pour l'extraction des probabilités absolues d'évènements.

2.3 Conclusion

En résumé, j'ai présenté dans une première partie de ce chapitre les différentes sources d'agrégats ainsi que certaines méthodes de sondage des agrégats et d'étude de leur relaxation (fragmentation). La deuxième partie a été dédiée à la description détaillée de notre dispositif expérimental. Ce dernier est constitué de trois grandes parties, la sources d'agrégats (« sputtering source »), l'accélérateur Tandem et le dispositif AGAT (Agrégat-Atome). J'ai, aussi, présenté le principe de notre expérience basé sur la collision en cinématique inverse. Le dispositif AGAT, quant à lui, est formé, aussi, de trois parties essentielles, la chambre de collision (jet d'hélium), le déflecteur électrostatique (pour le tri en q/m) et la chambre de détection qui loge les détecteurs à semi-conducteur. J'ai présenté les détecteurs utilisés et leur principe de fonctionnement, entre autre le principe de base de la reconnaissance de forme. La dernière partie du présent chapitre a été consacrée à l'électronique d'acquisition, ainsi que la chaîne informatique qu'il y a derrière.

Bibliographie du chapitre 2

- Andersen J. U. *et al.* *On the concept of temperature for a small isolated system.* J. Chem. Phys. **114**, p. 6518-6525 (2001).
- Antoine R. *et al.* *Dissociation pathways and binding energies of $(\text{LiH})_n\text{Li}^+$ and $(\text{LiH})_n\text{Li}_3^+$ clusters.* J. chem. Phys. **104**, p. 110 (1996).
- Barat M. *et al.* *Collision induced fragmentation of small ionic sodium clusters. II. Three-body fragmentation.* J. Chem. Phys. **13**, p. 1061 (2000).
- Borderie B. *Dynamics and thermodynamics of the liquid-gaz phase transition in hot nuclei studied with the INDRA array.* J. Phys. G : Nuclear and Particle Phys. **28**, p. R217 (2002).
- Bréchnignac C. *et al.* *Experimental evidence for anharmonic and rotational effects in the evaporation of sodium clusters.* Chem. Phys. Lett. **335**, p. 34-42 (2001).
- Campi X. *et al.* *Analysing fragmentation of simple fluids with percolation theory.* Eur. Phys. J. D **11**, p. 233-238 (2000).
- Chabot M. *et al.* *Shape analysis of current pulses delivered by semiconductor detectors : A new tool for fragmentation studies of high velocity atomic clusters and molecules.* Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B **197**, 155-164 (2002).
- De Heer Walt A. *Simple metal clusters.* Rev. Mod. Phys. **65** (3), p. 611-676 (1993).
- Derkatch A. M. *et al.* *Branching ratios in dissociative recombination of C_2H^+ molecular ion.* J. Phys. B **32**, p. 3391-3398 (1999).
- Diu B. *et al.* *Élément de physique statistique.* Paris, Hermann, 1989, p. 334.
- Fossé R. *Excitation et fragmentation de petits agrégats de carbone par impact atomique de haute vitesse.* Thèse : Phys., Université Paris 6, 2000, 204 p.
- Fromherz R. *et al.* *Isomer-Resolved Ion Spectroscopy.* Phys. Rev. Lett. **89**, p. 083001 (2002).
- Gobet F. *et al.* *Cluster multifragmentation and percolation transition : A quantitative comparison for two systems of the same size.* Phys. Rev. A **63**, p. 033202 (2001).

Bibliographie du chapitre 2

- Hagena O.F. *Formation of silver clusters in nozzle expansions*. Z. Phys. D **20**, p. 425-428 (1991).
- Heinebrodt M. *et al.* *Fission of doubly charged binary metal clusters*. Eur. Phys. J. D **9**, p. 133-136 (1999).
- Johnston Roy L. *Atomic and Molecular Clusters*. London :Taylor & Francis, 2002. Chapitre Cluster : Types, Sizes and Experiments.
- Keller O. *et al.* *Dissociation excitation of the fluoromethanes by electron impact*. Eur. Phys. J. D **4**, p. 309-319 (1998).
- Kemper P. R. and Bowers M. T. *Electronic-state chromatography : application to first-row transition-metal ions*. J. Phys. Chem. **95**, p. 5134-5146 (1991).
- Larsen R.A. *Seeded supersonic alkali atom beams*. Rev. Sci. Instrum. **45**, p. 1511-1516 (1974).
- Lépine F. *Imagerie des photoélectrons, sonde de dynamique : des atomes...aux agrégats*. Thèse : Phys., Université Lyon 1, 2003, 219 p.
- Lifshitz C. *Carbon clusters*. Int. J. Mass Spectrometry **200**, p. 423-442 (2000).
- Martin S. *et al.* *Emission of singly and doubly charged light fragments from C_{60}^{r+} ($r=4-9$) in Xe^{25+} - C_{60} collisions*. Phys. Rev. A **66**, p. 063201 (2002).
- Martinet G., *fragmentation d'agrégats de carbone neutres formés par collision atomique à haute vitesse*. Thèse : Phys., Université Paris-sud, 2004, 163 p.
- Martinet G. *Etude d'un nouveau procédé d'identification de particules. Application à l'étude de la fragmentation des agrégats C_n ($n=1-9$)*. Rapport de stage DEA MIP, 2001.
- Matt S. *et al.* *Quantitative investigation of the kinetic energy release in metastable decay reactions of $(O_2)^+_{n=2-10}$ ions : Evidence for a change in metastable decay mechanism as a function of cluster size*. J. Chem. Phys. **116**, p. 7583 (2002).
- Pargellis A. N. *Estimation carbon cluster binding energies from measured C_n distributions $n \leq 10$* . J. Chem. Phys. **93**, p. 2099-2108 (1990).
- Pargellis A. N. and Seidl M. *Sputtering carbon ions from cesiated graphite surfaces*. J. Vac. Sci. Tech. **A1 3**, p. 1388-1393 (1983).
- Sowa Resat M. *et al.* *N-O versus N-N bond activation in reaction of N_2O with carbon cluster ions : Experimental and ab initio studies of the effects of geometric and electronic structure*. J. Chem. Phys. **100**, p. 8784-8794 (1994).

Bibliographie du chapitre 2

- Tarisien M. *et al.* *Ion-induced molecular fragmentation : beyond the coulomb explosion picture.* J. Phys. B **33**, p. L11-L20 (2000).
- Van Orden A. and Saykally R.J. *small carbon clusters : Spectroscopy, Structure, and Energetics.* Chem. Rev. **98**, p. 2313-2357 (1998).
- Von Helden G. *et al.* *Carbon cluster cations with up to 84 atoms : Structure, formation mechanism, and reactivity.* J. Phys. Chem. **97**, p. 8182-8192 (1993).
- Wohrer K. *et al.* *A method for « on-line » determination of beam-jet overlaps ; application to cluster fragmentation studies.* Rev. Sci. Instrum. **71**, p. 2025-2031 (2000).
- Wohrer K. *et al.* *Dissociative and non-dissociative electron capture in medium-velocity cluster-atom collisions ; evidence of contribution due to multi-electron processes.* J. Phys. B **33**, p. 4469-4481 (2000).

Chapitre 3 : Outils d'extraction et d'analyse des données

Après avoir vu, dans le chapitre 2, le principe de notre expérience ainsi que les différentes parties du dispositif expérimental, je présente dans ce chapitre les techniques d'extraction et d'analyse des données. Je montre comment on utilise la forme du signal de courant dans la résolution des diverses voies de fragmentation. C'est la technique de reconnaissance de forme qui a été évoquée au chapitre 2. Ce qui est nouveau dans cette méthode par rapport à la spectroscopie classique de charge, est le fait qu'on ne s'intéresse plus seulement à la charge formée dans les détecteurs suite à l'impact d'une masse donnée, mais aussi, à la manière dont elle est collectée dans le temps

Je vise dans ce chapitre à donner une réponse à la question : comment à partir de la forme du signal de courant on arrive à résoudre toutes les masses produites par fragmentation ?

Dans un premier paragraphe du chapitre, je présente le logiciel graphique qui nous a permis de générer une base de données et la gérer ainsi que les outils de traitement du signal utilisés. Le deuxième paragraphe est consacré à la présentation de la méthode d'extraction du nombre d'évènements correspondant aux différents processus électroniques. Dans le troisième paragraphe je montre comment les rapports de branchement ont été extraits. Le dernier paragraphe est consacré à la présentation de la méthode d'extraction des sections efficaces absolues.

3.1 Le logiciel graphique de dépouillement et les outils d'analyse du signal

3.1.1 Formatage des données brut enregistrées sur les bandes DLT

Pendant les expériences les données sont enregistrées sur des bande magnétiques DLT sous format binaire. Ces données correspondent aux signaux de courant des huit voies d'acquisition. Les signaux sont échantillonnés sur 2000 canaux de largeur 500ps et codés sur 8bits. L'architecture des données enregistrées pendant les expériences d'avril et juin 2003 est la suivante, sachant qu'elle peut changer d'une expérience à l'autre :

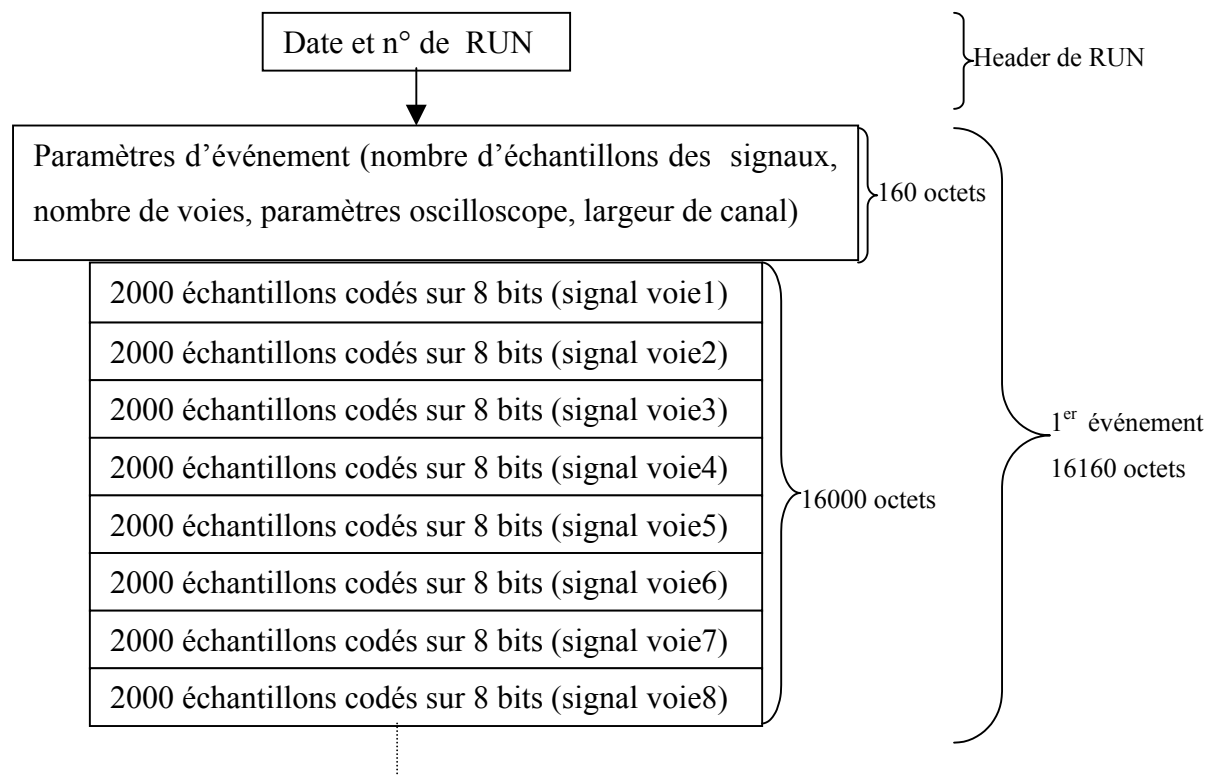


Figure 3.1 : architecture des données enregistrées sur bandes DLT (expériences d'avril et juin 2003).

J'ai développé des codes en langage C pour lire les bandes magnétiques et extraire uniquement les signaux. Les signaux, ainsi extraits, sont enregistrés sur disque dans huit fichiers correspondant chacun à une voie d'acquisition donnée. Un deuxième programme, que j'ai développé, me permet de lire les huit fichiers en coïncidence. A chaque événement correspond 8 signaux (1 sur chaque voie ou fichier). Les signaux sont filtrés et splinés (cf. outils de traitement des signaux), puis leurs caractéristiques de forme (amplitude, intégrale, moment) sont extraites et stockées dans une base de données gérée par un logiciel graphique multi-paramétrique. C'est le logiciel DP2 (cf. paragraphe suivant). On a fabriqué grâce à ce programme un espace à n dimensions ou n paramètres (ndim), formé, dans notre cas, par les n caractéristiques des 8 signaux de chaque événement plus le numéro d'événement, le numéro de RUN, le nombre de détecteurs touchés (multiplicité de l'événement) et autres paramètres comme la valeur du fond, la position du canal correspondant au maximum du signal, etc...

3.1.2 Le logiciel graphique de dépouillement

C'est un logiciel de dépouillement multi-paramétrique développé à l'IPN d'Orsay par L.Tassan-Got et J.F.Rabasse. Il permet d'exploiter et de visualiser les paramètres de la base de données ndim. DP2 offre une interface de visualisation de spectres bidimensionnels (bidim) (cf. figure 3.2). Chaque point d'un bidim représente un événement. Ce qui nous a permis de visualiser les caractéristiques des signaux sur une voie ou , en coïncidence sur deux voies. Il est aussi possible de visualiser les projections 1D des bidims (spectre à une dimension, cf. figure 3.3). DP2 peut interagir avec des programmes en Fortran ou en C, j'ai exploité cette propriété pour automatiser l'extraction du nombre d'événements correspondant à un processus électronique donné (cf. paragraphe 3.2), ce qui, avant, se faisait à la main en traçant des contours et en relevant le nombre d'événements qu'ils contiennent. Avec DP2 on peut définir et sauvegarder des grilles, des contours et des labels de contours et de relever le nombre de coups dans chaque contour. Une grille définit un spectre bidimensionnel. Dans une grille on peut définir des contours qu'on peut utiliser par la suite comme filtre de sélection d'événements. Un contour est une ligne fermée qui délimite un ensemble d'événements (groupe de points dans un spectre bidim, cf. figure 3.4). Pour identifier un contour on lui attribue un label, c'est un entier naturel. Ce label peut correspondre, par exemple, à la charge

des fragments représentés par les événements au sein du contour. La grille avec ses contours et leurs labels correspondants sont sauvegardés dans un fichier `nom_grille.grl`. Ce fichier peut être chargé à l'aide d'un programme C ou fortran en y intégrant des routines de chargement de grilles disponibles dans une bibliothèque. Une fois la grille chargée, en recalculant les paramètres d'un événement donné on peut savoir à quel contour de la grille il appartient et relever le label du contour correspondant.

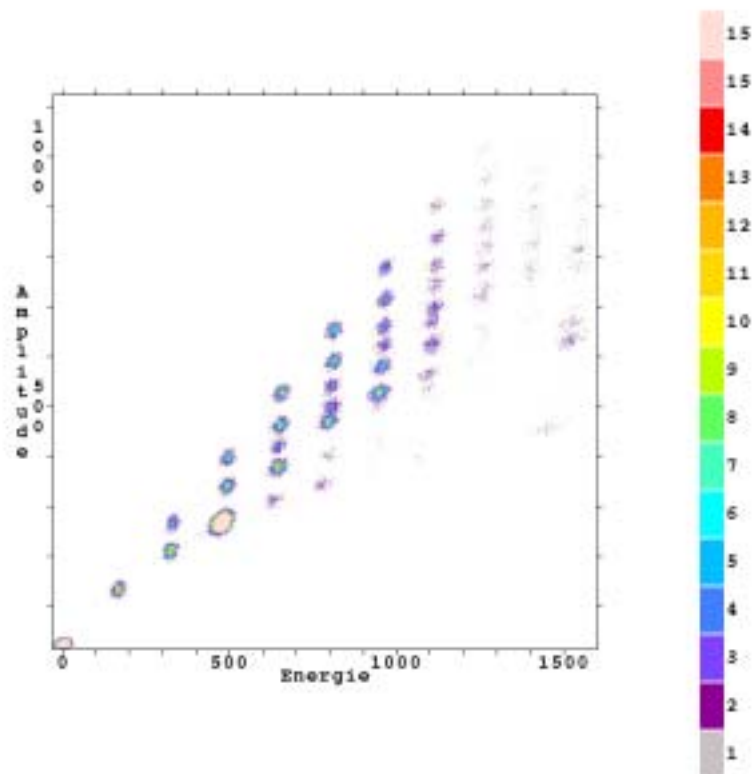


Figure 3.2 : Exemple de spectre bidimensionnel représentant l'amplitude en fonction de l'intégrale (énergie) des signaux de courant correspondant à la voie de détection des fragments neutres (unités arbitraires).

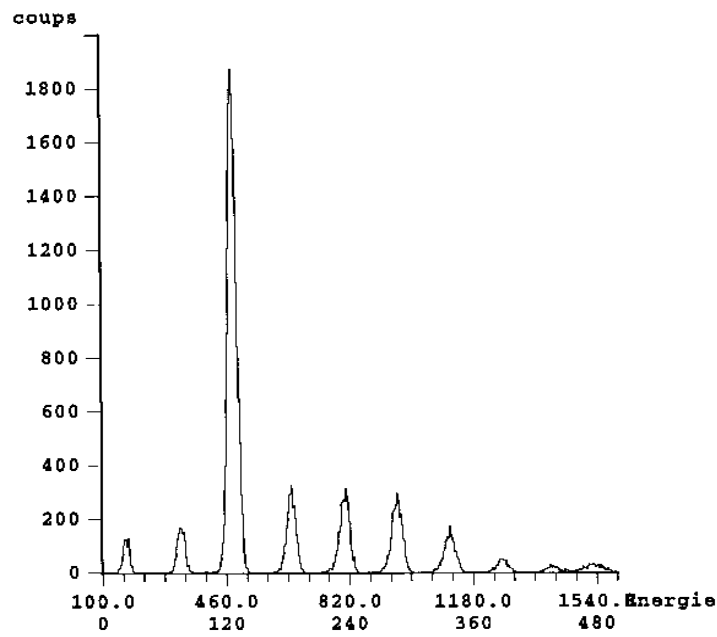


Figure 3.3 : Spectre de masse de la voie de détection des neutres (projection de la figure 3.2 sur l'axe des énergies).

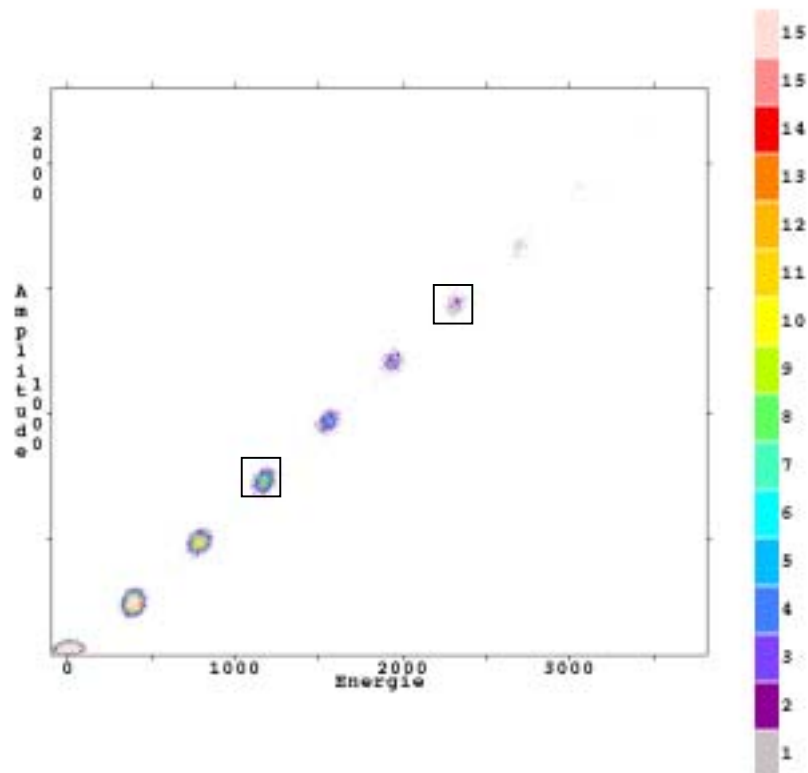


Figure 3.4 : Spectre énergie-amplitude de la voie de détection des fragments C^+ . Ce spectre peut être défini comme une grille contenant deux contours tracés dans un but illustratif.

3.1.3 Les outils numériques de traitement des données

Afin de limiter le bruit, les signaux sont filtrés. Le filtre que j'ai utilisé est un filtre simple, c'est un lissage du signal qui consiste à faire une moyenne glissante du signal sur $n+1$ points. Chaque point du signal devient égal à la moyenne de sa valeur, des $n/2$ points qui le précèdent et des $n/2$ points qui le suivent (n pair). Si $S(k)$ est la valeur du signal au canal k , mathématiquement le filtrage s'exprime ainsi :

$$S'(t_k) = \frac{1}{n+1} \sum_{-n/2}^{n/2} S(t_{k+i}) \quad (3.1)$$

Ce qui revient à écrire :

$$S' = \frac{1}{n+1} S \otimes \text{rect}_{T_n} \quad \text{où } \otimes \text{ signifie produit de convolution} \quad (3.2)$$

$$\text{rect}_{T_n}(t) = 1 \text{ si } |t| \leq T_n/2 \text{ sinon } \text{rect}_{T_n}(t) = 0 \quad (3.3)$$

$T_n = (n+1)T_{\text{canal}}$, $T_{\text{canal}} = 0.5\text{ns}$ (largeur en temps d'un canal, nos signaux sont codés sur des canaux de 0.5ns ce qui correspond à une fréquence d'échantillonnage $f_e=2\text{GHz}$). La transformée de Fourier de S' , \hat{S}' , est le produit de la transformée de Fourier de S , \hat{S} et du créneau carré, soit :

$$\hat{S}'(v_k) = \frac{T_n}{n+1} \frac{\sin(\pi v_k T_n)}{\pi v_k T_n} \hat{S}(v_k) = \frac{T_n}{n+1} \text{sinc}(\pi v_k T_n) \hat{S}(v_k) \quad (3.4)$$

Le spectre fréquentiel du signal filtré est donc modulé par une fonction $\text{sinc}()$ dont le premier nœud (fréquence de coupure du filtre) se situe à $v_k^c = \frac{1}{T_n} = \frac{1}{(n+1)T_{\text{canal}}}$. La fréquence de coupure relative au filtre dépend, donc, à la fois de la fréquence d'échantillonnage et du nombre de points utilisés dans le calcul de la moyenne glissante. Cette fréquence de coupure est d'autant plus faible que, n est grand et f_e est petite. Il faudra, donc, éviter de prendre un nombre n trop grand au risque de filtrer des fréquences présentes dans la partie intéressante du signal et non pas seulement dans le bruit. Pour $n = 4$, donc, un nombre total de points utilisés

dans le filtrage égal à 5 et pour une fréquence $f_c=2\text{GHz}$ ($T_{\text{canal}}=0.5\text{ns}$), $\nu_k = 400\text{MHz}$, ce qui est supérieur à la fréquence de coupure de la bande fréquentielle caractéristique de nos signaux et qui est d'environ 170MHz (cf. figure 3.5).

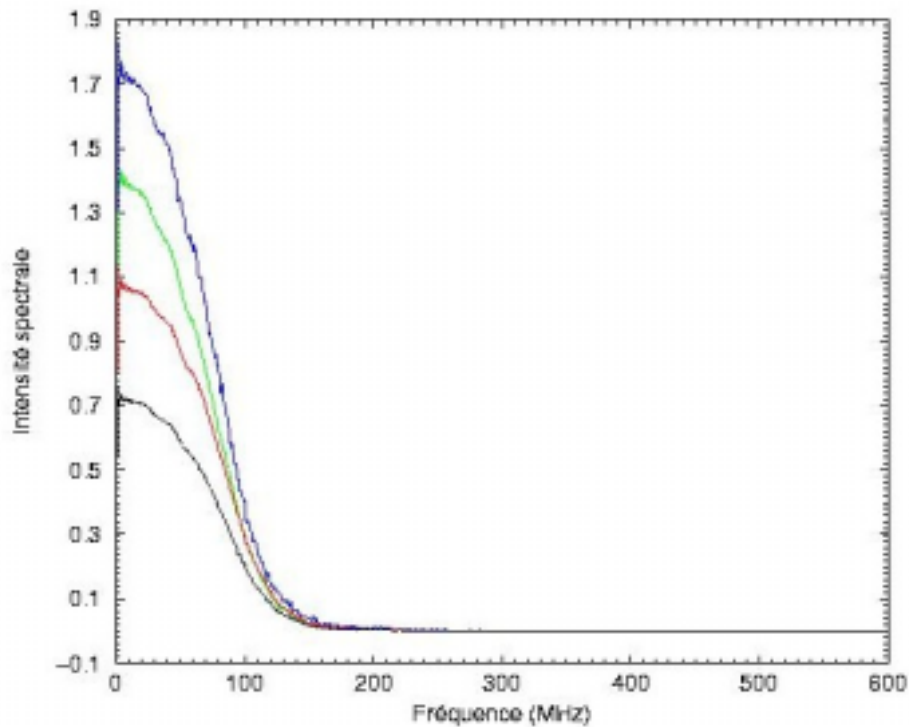


Figure 3.5 : Intensité spectrale des signaux de courant moyens délivrés par le détecteur des fragments neutres suite à l'impact de 2C (noir), 3C (rouge), 4C (vert), 5C (bleu).

Les temps de montée des signaux de nC sont les plus courts (cf. figure 3.14), donc, la bande de fréquence des nC est la plus large. On est alors sûr que quelque soit l'état de fragmentation des agrégats, la bande de fréquence correspondante est toujours inférieure à celle des signaux relatifs à nC .

Le nombre de points $n+1$ utilisé dans le calcul de la moyenne est choisi de manière à filtrer le bruit sans dégrader l'amplitude du signal. Le nombre n retenu est celui qui donne la meilleure résolution en amplitude sans filtrer les fréquences propres au signal. Pour cela j'ai relevé le

facteur de mérite en amplitude pour différentes valeurs de n. Sur la figure 3.6 je présente l'évolution du facteur de mérite C_2 -2C en fonction de n+1.

$$FDM = \frac{A(2C) - A(C_2)}{\frac{1}{2}(\sigma(2C) + \sigma(C_2))} \quad (3.2)$$

où $A(2C)$ (respectivement $\sigma(2C)$) est la valeur moyenne d'amplitude des signaux de courant générés par l'impact de 2C (respectivement la variance) et $A(C_2)$ (respectivement $\sigma(C_2)$) est la même quantité correspondante à l'impact du fragment C_2 .

Le meilleur FDM est réalisé pour un nombre de points de filtrage égal à 5. Ce nombre a été adopté pour filtrer tous les signaux.

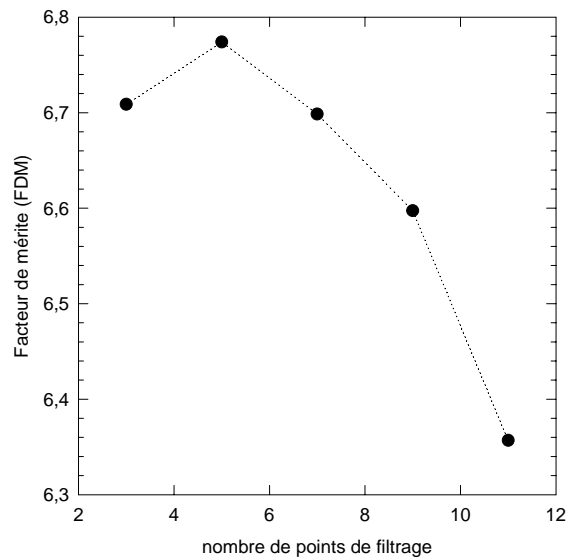


Figure 3.6 : Evolution du facteur de mérite correspondant à la résolution en amplitude, en fonction du nombre de points de filtrage (cas de la résolution des pics 2C et C_2).

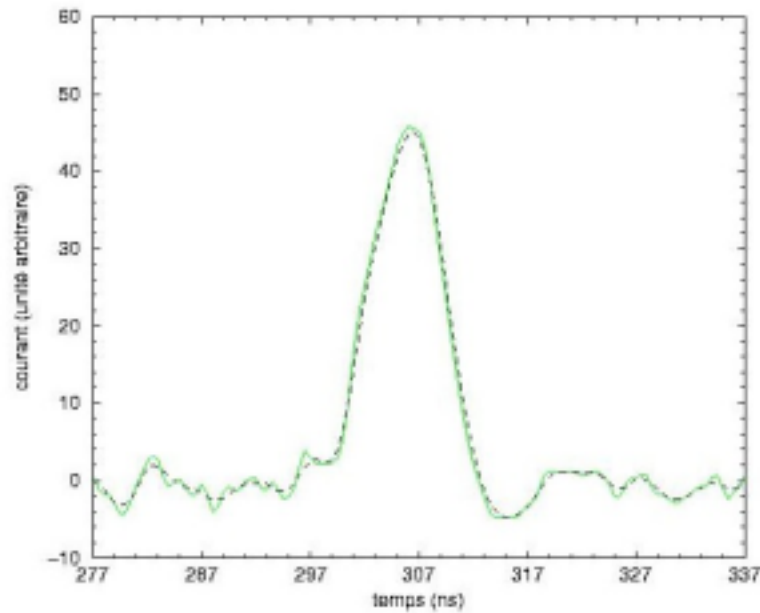


Figure 3.7 : Forme du signal de courant avant (trait continu, signal brut) et après filtrage (trait interrompu), cas du signal correspondant au fragment C₂.

Pour améliorer la précision sur les canaux temps, une augmentation artificielle de la fréquence d'échantillonnage a été réalisée. Elle consiste à faire un *spline* ou interpolation en rajoutant des points entre les points du signal brut. La précision initiale sur un canal étant de 500ps pour une fréquence d'échantillonnage de 2GHz, après un *spline* de 5 (entre deux points initiaux on rajoute 5points) la précision est de 100ps. Cependant, la fréquence d'échantillonnage influe sur le temps de traitement des signaux et ralentit les programmes de dépouillement. Pour faire le *spline* j'ai utilisé la librairie FFTW (Fastest Fourier Transform in the West). FFTW est composée d'une collection de routines codées en C, permettant de calculer la transformée de Fourier discrète. Le *spline* est fait en deux étapes. La première consiste à calculer la transformée de Fourier du signal initial de N_i points (2000 dans notre cas). Dans l'espace des fréquences on rajoute des composantes nulles aux hautes fréquences pour atteindre le nombre de points N_f souhaités. Mathématiquement on peut résumer ceci par la formule suivante :

$$\hat{S}'(v_k) = \hat{S}(v_k) \text{rect}_{f_c}(v_k) \quad (3.3)$$

\hat{S} est le signal fréquentiel, v_k la fréquence, f_e fréquence d'échantillonnage.

$$rect_{f_e}(v_k) = 1 \text{ si } 0 \leq v_k \leq f_e/2 \text{ sinon } rect_{f_e}(v_k) = 0 \quad (3.4)$$

La transformée de Fourier inverse du signal fréquentiel \hat{S} donne le signal courant avec le nombre de points N_f et la nouvelle fréquence d'échantillonnage souhaitée (10GHz dans notre cas). Cette manœuvre n'est justifiée que si, vraiment, les composantes hautes fréquences du signal sont effectivement nulles et que la bande fréquentielle caractéristique des signaux est inférieure à $f_e/2$. On applique, ainsi, implicitement le théorème de Shannon. Ce théorème stipule que le signal original peut être reconstitué par la transformée de Fourier inverse du spectre fréquentiel si la fréquence maximale du signal d'origine est inférieure à la fréquence d'échantillonnage divisée par 2 ($f_e/2$) alors que les composantes spectrales supérieures à $f_e/2$ seront perdues dans le cas contraire. La bande passante de nos signaux s'arrête à une fréquence de coupure d'environ $f_c=170\text{MHz}$. La fréquence d'échantillonnage dans notre cas est de 2GHz ($f_e/2 > f_c$). Donc la procédure utilisée pour *spliner* les signaux ne modifie pas la composition spectrale de nos signaux et elle préserve, donc, la forme initiale du signal ainsi *spliné*, tout en améliorant la précision sur le temps. La précision sur le temps est primordiale si on veut faire une spectroscopie de temps d'arrivée (projet futur de notre équipe).

3.1.4 Optimisation de la résolution en énergie

L'énergie des fragments incidents, et donc leurs masses puisque tous les fragments ont la même vitesse (cf. chapitre 2 § 2.2.6.6), sont déduites à partir de l'intégrale numérique du signal de courant résultant de leurs impacts sur les détecteurs. L'intégrale est faite sur une fenêtre temps de largeur donnée. Une fenêtre trop large intégrerait beaucoup de bruit et peut détruire la résolution en énergie. De même une fenêtre trop petite tronquerait le signal et détruit la résolution. Sur la figure 3.8 je présente deux spectres de masse des fragments neutres pour un faisceau incident C_5^+ correspondant à différentes fenêtres ou portes d'intégration. Sur le spectre de gauche une porte de 200 canaux est utilisée dans le calcul de l'intégrale du signal de courant. Sur le spectre de droite c'est une porte de 40 canaux qui est utilisée. On voit sur le deuxième spectre que la résolution en masse est meilleure que celle

observée sur le premier spectre où certaines masses se recouvrent, comme les masse (C_4) et (C_5) par exemple.

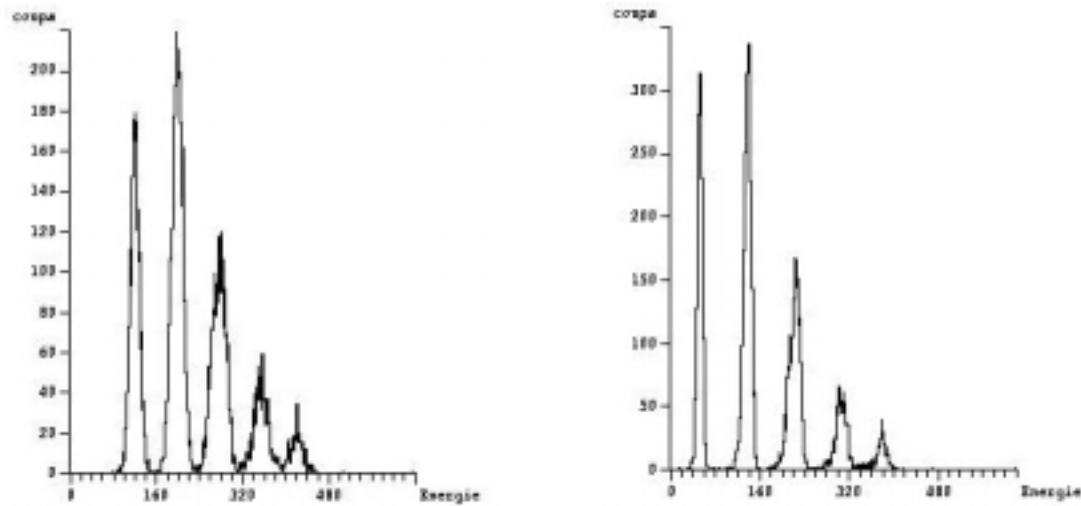


Figure 3.8 : spectres de masse des fragments neutres pour un faisceau incident C_5^+ correspondant à des portes d'intégration de largeur 200 canaux (spectre de gauche) et 40 canaux (spectre de droite).

La largeur de la fenêtre d'intégration est choisie de manière à encadrer la partie essentielle du signal et avoir une meilleure résolution en masse. Pour cela j'ai extrait le facteur de mérite (FDM) en énergie pour différentes portes d'intégration. Sur la figure 3.9 je présente l'évolution du FDM correspondant à la résolution des pics (C_2) et (C_3). On voit, sur cette figure, que le FDM est mauvais (faible) pour les petites portes ainsi que pour les portes trop larges.

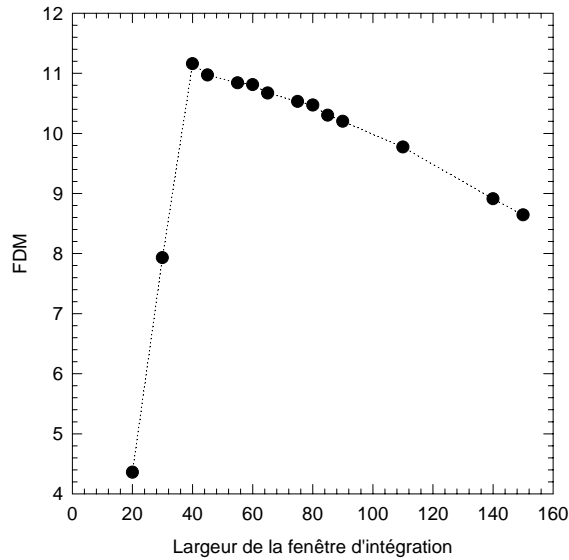


Figure 3.9 : Evolution du facteur de mérite de la résolution des masses (C_2) et (C_3) en fonction de la largeur de la porte d'intégration.

3.2 Extraction des probabilités absolues des différents processus électroniques

3.2.1 La méthode des contours

L'extraction des probabilités relatives des différents processus électroniques, nécessite la connaissance de la charge totale portée par l'agrégat juste après la collision pour chaque événement (cf. chapitre 2 § 2.2). Cette charge totale Q est égale à la somme des charges individuelles de chaque fragment. J'ai développé un programme en langage C qui nous donne le nombre d'événements correspondant aux différentes valeurs de la charge totale Q . L'automatisation de l'extraction du nombre d'événements est rendue possible par la capacité du logiciel DP2 à sauvegarder des grilles et des contours et à rendre compte à un programme extérieur de la présence d'un événement à l'intérieur d'une grille et d'un contour donné. Pour

comprendre la procédure raisonnons sur une voie de détection, celle qui correspond au détecteur qui intercepte les fragments C_2^+ , C_4^{++} et C_6^{3+} ($q/m=1/2$), par exemple (la même procédure est appliquée en coïncidence à toutes les voies). Sur la figure 3.10 je présente le bidim amplitude-énergie des signaux générés par ce détecteur suite à l'impact des différents fragments pour un certain nombre d'événements.

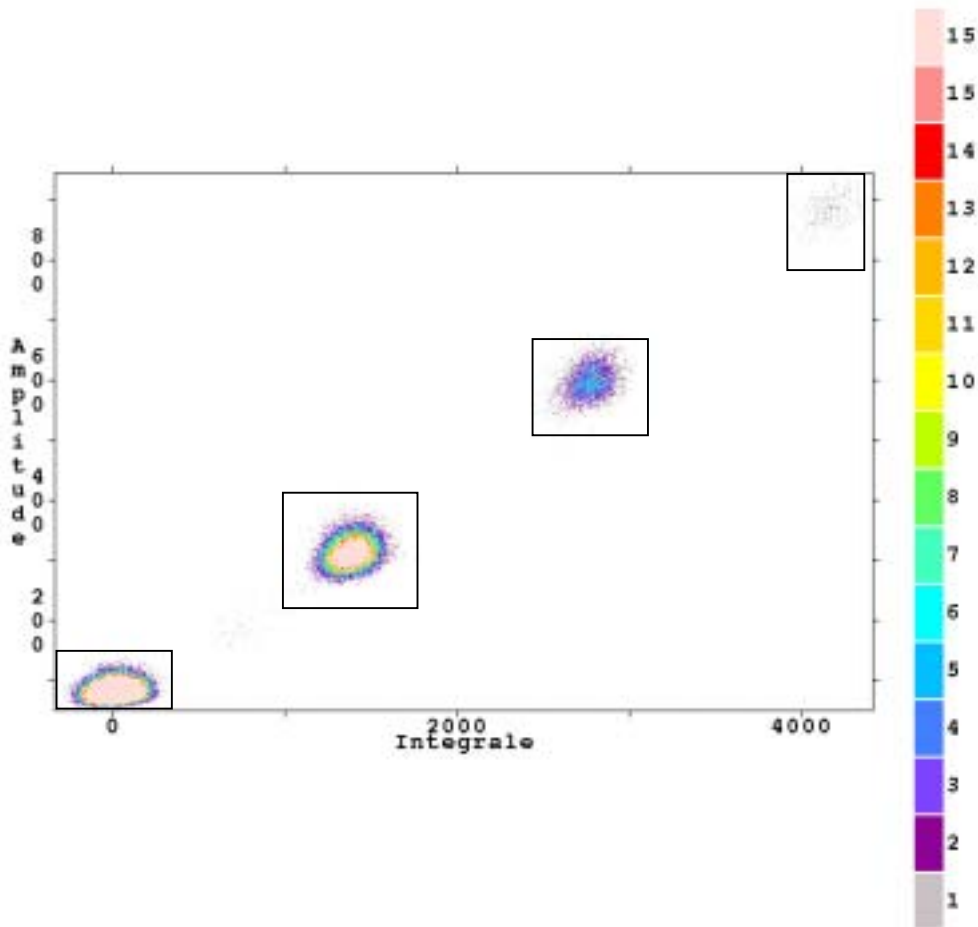


Figure 3.10 : Bidim intégrale-amplitude de la voie de détection des C_2^+ , C_4^{++} et C_6^{3+} (cas d'un faisceau initial incident C_7^+).

Sur ce bidim on observe trois groupes d'événements correspondant au trois masses qui peuvent être détectées sur cette voie, plus un quatrième groupe qui représente le bruit (c'est l'ensemble des événements pour lesquels aucun fragment n'est détecté sur cette voie, sachant qu'en coïncidence des fragments peuvent être détectés sur les autres détecteurs). Le premier

contour correspond au bruit donc à la masse $m=0$, le deuxième au fragment C_2 ($m=2$), le troisième à la masse $m=4$ qui peut être soit un C_4^{++} soit $2C_2^+$, le quatrième contour à la masse $m=6$ ($3C_2^+$ ou $C_2^++C_4^{++}$ ou C_6^{3+}). Connaissant le rapport $q/m=1/2$ (charge/masse, cf. chapitre 2) du détecteur et la masse m on en déduit la charge q pour chacun des groupes d'événements. Par exemple pour le groupe $m=2$ la charge correspondante est $q=1$, pour $m=4$ c'est $q=2$ et $q=3$ pour $m=6$. La première étape dans notre procédure d'extraction des nombres d'événements correspondant aux différents processus électroniques, est de donner à ces contours des labels (nombre entier) égaux aux masses qu'ils représentent. Le même travail est fait pour tous les autres détecteurs. Avec un programme on calcule, en coïncidence sur toutes les voies, l'amplitude et l'intégrale des signaux de courant événement par événement. On vérifie en même temps, par des routines intégrées au programme, à quel contour appartient chaque événement. La somme, pour un événement donné, des masses sur toutes les voies me permet de connaître le bilan en masse pour chaque événement. Les événements complets (la masse totale récupérée sur toutes les voies égale à la masse de l'agrégat incident) et incomplets sont enregistrés dans des fichiers séparés. Les événements incomplets, de faible taux par rapport aux complets (cf. § 3.2.2), sont traités à part (pour corriger les probabilités des processus électroniques, cf. paragraphe 3.2.2). Dans une deuxième étape, on fabrique un ndim (cf. paragraphe précédent) pour les caractéristiques (amplitude, intégrale, ...) des signaux correspondant aux événements complets. On retrace les contours et on donne à chacun, cette fois-ci, un label égal à la charge q qu'il représente. Les contours de charges sont sauvegardés. Comme pour la masse, la somme en coïncidence des charges obtenues par les labels des contours de charge donne la charge totale Q portée par l'agrégat juste après la collision. Ainsi on identifie le processus électronique survenu durant la collision. Un traitement événement par événement me permet d'avoir, numériquement, le nombre total d'événements correspondant à chaque processus électronique. Le nombre d'agrégats incidents correspondant à la mesure, qui est nécessaire pour extraire les probabilités, est obtenu avec une mesure de proportionnalité entre le nombre des neutres et le faisceau incident faite par ailleurs.

Ce même traitement est appliqué aux mesures avec jet (interaction du projectile avec les atomes du jet et le gaz résiduel) et aux mesures de fond (interaction du projectile avec le gaz

résiduel). Ensuite les probabilités correspondantes aux mesures de fond sont soustraites aux probabilités mesurées en présence du jet. Ainsi, les probabilités des événements physiques résultants de l'interaction des agrégats incidents avec les atomes du jet uniquement, sont extraites.

3.2.2 Corrections dues aux masses incomplètes

Des événements dont la masse totale des fragments est inférieure à la masse de l'agrégat incident ont été détectés (événements incomplets). La plupart sont issus de la réaction des agrégats incidents avec le gaz résiduel (c.a.d. disparaissent après soustraction du fond) sauf ceux correspondant à la perte d'une masse 1 (C, C⁺ ou C⁺⁺) et, dans une moindre mesure (4 fois plus faible), la masse 2. Ces événements restants représentent moins de 3% des événements physiques complets (événements sans perte de fragments). L'origine des ces masses incomplètes n'est pas identifiée de manière sûre. Elles pourraient être liées à une perte des fragments très énergétiques dans les détecteurs. En effet un taux d'incomplets diminuant avec la vitesse des agrégats ($v=2, 2.6$ et $4u_a$) a été observé dans des expériences antérieures. Les probabilités des différents processus ont donc été corrigées de cette petite perte. Dans la correction des probabilités on a pris en compte uniquement la masse incomplète correspondant à la perte d'une masse 1 (C, C⁺ ou C⁺⁺). Nous avons considéré, dans un premier temps, que la probabilité de perdre un C ou un C⁺ ou un C⁺⁺ est la même. Dans une deuxième hypothèse la probabilité de perdre un fragment C⁺ et celle de perdre C⁺⁺ ont été supposées, respectivement, deux fois et quatre fois plus importantes que celle de perdre un fragment C, les fragments chargés ayant en moyenne plus d'énergie que les neutres (force de Coulomb). Dans le tableau 3.1 ci-dessous je présente les probabilités correspondant au différents processus électroniques, pour le système C₈⁺→He (pris comme exemple pour illustration), avant et après la correction apportée par les événements incomplets et en utilisant les hypothèses 1 et 2 ci-dessus. La capture, l'excitation et la simple ionisation ne sont pratiquement pas modifiés par la correction. La double ionisation, quant à elle, augmente de 3%. La triple ionisation augmente de 10% et la quadruple ionisation de 30% environ.

	Avant correction		Après correction (hypothèse 1)		Après correction (hypothèse 2)	
	Probabilité	Erreur %	Probabilité	Erreur %	Probabilité	Erreur %
Capture	6,86e-4	1,77	6,86e-4	1,78	6,86e-4	1,77
Excitation	3,86e-3	1,76	3,88e-3	1,77	3,87e-3	1,77
Simple ionisation	1,37e-2	1,14	1,39e-2	1,17	1,38e-2	1,16
Double ionisation	4,62e-3	1,25	4,77e-3	1,32	4,77e-3	1,32
Triple ionisation	1,35e-3	1,59	1,47e-3	1,76	1,48e-3	1,77
Quadruple ionisation	3,38e-4	2,42	4,21e-4	2,78	4,36e-4	2,78
total ionisation	2,01e-2	1,10	2,07e-2	1,18	2,07e-2	1,18
total processus	2,47e-2	1,14	2,52e-2	1,21	2,52e-2	1,21

Tableau 3.1 : correction des probabilités des processus électroniques pour le système $C_8^+ \rightarrow He$ due aux masses incomplètes.

3.3 Extraction des rapports de branchement de fragmentation

3.3.1 Méthode de l'amplitude du signal

On a vu au chapitre 2 que l'amplitude du signal de courant permettait de distinguer l'impact d'un agrégat entier et totalement fragmenté (cf. figure 2.30). Peut-on associer, aux amplitudes intermédiaires, une voie de fragmentation donnée ?

On montre, expérimentalement, que le signal de courant d'une partition¹⁰ donnée est égale à la somme des signaux de courant individuels de chacun des fragments qui la constituent. Par

¹⁰ Une partition est une manière de partager une masse donnée en un ensemble de masses plus petites. J'utiliserai, dans la suite du manuscrit, indifféremment partition ou état de fragmentation.

exemple le signal de courant $S(C_p/C_m)$ de la partition (C_p/C_m) est égal à la somme des signaux des fragments C_p et C_m détectés individuellement.

$$S(C_p / C_m) = S(C_p) + S(C_m) \quad (3.5)$$

Pour montrer cela nous avons utilisé la base de données des signaux (C_n) et (nC) bien identifiés. Sur la figure 3.11, je présente une comparaison entre les signaux de courant délivrés par le détecteur des fragments neutres correspondant aux différentes partitions de la masse (C_5) et ceux obtenus par sommation des signaux individuels des fragments qui constituent chaque partition. On remarque que les signaux générés et ceux mesurés directement sur le détecteur collent parfaitement.

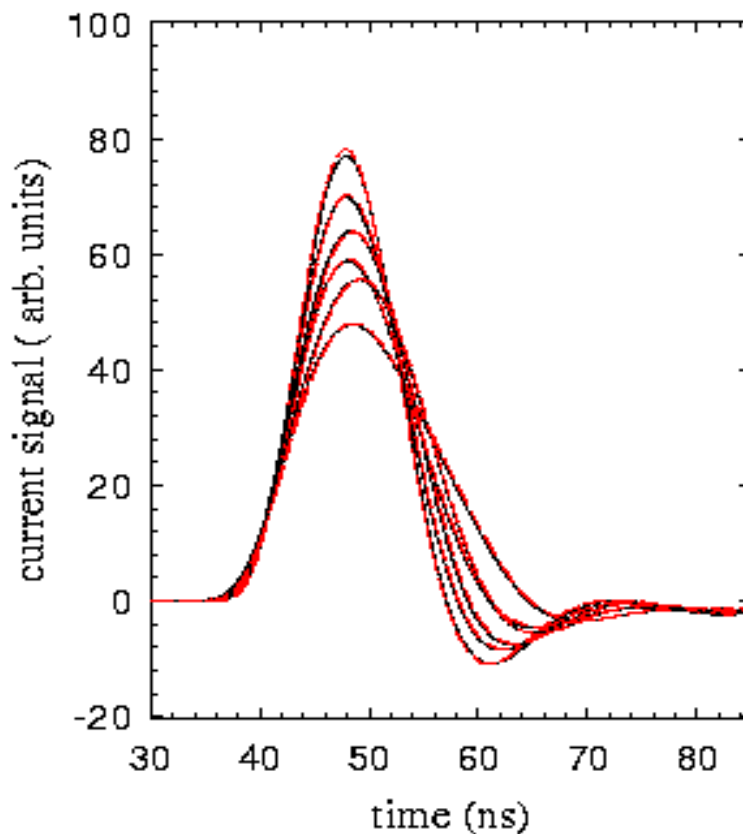


Figure 3.11 : Comparaison entre les signaux de courant délivrés par le détecteur (ligne continue noire) et ceux générés par sommation des signaux individuels des fragments (ligne discontinue rouge), correspondant aux 6 partitions de la masse (C_5) . On a, en partant des amplitudes les plus basses au plus hautes : C_4/C , C_3/C_2 , $C_3/2C$, $2C_2/C$, $C_2/3C$ et $5C$.

Voyons maintenant sur une représentation bidimensionnelle (bidim) comment on arrive à résoudre les états de fragmentation des différentes masses incidentes. On va raisonner, tout d'abord, sur un bidim intégrale/amplitude fabriqué à partir des signaux délivrés par le détecteur des fragments neutres et pour un faisceau incident C_7^+ (cf. figure 3.12). Les différentes masses résultant de collision $C_7^+ \rightarrow He$ détectées sur la voie des neutres peuvent être, C , (C_2) , (C_3) , (C_4) , (C_5) , (C_6) , (C_7) et bien sûr sous tous leurs états de fragmentation possibles (intactes ou fragmentées, elles seront notées (C_n)).

Sur le bidim de la figure 3.12 les événements sont regroupés en 7 colonnes (sans compter le bruit, événements où rien n'est détecté sur cette voie, qui apparaît à l'origine) représentant les 7 masses qui peuvent être détectées. A l'intérieur de chaque colonne les événements sont groupés en amas. Pour la colonne 2 (masse (C_2)), par exemple, on observe 2 amas d'événements. Ces deux amas représentent les deux états de fragmentation possibles de la masse 2 qui sont C_2 et $2C$. Sur la colonne 3 (masse (C_3)) apparaissent 3 îlots d'événements. Ces îlots d'événements correspondent aux trois états de fragmentation de C_3 qui sont l'état intact C_3 , l'état C_2/C et l'état totalement fragmenté $3C$. Pour les colonnes 4 et 5 (masse (C_4) et (C_5)) on observe respectivement 5 et 7 amas d'événements correspondant au nombre de partitions possibles des masses respectives (C_4) et (C_5) .

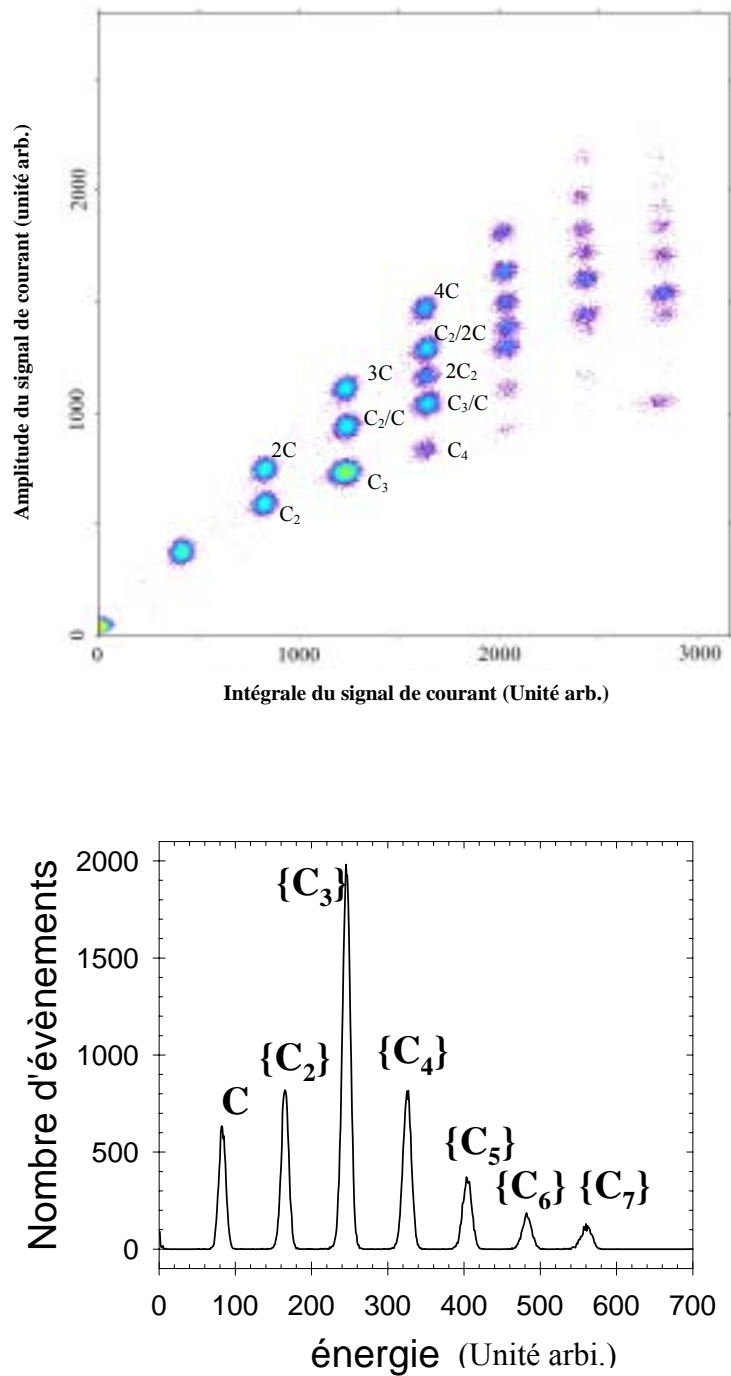


Figure 3.12 : Représentation bidimensionnelle (bidim, figure du haut) des caractéristiques Intégrale/amplitude des signaux générés par l'impact des fragments neutres, produits de la collision $C_7^+ \rightarrow He$ (vitesse=2.6ua). La projection du bidim sur l'axe « Intégrale » donne le spectre en masse (figure du bas).

Raisonnons, maintenant, sur le bidim d'une autre voie de détection et précisément celle qui intercepte les fragments chargés de $(q/m=1/2)$ C_2^+ , C_4^{++} et C_6^{3+} pour un faisceau incident C_6^+ (cf. figure 3.13).

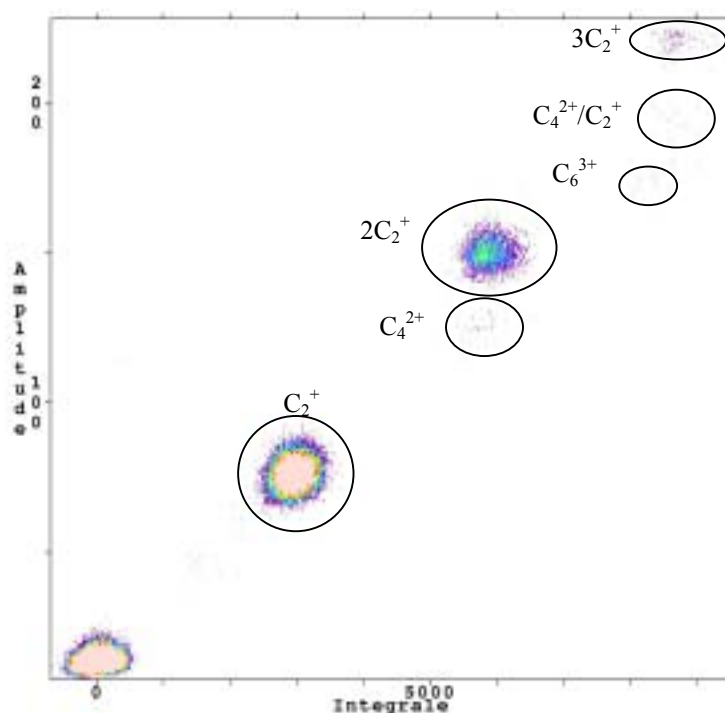


Figure 3.13 : Représentation bidimensionnelle des caractéristiques intégrale/amplitude des signaux générés par l'impact des fragments C_2^+ , C_4^{2+} et C_6^{3+} , produits de la collision $C_7^+ \rightarrow He$ (vitesse=2.6ua).

En plus du bruit qui apparaît à l'origine, on observe sur la figure 3.13 trois colonnes d'événements représentant les masse 2, 4 et 6 interceptées par ce détecteur. Pour la masse 4 on peut avoir soit un C_4^{++} soit $2C_2^+$. Ces deux voies sont séparées grâce à l'amplitude différente de leurs signaux comme cela apparaît sur le bidim. Sur la troisième colonne, représentative de la masse (C_6) qui peut être soit un C_6^{3+} , un $(C_4^{++}+C_2^+)$ ou $3C_2^+$, on a trois groupes d'événements qui correspondent aux trois formes de signaux différents associées à ces trois voies. On remarque, en comparant la figure 3.13 et 3.12, que la résolution en amplitude est moins bonne sur ce détecteur de fragments chargés que sur le détecteur des neutres (comparer l'écart C_4 et $2C$ d'une part et C_4^{++} et $2C_2^+$ d'autre part). Ceci est dû au bruit

du détecteur qui augmente avec sa taille (le détecteur ici a une surface de 144 mm^2 contre 50 mm^2 pour le détecteur des neutres).

Ainsi, l'amplitude du signal de courant nous permet de résoudre les états de fragmentation des différentes masses interceptées par les détecteurs et d'identifier tous les fragments. Connaissant la nature de tous les fragments détectés en coïncidence sur tous les détecteurs (pour chaque événement), on arrive à identifier la voie de fragmentation de l'agrégat. Le comptage du nombre d'événements qui correspond à chaque voie est fait en utilisant le logiciel de dépouillement DP2 (nombre d'apparition de la voie de fragmentation sur les spectres bidims).

La résolution de la fragmentation par analyse de la forme du signal de courant et particulièrement son amplitude a fait le sujet de la publication M.Chabot *et al.* 2002. Elle a été utilisée pour l'étude de la fragmentation des agrégats neutres, je l'ai généralisée à l'étude des agrégats simplement, doublement, triplement et quadruplement chargés (cf. résultats expérimentaux chapitre 5) et montré la faisabilité d'une détection totale des partitions quelque soit la charge portée par l'agrégat.

Comme toute technique, la méthode des amplitudes a ses limites. Les signaux de certaines partitions ont des amplitudes proches, ce qui rend leur résolution difficile. Par exemple, le nombre de partitions de la masse (C_6) neutre est égal à 11 (cf. figure 3.14) alors que sur le bidim de la figure 3.12 on n'en observe que 9. Pour la masse (C_7) on s'attend à voir 15 groupes d'événements séparés représentant les 15 partitions de (C_7) alors qu'on observe que 10 amas d'événements résolus sur le bidim. Pour ces cas nous avons utilisé une autre technique, c'est la méthode de résolution par les moments des signaux de courant.

Sur la figure 3.14 je présente les 11 signaux de courant correspondant aux 11 états de fragmentation possibles de la masse (C_6) : C_6 , C_5/C , C_4/C_2 , $C_4/2C$, $2C_3$, $C_3/C_2/C$, $C_3/3C$, $3C_2$, $2C_2/2C$, $C_2/4C$ et $6C$. L'amplitude la plus grande correspond à l'agrégat totalement fragmenté. La plus faible amplitude représente l'état intact de l'agrégat. Les autres représentent les états de fragmentation intermédiaires.

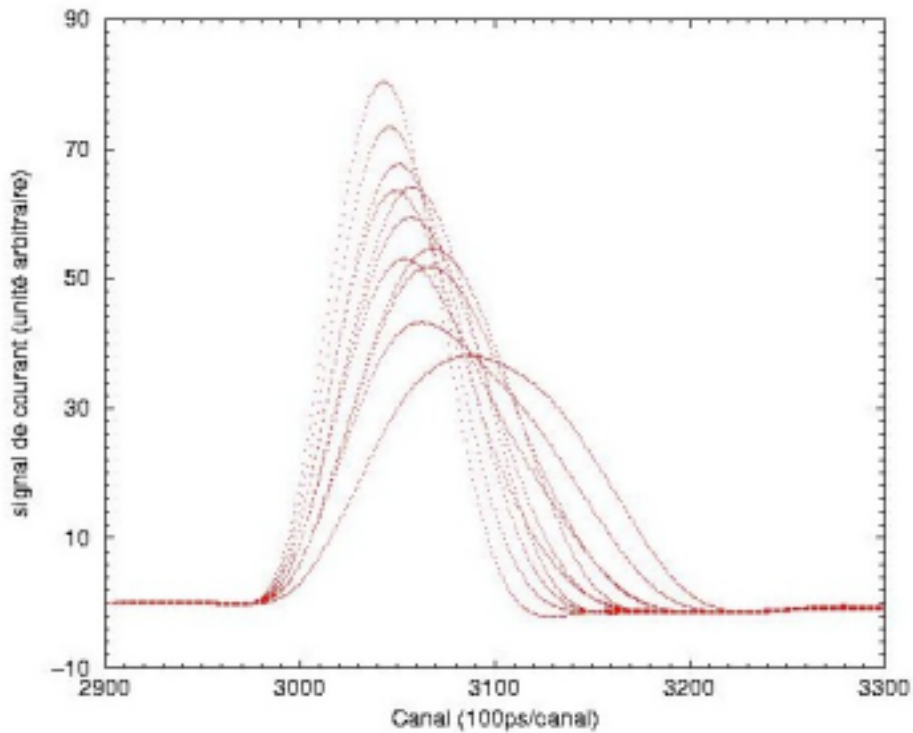


Figure 3.14 : Signaux de courant correspondant aux 11 états de fragmentation de la masse (C_6) délivrés par le détecteur des fragments neutres $\{C_6, C_5/C, C_4/C_2, C_4/2C, 2C_3, C_3/C_2/C, C_3/3C, 3C_2, 2C_2/2C, C_2/4C$ et $6C\}$. Ces signaux sont générés par la règle d’algèbre linéaire des signaux.

3.3.2 Résolution des états de fragmentation par analyse des moments des signaux de courant

Les formes des signaux présentés sur la figure 3.14 sont différentes et dépendent de chaque partition. Une manière de rendre compte de la forme des signaux est de calculer leurs moments respectifs. Pour un signal S , échantillonné sur N points les moments d’ordre 1,2 et 3 s’écrivent :

$$\text{Le moment d'ordre 1 s'écrit : } M_1 = \frac{\sum_{k=1}^N t_k S(t_k)}{\sum_{k=1}^N S(t_k)} \quad (3.6)$$

$$\text{Le moment d'ordre 2 s'écrit : } M_2 = \frac{\sum_{k=1}^N (t_k - M_1)^2 S(t_k)}{\sum_{k=1}^N S(t_k)} \quad (3.7)$$

$$\text{Le moment d'ordre 3 s'écrit : } M_3 = \frac{\sum_{k=1}^N (t_k - M_1)^3 S(t_k)}{\sum_{k=1}^N S(t_k)} \quad (3.8)$$

Le moment d'ordre 1 représente la moyenne en temps du signal, M_2 représente sa largeur et M_3 son asymétrie par rapport au temps moyen. Le moment d'ordre 2 est corrélé presque à 100% à l'amplitude. On s'intéresse dans ce qui suit, par conséquent qu'au moment d'ordre trois qui nous a permis de résoudre les empilements de masses. Par exemple, pour la masse (C_7) dont le nombre de partitions possibles est égal à 15, le calcul des moments d'ordre trois des signaux nous permet de résoudre toutes les partitions enregistrées pendant nos expériences (cf. figure 3.15). La résolution en moment d'ordre 3 est bien moins bonne sur les détecteurs des fragments chargés (détecteurs plus affectés par le bruit) que sur le détecteur des fragments neutres dont on a une visualisation sur la figure 3.15. Dans trois cas particuliers les partitions C_6^{2+} et $2C_3^+$, C_8^{++} et $2C_4^+$, C_9^{3+} et $3C_3^+$ ont été séparées en utilisant en plus le défaut de collection de charges mentionné précédemment (cf. chapitre 2 § 2.2.5.6.2).

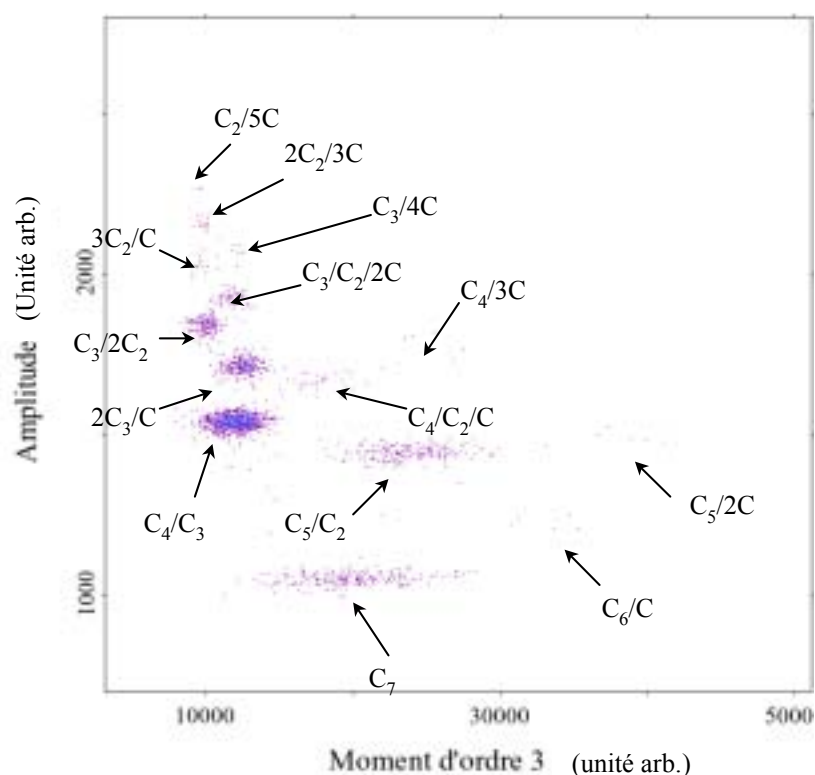


Figure 3.15 : Spectre bidimensionnel « Moments d'ordre 3/Amplitude » des signaux de courant délivrés par le détecteur des fragments neutres et correspondant aux partitions de la masse (C_7) (cf. figure 3.12) pour le système $C_7^+ \rightarrow He$ (vitesse=2.6ua).

Ainsi, en utilisant les moment d'ordre trois, on arrive à identifier, d'une manière directe (visualisation) et en coïncidence sur toutes les voies de détection, la nature des fragments détectés. Autorisant, ainsi, une véritable spectroscopie de fragmentation. En effet, tous les détecteurs travaillant en coïncidence, on reconstitue la voie de fragmentation des agrégats C_n^{Q+} excités par la collision et on fait, alors, un comptage événement par événement du nombre d'apparition de chacune des voies de fragmentation observées. On en déduit, alors, les rapports de branchement, mesurés directement, des différentes voies de fragmentation à l'intérieur d'une charge Q donnée. Les rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats de carbone C_n^{Q+} ($n=5-10$ et $q=0-4$) seront donnés dans le chapitre 5.

3.4 Profil de recouvrement jet-faisceau et détermination de l'épaisseur de cible et des sections efficaces

Soit un faisceau de projectiles infiniment fin se propageant dans la direction \bar{x} . Il traverse une cible gazeuse (jet) au point (y,z) (cf. figure 2.18 chapitre 2). la probabilité $P(y,z)$ d'un événement quelconque est donnée par :

$$P(y, z) = \sigma \int n_{jet}(x, y, z) dx \quad (3.9)$$

σ section efficace absolue de l'événement, $n(x,y,z)$ densité du jet au point (x,y,z) .

$\int n_{jet}(x, y, z) dx$ est l'épaisseur de cible

Ayant la probabilité de l'événement, la détermination de la section efficace absolue nécessite la connaissance de l'épaisseur de cible. Cette grandeur est difficile à obtenir pour les cibles inhomogènes comme, par exemple, le cas d'un jet effusif (c'est le cas dans nos expériences). Il faut, aussi, tenir compte de la largeur du faisceau incident. K.Wohrer et collaborateurs ont développé une technique essentiellement expérimentale qui permet de déterminer le recouvrement jet-faisceau, donc les sections efficaces (Wohrer K. *et al.*, 2000 ; Fossé R., 2000). Je présente, ici, succinctement cette méthode en en rappelant les étapes principales.

La section efficace absolue s'écrit :
$$\sigma = \frac{P(y_0, z_0)}{B_{jet}(y_0, z_0)} \quad (3.10)$$

y_0 et z_0 sont respectivement, la position horizontale et verticale du faisceau dans le jet ; P la probabilité d'un événement ; B_{jet} le recouvrement jet-faisceau (exprimé en molécules/cm²) est donné par :

$$B_{jet} = \iiint \frac{\Phi(x, y, z)}{N_0} n(x, y, z) dx dy dz \quad (3.11)$$

$\Phi(x,y,z)$ le flux du projectile incident (nombre de projectiles par unité de surface et par seconde), N_0 le nombre de projectiles incidents par seconde, $n(x,y,z)$ la densité du jet.

Après développement des calculs (cf. Wohrer K. *et al.*, 2000) il vient :

$$B_{jet} = R_{exp} \frac{dN}{dt} \frac{f_{\lambda}}{v_{th}} \quad (3.12)$$

f_{λ} facteur correctif dépendant du régime d'écoulement du gaz dans le capillaire (régime intermédiaire dans notre cas, $f_{\lambda}=1.208$ avec une erreur $<10\%$).

$v_{th} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$ la vitesse thermique moyenne des atomes du gaz à la température T (dans nos expériences $v_{th}=1.24 \cdot 10^5$ m/s).

dN/dt le débit d'atomes du jet que nous mesurons. On a pu vérifier que ce débit étaient en bon accord avec la loi de Knudsen (formule 3.13 et 3.14) reliant le débit à la pression en amont d'un capillaire p_0 et celle à la sortie p_s (p_s est la pression qui règne dans la chambre à collision) :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{C}{kT} (p_0 - p_s) \quad (3.13)$$

k constante de Boltzmann, T température, C la conductance du capillaire donnée par la relation (Delafosse *et al.*, 1962) :

$$C = \frac{d^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \left[\frac{1 + \frac{d\bar{p}}{\eta} \sqrt{\frac{m}{kT}}}{1 + \frac{1.24d\bar{p}}{\eta} \sqrt{\frac{m}{kT}}} \right] + \frac{\pi d^4}{128\eta L} \bar{p} \quad (3.14)$$

$$\bar{p} = \frac{p_0 - p_s}{2} \quad (3.15)$$

η la viscosité du gaz, d et L sont respectivement le diamètre et la longueur du capillaire, m masse des atomes ou des molécules du gaz.

Dans notre cas dN/dt est donné directement par le débitmètre. On a travaillé avec des débits de 0.3 ± 0.02 sccm et 0.2 ± 0.02 sccm .

R_{exp} qui apparaît dans la formule (3.12) est le recouvrement jet-faisceau normalisé, il est mesuré expérimentalement à partir du profil de recouvrement jet-faisceau (cf. figure 3.16). Il est donné par la formule :

$$R_{\text{exp}} = \frac{P(y_0, z_0)}{\int P(y_0, z_0) dy_0} \quad (3.16)$$

$P(y_0, z_0)$ est mesurée directement sur le profil de la figure 3.16 (ci-dessous). Le terme du dénominateur est l'intégrale du même profil.

Les erreurs dans la valeur du recouvrement jet-faisceau B_{jet} , proviennent de la statistique (typiquement 3%), erreur sur la mesure du débit (7% et 10%), erreur du facteur f_λ (10%) ainsi que du fit donnant l'intégrale du profil (typiquement 4%). Ces erreurs indépendantes sont sommées quadratiquement.

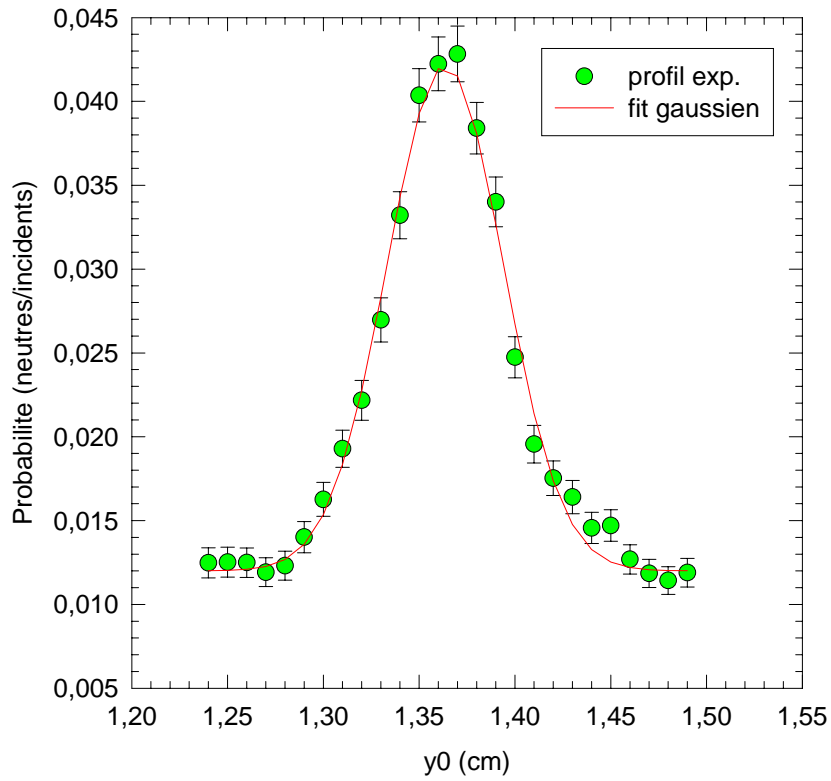


Figure 2.16 : Profil de recouvrement jet-faisceau mesuré pour le système $C_5^+ \rightarrow He$ (2Mev/carbone).

3.5 Conclusion

Ce troisième chapitre a été consacré à la présentation des outils et des méthodes d'extraction et d'analyse des données enregistrées durant nos expériences. J'ai présenté le logiciel de dépouillement DP2, outil puissant et convivial qui nous a permis de gérer la base de nos données physiques. J'ai montré, aussi, les outils de traitement du signal que j'ai mis en œuvre. Dans un deuxième paragraphe j'ai montré comment, avec la fonctionnalité des grilles, des contours de DP2, j'ai pu automatiser avec un programme en C l'extraction du nombre d'événements relatifs à chaque processus électronique ayant lieu durant la collision. Dans un troisième paragraphe, j'ai présenté la technique numérique d'extraction des rapports de branchement des voies de fragmentation, basée sur l'analyse du signal de courant et montré comment on arrive à identifier, de manière directe, toutes les voies de fragmentation sans avoir à faire des reconstitutions indirectes de voies. Cette technique à reconnaissance de forme est très efficace pour sonder le processus de fragmentation. Enfin j'ai présenté la technique expérimentale utilisée pour extraire les sections efficaces absolues des différents processus électroniques observés.

Bibliographie du chapitre 3

- Delafosse J. and Mongodin G. *Les calculs de la technique du vide*. The French society of engineers and vacuum technicians, (1962).
- Chabot M. *et al.* *Shape analysis of current pulses delivered by semiconductor detectors : A new tool for fragmentation studies of high velocity atomic clusters and molecules*. Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B **197**, 155-164 (2002).
- Fossé R. *Excitation et fragmentation de petits agrégats de carbone par impact atomique de haute vitesse*. Thèse : Phys., Université Paris 6, 2000, 204 p.
- Wohrer K. *et al.* *A method for « on-line » determination of beam-jet overlaps ; application to cluster fragmentation studies*. Rev. Sci. Instrum. **71**, p. 2025-2031 (2000).

Chapitre 4 : Sections efficaces d'ionisation et d'excitation électronique dissociative

Les sections efficaces de simple, double, triple et quadruple ionisation ainsi que l'excitation électronique dissociative ont été mesurées pour les petits agrégats de carbone C_n^+ en collision avec des atomes d'hélium à une vitesse constante de 2.6ua ($5.69 \cdot 10^6$ m/s). Le domaine de taille exploré dans notre équipe est $n=1-10$, sachant que mes travaux de thèse ont été effectués pour des tailles d'agrégats allant de 5 à 10 atomes, les mesures de sections efficaces pour $n < 5$ étant des résultats de la thèse de Romain Fossé¹¹ (Fossé R., 2000). Pour $n \leq 5$ La dépendance en taille des sections efficaces est bien reproduite par un modèle à atomes et électrons indépendants (modèle AEI) (Chabot M. *et al.*, 2001). Ce modèle est testé ici pour des tailles $n \geq 5$. Dans le cadre de ce modèle j'ai, aussi, calculé les distributions de l'énergie déposée dans les agrégats suite à une excitation électronique ce qui n'avait pas été fait auparavant.

Ce quatrième chapitre est bâti autour du thème : les processus d'ionisation, d'excitation électronique et le dépôt d'énergie. Le plan du présent chapitre s'articule en trois paragraphes. Dans le premier paragraphe je donne les résultats expérimentaux des sections efficaces d'ionisation simple et multiple et ceux de l'excitation électronique dissociative. Le deuxième paragraphe est consacré à la présentation et aux résultats du modèle à atomes et électrons indépendants (AEI) pour les sections efficaces d'ionisation, d'excitation et le dépôt d'énergie. Dans le troisième paragraphe je ferai une comparaison entre les mesures et les calculs AEI pour les sections efficaces d'ionisation et d'excitation, le calcul de dépôt d'énergie étant testé, à la lumière des résultats de fragmentation, au chapitre 5.

¹¹ Ancien doctorant de l'équipe.

4.1 Résultats expérimentaux

4.1.1 Sections efficaces d'ionisation

Dans le tableau 4.1, ainsi que sur les figures 4.1, 4.2, 4.3 et 4.4 ci-dessous, je présente les sections efficaces mesurées de la simple (SI), double (DI), triple (TI) et quadruple (QI) ionisation ainsi que leurs rapports relatifs pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($v=2.6ua$). Comme indiqué au chapitre 2 (§ 2.2.1) ces sections efficaces sont les sections efficaces de production de l'agrégat C_n^{Q+} après collision, avec $Q=2, 3, 4, 5$ pour SI, DI, TI et QI respectivement. Ce sont donc des mesures d'ionisation inclusive, par rapport à un processus d'excitation électronique concomitant par exemple. Par ailleurs elles incluent l'ionisation directe ou indirecte (effet Auger). Nous rediscuterons ce point au § 4.2.3, lors de la modélisation des processus. Les valeurs reportées sont souvent le résultat de plusieurs mesures. Dans ce cas la valeur moyenne pondérée a été reportée. Les barres d'erreurs sont à 68% de confiance (une déviation standard) sauf pour les sections efficaces relatives où elles sont, pour $n=5-10$, à 95% de confiance (deux déviations standards). Les sections efficaces relatives, qui testent les effets de formes (cf. § 4.3.1) ont été soigneusement vérifiées (soustraction du fond, rôle des doubles collisions, des masses incomplètes, taux de C^{++} extrait dans des « runs » à part). Leur précision est bien meilleure que pour les sections efficaces individuelles puisqu'elles sont indépendantes de l'intensité du faisceau (au 1^{er} ordre) et du recouvrement jet-faisceau responsable de déviations notables sur les sections efficaces absolues σ (à $n=4$ et $n=8$ par exemple).

Chapitre 4 : Section efficaces d'ionisation et d'excitation électronique dissociative

	$\sigma(\text{SI})$ (10^{-16}cm^2)	$\sigma(\text{DI})$ (10^{-16}cm^2)	$\sigma(\text{TI})$ (10^{-17}cm^2)	$\sigma(\text{QI})$ (10^{-17}cm^2)	$\sigma(\text{DI})/\sigma(\text{SI})$	$\sigma(\text{TI})/\sigma(\text{SI})$	$\sigma(\text{QI})/\sigma(\text{SI})$
C^+	1.41±10%	0.078±20%	0.093±40%		0.055±10%	0.0066±32%	
C_2^+	3.07±19%	0.52±19%	0.76±22%		0.17±6%	0.024±8%	
C_3^+	3.93±19%	0.94±19%	1.74±22%		0.24±8%	0.044±9%	
C_4^+	3.83±21%	1.08±21%	2.77±24%		0.28±9%	0.072±12%	
C_5^+	5.99±11%	1.70±12%	4.64±%14	1.11±15%	0.284±4%	0.0775±5%	0.0186±7%
C_6^+	6.54±14%	1.92±14%	5.15±%14	1.40±15%	0.293±5%	0.0787±7%	0.0214±12%
C_7^+	7.55±15%	2.43±15%	7.17±%15	2.25±16%	0.322±4%	0.095±4%	0.0298±9%
C_8^+	10.00±12%	3.31±10%	10.20±%10	2.96±10%	0.331±3%	0.102±3%	0.0296±4%
C_9^+	9.58±16%	3.25±16%	9.87±%16	2.73±17%	0.340±4%	0.103±5%	0.0285±7%
C_{10}^+	11.3±10%	4.29±10%	14.35±%10	4.00±11%	0.380±5%	0.127±6%	0.0354±9%

Tableau 4.1 : Mesures des sections efficaces d'ionisation simple et multiple et taux des ionisations multiples par rapport à la simple ionisation pour les systèmes $\text{C}_n^+ \rightarrow \text{He}$ (n=1-10, vitesse=2.6ua).

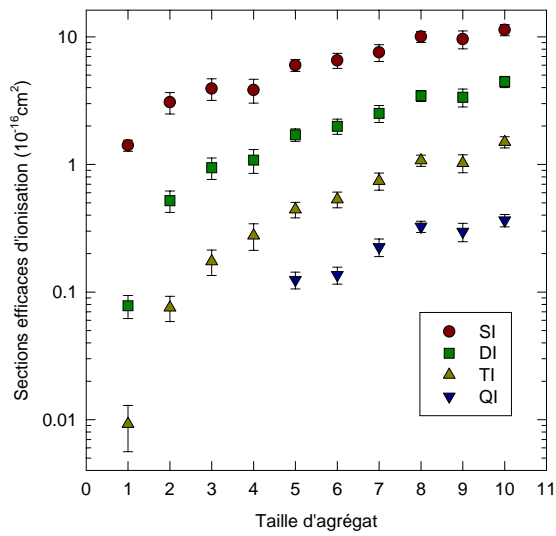


Figure 4.1 : Mesures des sections efficaces de simple (SI), double (DI), triple (TI) et quadruple (QI) ionisation pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=1-10$, vitesse= 2.6 ua).

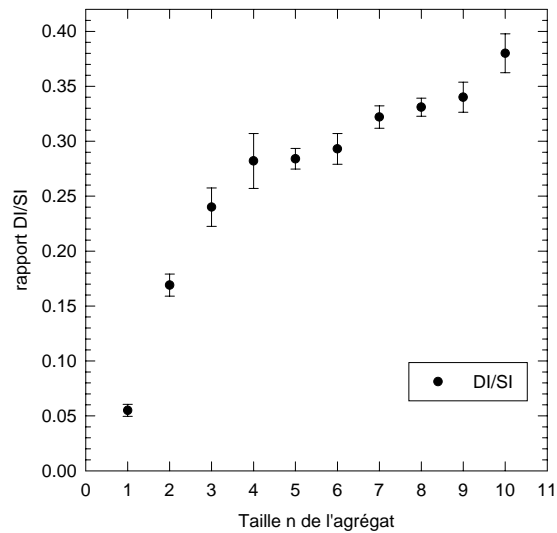


Figure 4.2 : Mesures des rapports relatifs des sections efficaces de double et simple ionisation pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=1-10$, vitesse= 2.6 ua).

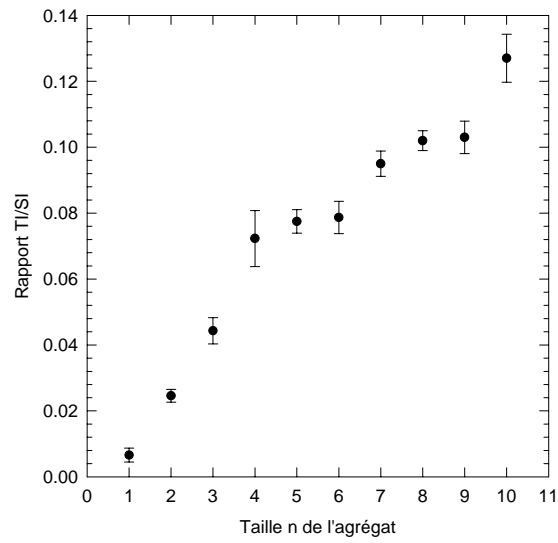


Figure 4.3 : Mesures des rapports relatifs des sections efficaces de triple et simple ionisation pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=1-10$, vitesse=2.6ua).

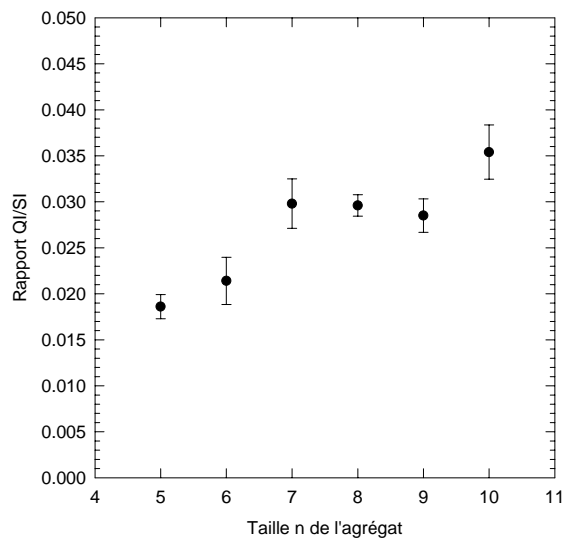


Figure 4.4 : Mesures des rapports relatifs des sections efficaces de quadruple et simple ionisation pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=1-10$, vitesse=2.6ua).

On constate, sur la figure 4.1, une augmentation des sections efficaces d'ionisation en fonction de la taille n de l'agrégat (quasiment linéaire pour SI, beaucoup plus rapide pour DI et TI) qui a été bien expliqué, pour $n \leq 5$, dans le cadre du modèle AEI par l'augmentation du nombre d'électrons et de leur volume d'occupation (effet géométrique). Sur les figures 4.2, 4.3 et 4.4 on observe la présence de sauts et de plateaux correspondant aux mêmes valeurs de n sur les trois courbes. Le premier saut correspond à $n=7$ le deuxième à $n=10$. Ces structures seront discutées, avec les autres résultats au paragraphe 4.3.1, lors de la comparaison avec le modèle AEI.

4.1.2 Sections efficaces d'excitation électronique dissociative

Dans ce paragraphe je présente les sections efficaces d'excitation électronique dissociative mesurées pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=2-10$). Comme indiqué au chapitre 2, ces sections efficaces sont celles de production d'un agrégats C_n^+ ($Q=1$) fragmenté après la collision. Ce sont des sections efficaces exclusives, en particulier par rapport à l'ionisation dominante (une excitation accompagnée d'une ionisation donne $Q=2$), ce qui réduit sensiblement leur taux (cf. figure 4.16). Les barres d'erreurs sont partout à 68% de confiance (une déviation standard).

	C_2^+	C_3^+	C_4^+	C_5^+	C_6^+	C_7^+	C_8^+	C_9^+	C_{10}^+
$\sigma(\text{exc.})$ (10^{-16}cm^2)	1.01 ($\pm 13\%$)	1.38 ($\pm 13\%$)	1.24 ($\pm 16\%$)	1.74 ($\pm 10\%$)	1.94 ($\pm 14\%$)	2.18 ($\pm 16\%$)	2.77 ($\pm 10\%$)	2.58 ($\pm 16\%$)	2.68 ($\pm 12\%$)
$\sigma(\text{exc.})/$ $\sigma(\text{SI})$	0.33 ($\pm 4\%$)	0.35 ($\pm 4\%$)	0.32 ($\pm 8\%$)	0.31 ($\pm 3\%$)	0.30 ($\pm 5\%$)	0.29 ($\pm 4\%$)	0.28 ($\pm 3\%$)	0.27 ($\pm 6\%$)	0.26 ($\pm 8\%$)
$\sigma(\text{exc.})/$ $\sigma(\text{DI})$	1.94 ($\pm 4\%$)	1.46 ($\pm 5\%$)	1.15 ($\pm 9\%$)	1.06 ($\pm 5\%$)	0.97 ($\pm 6\%$)	0.87 ($\pm 4\%$)	0.81 ($\pm 3\%$)	0.77 ($\pm 6\%$)	0.66 ($\pm 8\%$)

Tableau 4.2 : Mesures des sections efficaces d'excitation électronique dissociative $\sigma(\text{exc.})$ et des taux de cette dernière par rapport à la simple (SI) et double (DI) ionisation pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n = 2-10$).

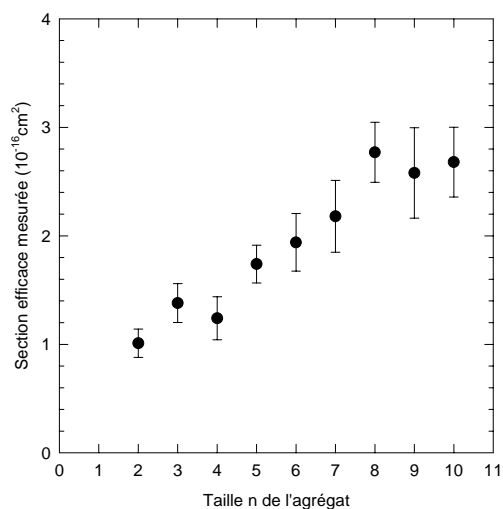


Figure 4.5 : Mesures des sections efficaces d'excitation électronique dissociative pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=2-10$).

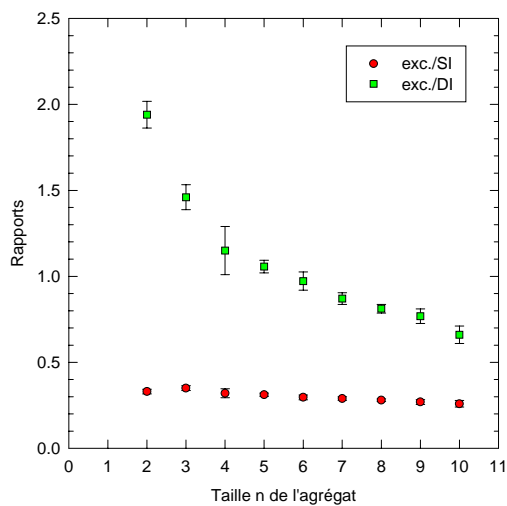


Figure 4.6 : Mesures des rapports $\sigma(\text{exc.})/\sigma(\text{SI})$ (rond) et $\sigma(\text{exc.})/\sigma(\text{DI})$ (carré) pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=2-10$).

La section efficace d'excitation électronique a une dépendance linéaire de pente inférieure à 1 en fonction de la taille n des agrégats (cf. figure 4.5). Ceci est dû au rôle de l'ionisation (cf. figure 4.16). Le rapport $\sigma(\text{exc.})/\sigma(\text{SI})$ est quasiment constant alors que le rapport $\sigma(\text{exc.})/\sigma(\text{DI})$ décroît en fonction de la taille n des agrégats (cf. figure 4.6). L'évolution du processus d'excitation électronique dissociative en fonction de n s'apparente, donc, plus au processus de la simple ionisation qu'à la double ionisation, ce qui est la signature d'un processus monoélectronique dominant.

4.1.3 Récapitulatif et comparaison avec le processus de capture électronique

Sur la figure 4.7 je fais une comparaison entre les sections efficaces de production de C_n (capture électronique), $(C_n^+)^*$ (excitation électronique dissociative) et C_n^{q+} ($q=2-4$, ionisation simple ou multiple) suite à une excitation de C_n^+ dans la collision.

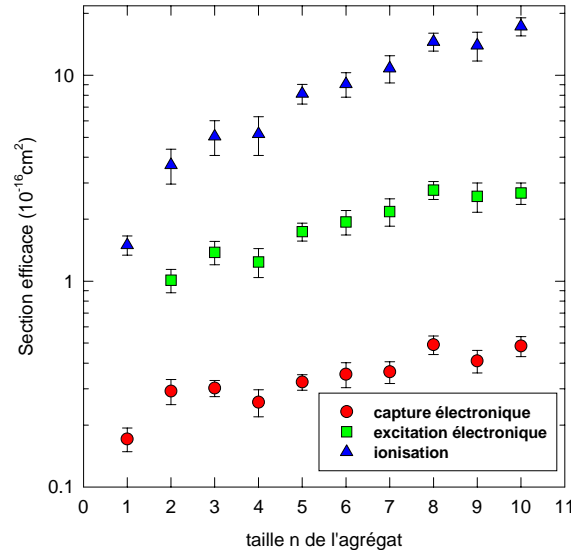


Figure 4.7 : Sections efficaces expérimentales de capture électronique (ronds), d'excitation électronique dissociative (carrés) et d'ionisation totale (simple et multiple, triangles haut) pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow \text{He}$ ($n=1-10$).

On voit sur la figure 4.7 que le processus d'ionisation est dominant avec des sections efficaces de 10^{-16} - 10^{-15} cm² suivi de l'excitation électronique ($\sigma_{\text{exc}} \approx 10^{-16}$ cm²). La capture électronique, quant à elle, est plus faible ($\sigma_{\text{cap}} \approx 10^{-17}$ cm²). En effet à la vitesse de collision utilisée dans nos expériences ($v=2.6$ ua) le processus de capture est moins favorisé.

4.2 Le modèle à atomes et électrons indépendants

4.2.1 Présentation du modèle

Ce modèle a été développé par Wohrer K. et Watson R.L. (Wohrer K. and Watson R.L., 1993) pour l'étude de la multi-ionisation de molécules¹². Il est basé sur deux hypothèses :

- L'agrégat est considéré formé de n atomes indépendants.
- Les électrons sont eux même indépendants.

La probabilité $P^{(m)}(\vec{b})$ d'enlever m électrons de l'agrégats C_n^+ pour un paramètre d'impact de collision \vec{b} est donnée par la combinaison des probabilités individuelles à un électron dans la collision atome-atome ou ion-atome $P(\vec{b}_i)$.

¹² Précisons que ce modèle traite l'ionisation directe, contrairement au modèle de multi-ionisation de molécules SED (Statistical Energy Deposition model, Siegmann *et al.*, 2002 et références incluses) qui traite l'ionisation de manière statistique (ionisation retardée consécutive à un dépôt d'énergie calculé dans le cadre des théories du pouvoir d'arrêt). Le modèle SED ne paraît pas réaliste lorsque, comme c'est les cas dans les C_n^+ , les énergies d'ionisation sont supérieures aux énergies de fragmentation, processus dominant (l'ionisation est alors minoritaire) non pris en compte dans le modèle.

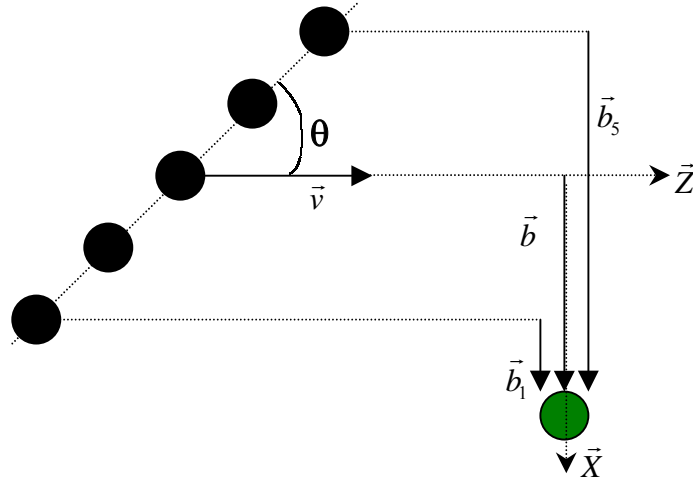


Figure 4.8 : Schéma de la collision agrégat-atome. \vec{v} vecteur vitesse du projectile, \vec{b} paramètre d'impact de collision par rapport au centre de masse de l'agrégat, \vec{b}_i paramètre d'impact individuel pour l'atome ou l'ion i de l'agrégat, θ angle d'orientation de l'agrégat par rapport à l'axe du faisceau, φ l'angle polaire de \vec{b} dans le plan perpendiculaire à \vec{v} .

Pour illustrer ce qui précède, prenons le cas du C_5^+ linéaire (celui ci est simulé par 4 atomes C et un C^+). On note $P_i (i \leq 5)$ la probabilité $P_{2s}(\vec{b}_i)$ d'ioniser un électron 2s de l'atome ou de l'ion i (repéré par le paramètre d'impact \vec{b}_i) et $P_i (i = 6 \rightarrow 10)$ la probabilité $P_{2p}(\vec{b}_{i-5})$ d'ioniser un électron 2p du même atome ou ion. On note par $P^{(0)}(\vec{b})$ la probabilité de ne pas ioniser l'agrégat, $P^{(1)}(\vec{b})$ la probabilité de la simple ionisation, $P^{(2)}(\vec{b})$ la probabilité de la double ionisation et $P^{(3)}(\vec{b})$ la probabilité de la triple ionisation. Ceci nous permet d'écrire (cf. Wohrer K. *et al.*, 1996) :

$$P^{(0)}(\vec{b}) = \prod_{i \neq 8} (1 - P_i)^2 (1 - P_8) \quad (4.1)$$

($i=8$ correspond à l'ion C^+ il contient un seul électron 2p)

$$P^{(1)}(\vec{b}) = P^{(0)}(\vec{b}) \left\{ \sum_{i \neq 8} \frac{2P_i}{1-P_i} + \frac{P_8}{1-P_8} \right\} \quad (4.2)$$

$$P^{(2)}(\vec{b}) = P^{(0)}(\vec{b}) \left\{ \sum_{i \neq 8} \sum_{j > i, j \neq 8} \frac{4P_i P_j}{(1-P_i)(1-P_j)} + \sum_{i \neq 8} \frac{2P_i P_8}{(1-P_i)(1-P_8)} + \sum_{i \neq 8} \frac{P_i^2}{(1-P_i)^2} \right\} \quad (4.3)$$

$$P^{(3)}(\vec{b}) = P^{(0)}(\vec{b}) \left\{ \sum_{i \neq 8} \sum_{j > i, j \neq 8} \sum_{k > j, k \neq 8} \frac{8P_i P_j P_k}{(1-P_i)(1-P_j)(1-P_k)} + \sum_{i \neq 8} \sum_{j > i, j \neq 8} \frac{4P_i P_j P_8}{(1-P_i)(1-P_j)(1-P_8)} \right\} \\ + P^{(0)}(\vec{b}) \left\{ \sum_{i \neq 8} \sum_{j \neq i, 8} \frac{2P_i^2 P_j}{(1-P_i)^2 (1-P_j)} + \sum_{i \neq 8} \frac{P_i^2 P_8}{(1-P_i)^2 (1-P_8)} \right\} \quad (4.4)$$

En exprimant les \vec{b}_i en fonction du paramètre d'impact par rapport au centre de masse de l'agrégat \vec{b} on calcule, alors, la section efficace $\sigma^{(m)}$ pour ôter m électrons à l'agrégat :

$$\sigma^{(m)} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P^{(m)}(\vec{b}) b db \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (4.5)$$

Ces fonctions analytiques deviennent très compliquées lorsque la géométrie de l'agrégat est non linéaire ou lorsque l'on veut traiter plusieurs processus électroniques compétitifs (par exemple l'ionisation et l'excitation). Pour cela j'ai développé un code en langage C qui simule la collision et permet de calculer les sections efficaces d'ionisation, d'excitation électronique et toute combinaison de ces processus. Ce code utilise la méthode Monte Carlo pour le calcul d'intégrales (cf. § 4.2.2). Par contre les fonctions analytiques ont été utilisées pour contrôler les résultats de mon programme.

4.2.2 Application de la méthode Monte-Carlo pour le calcul de sections efficaces

Avant le développement de l'informatique, il existait une manière artisanale d'intégrer les fonctions qu'on ne pouvait pas intégrer analytiquement. Supposons que $y = f(x)$ est une fonction que nous voulons intégrer dans le domaine $[0, x_f]$. La manière de procéder était alors de représenter $f(x)$ pour $0 \leq x \leq x_f$ sur du papier gradué (cf. figure 4.9 ci-dessous) et de

comptabiliser, ensuite, le nombre de carrés situés entre la courbe et l'axe des x limité à x_f . Ce nombre multiplié par l'aire d'un carré représente l'aire sous la courbe et donc l'intégrale de la fonction f .

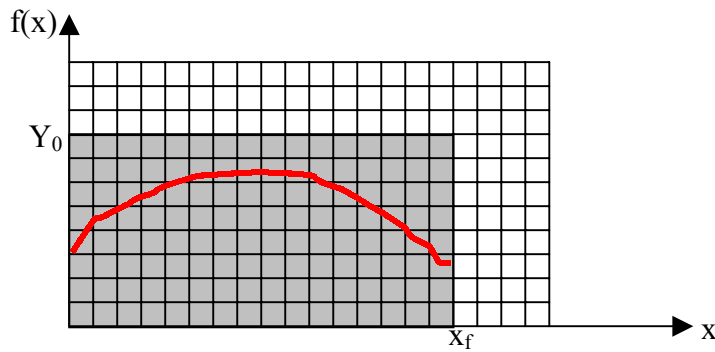


Figure 4.9 : Le nombre de carrés entre la courbe $f(x)$ et l'axe des abscisses limité à x_f est proportionnel à l'intégrale de f entre 0 et x_f .

Il est possible de faire accomplir ce travail de manière statistique par l'ordinateur. Imaginons que la courbe représentant la fonction $f(x)$ soit contenue dans un rectangle de dimension $x_f \times Y_0$ (cf. figure 4.8), où Y_0 est une ordonnée plus grande que le maximum de la fonction dans le domaine d'intégration. Nous générons au hasard avec une densité de probabilité uniforme un grand nombre N de points à l'intérieur de ce rectangle. Le rapport du nombre de points n situés à l'intérieur de la courbe $f(x)$ au nombre total N représente le rapport de l'aire de la surface située entre la courbe $f(x)$ et l'axe des abscisses à l'aire du rectangle. Connaissant l'aire du rectangle on en déduit l'intégrale de f .

Dans le cas de la formule (4.5) ci-dessus, on génère \mathbf{b} , θ , φ suivant des fonctions de distribution bien définies :

φ est généré avec une densité de probabilité uniforme : $\mathbf{P}(\varphi) = 1/(2\pi)$ (pas de direction privilégiée).

θ est généré avec une densité de probabilité : $\mathbf{P}(\theta) = \sin(\theta)$ (la direction $\pi/2$ est privilégiée).

\mathbf{b} est généré avec une densité de probabilité : $\mathbf{P}(\mathbf{b}) = 2\mathbf{b}/\mathbf{b}_{\max}^2$ (\mathbf{b}_{\max} est la valeur maximale de \mathbf{b} au-dessus de laquelle la probabilité pour qu'un processus électronique ait lieu est quasiment nulle, elle est recherchée par convergence des résultats)

On a alors :

$$\sigma^{(m)} = \pi \mathbf{b}_{\max}^2 \frac{\sum_{b \leq \mathbf{b}_{\max}} \sum_{\theta \leq \pi/2} \sum_{\varphi \leq 2\pi} l_{b,\theta,\varphi}^{(m)}}{\text{nombre de tirages}} \quad (4.6)$$

Où $l_{b,\theta,\varphi}^{(m)}$ vaut : 1 si m électrons ont été ionisés pendant le tirage et 0 dans le cas contraire. Pendant chaque événement (collision) on tire pour chaque électron i un nombre aléatoire r ($0 \leq r \leq 1$), Si la probabilité d'ioniser l'électron i , $P_i(b_i)$ (b_i est fonction de \mathbf{b}) est telle que $P_i \geq r$ ce dernier est alors ionisé.

Les probabilités $P_{exc}(b_i)$ d'exciter un électron de C ou de C^+ ainsi que ceux de l'ionisation ont été calculées par la méthode CTMC (*Classical Trajectory Monte Carlo*) par G.Maynard (cf. §4.2.3 et §4.2.4). Ces probabilités P_{exc} m'ont permis, comme cela avait été le cas pour l'ionisation et de la même manière, de calculer les sections efficaces de la simple excitation (excitation mono-électronique : $\sigma_{exc}^{(1)}$), double excitation (di-électronique : $\sigma_{exc}^{(2)}$), etc... Les sections efficaces des processus multiples comme « l'ionisation avec excitation » peuvent aussi être calculés aisément en comparant le nombre aléatoire r pour chaque électron à P_i et P_{exc} . Si $r \leq P_i$, l'électron i est ionisé, si $P_i < r \leq P_{exc}$, il est excité, si $r > (P_i + P_{exc})$ il reste sur sa couche. Le rôle (mineur) de la capture électronique sur la lacune du C_n^+ à été introduit en utilisant les probabilités de capture calculées par G.Martinet (Martinet G., 2004) et sera discuté par la suite (processus multiple interférant avec l'excitation dissociative).

La connaissance des densités de probabilités individuelles d'excitation dP_{exc}/dE en fonction du paramètre d'impact et par unité d'énergie dE (cf. §4.3.4), m'a permis de calculer le spectre de l'énergie déposée lors d'une collision $C_n^+ \rightarrow He$ soit :

$$\frac{d\sigma_{exc}}{dE}(E) = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \frac{dP_{exc}}{dE}(\vec{b}, E) b db \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (4.7)$$

Intégrée de la même manière que précédemment.

Finalement rappelons qu'un des avantages de ce code est de pouvoir introduire une géométrie quelconque pour l'agrégat. Il est possible aussi d'étudier le rôle de la place de la charge dans l'agrégat.

4.2.3 Sections efficaces d'ionisation calculées par le modèle AEI

Les probabilités individuelles d'ionisation $P_{2s}(b)$ des électrons 2s et $P_{2p}(b)$ des électrons 2p pour les systèmes $C \rightarrow He$ (cf. figure 4.10) et $C^+ \rightarrow He$ (cf. figure 4.11) ont été calculées par G. Maynard en utilisant la méthode CTMC « *classical trajectory Monte Carlo* ». Cette méthode est utilisée pour l'étude des collisions ion rapide-atome ou des problèmes à trois corps d'une manière générale (Olson and Salop, 1977 ; Olson, 1978).

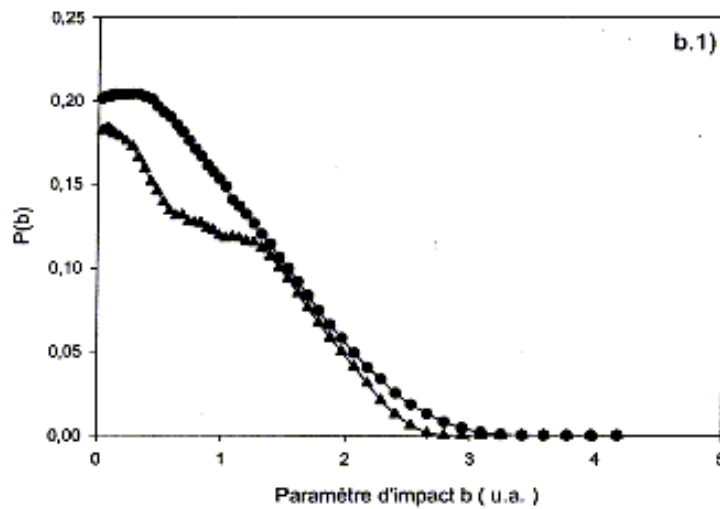


Figure 4.10 : Probabilité d'éjecter un électron 2s (triangles) ou 2p (ronds) en fonction du paramètre d'impact pour le système $C \rightarrow He$ (avec une vitesse=2.6ua).

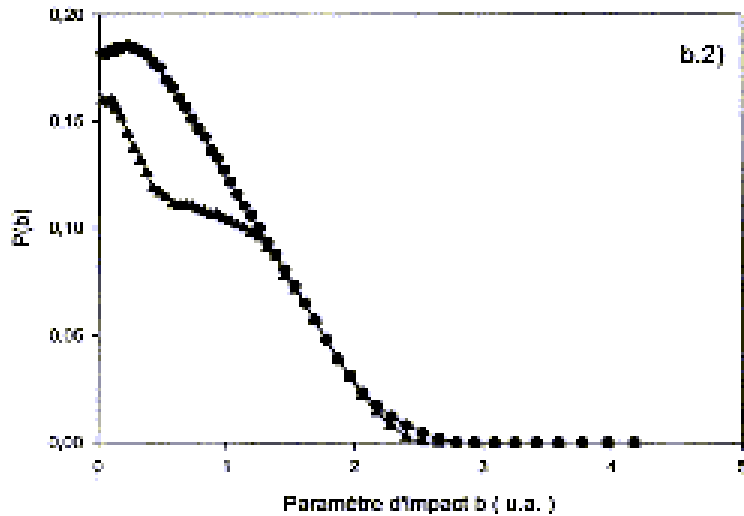


Figure 4.11 : Probabilité d'éjecter un électron 2s (triangles) ou 2p (ronds) en fonction du paramètre d'impact pour le système $C^+ \rightarrow He$ (avec une vitesse=2.6ua).

Ces probabilités ont été ajustées pour bien reproduire les résultats expérimentaux du système $C^+ \rightarrow He$ et corriger, ainsi, les limites de la théorie classique CTMC. Tout d'abord en dilatant l'axe des paramètres d'impact b par un facteur λ ($b \rightarrow \lambda b$) puis en multipliant l'ensemble de la courbe par un facteur N . Les facteurs correctifs (λ, N) sont déterminés par ajustement des sections efficaces calculées aux valeurs maximales et minimales expérimentales (compte tenu de la barre d'erreur) de SI et DI pour le système de référence $C^+ \rightarrow He$. Comme ces probabilités sont utilisées pour calculer l'ionisation des électrons de valence de l'agrégat nous avons corrigé la production de C^{3+} (double ionisation de C^+) de l'ionisation en couche interne $1s^{-1}$ du C^+ en utilisant les mesure de production d'électrons Auger K de Toburen (Toburen L. H. *et al.*, 1990) sur le même système à la même énergie. La contribution $1s^{-1}$ représente 10% de la production de C^{3+} et a donc été soustraite. Pour le cas de la production de C^{4+} (triple ionisation de C^+) la contribution due à l'ionisation $1s$ est estimée à environ 2/3 du total mais cette production corrigée n'est pas utilisée pour l'ajustement des $P(b)$. Sur les figures 4.12, 4.18 et 4.19 sont représentées, pour l'ion incident C^+ , les sections efficaces de double et triple

ionisation des électrons de valence c.a.d. corrigées de l'ionisation 1s. On obtient, alors, à partir de l'ajustement de la théorie sur le système C⁺-He ($(\lambda, N)=(1.73, 1.80)$) pour les valeurs expérimentales maximales et $(\lambda, N)=(1.75, 1.44)$ pour les valeurs minimales de SI et DI. Les mêmes facteurs de correction (λ, N) sont utilisés pour les quatre courbes ci-dessus. Ensuite les nouvelles courbes corrigées sont utilisées pour calculer les sections efficaces d'ionisation simple et multiple pour les systèmes C_n⁺→He (n=2-10).

Sur la figure 4.12 je présente les sections efficaces calculées. Comme le modèle AEI prévoit des effets de forme importants sur les sections efficaces de multi-ionisation (Chabot M. *et al.*, 2001) et sachant que nos agrégats sont susceptibles d'avoir des formes variées, des calculs pour les isomères cyclique et linéaire de plus basse énergie ont été effectués. Les structures géométriques de ces isomères ont été prises des tableaux 1.7 et 1.8 du chapitre 1. Pour l'isomère linéaire la moyenne est faite entre les résultats avec la charge placée au centre de l'agrégat ou sur le bord (variation de quelques % pour SI jusqu'à 15% pour QI). Sur cette figure sont aussi reportées les valeurs expérimentales sur lesquelles elles ont été ajustées (système C⁺-He). Les calculs sont faits pour l'ionisation inclusive comparable à l'expérience c.a.d. avec ou sans excitation électronique. Compte tenu du fait que les probabilités P_{ion}(2p) sont modifiées pour reproduire les résultats du système C⁺-He, elles incluent de fait l'ionisation directe 2p et l'ionisation indirecte (excitation 2s auto ionisante). D'un point de vue théorique, en utilisant les calculs CTMC d'excitation (cf. § 4.2.4) on estime à 15% la part d'ionisation 2p due à l'excitation auto ionisante 2s. Sur cette figure chaque processus électronique (SI, DI, TI, QI) est représenté par une paire de courbes correspondant aux deux couples de valeurs $(\lambda, N)=(1.73, 1.80)$ et $(\lambda, N)=(1.75, 1.44)$. Ces deux courbes délimitent l'intervalle de prédiction des sections efficaces théoriques pour chaque processus électronique. Les largeurs des intervalles de prédiction sont de l'ordre de 5% pour SI, 15% pour DI, 25% pour TI et 40% pour QI. On voit que les processus multiples (TI et QI) sont plus favorables dans le cas où les agrégats sont pris cycliques (plus compacts), typiquement 30% et 45% plus importants que les linéaires, alors que SI est plus favorable dans le cas où les agrégats sont linéaires.

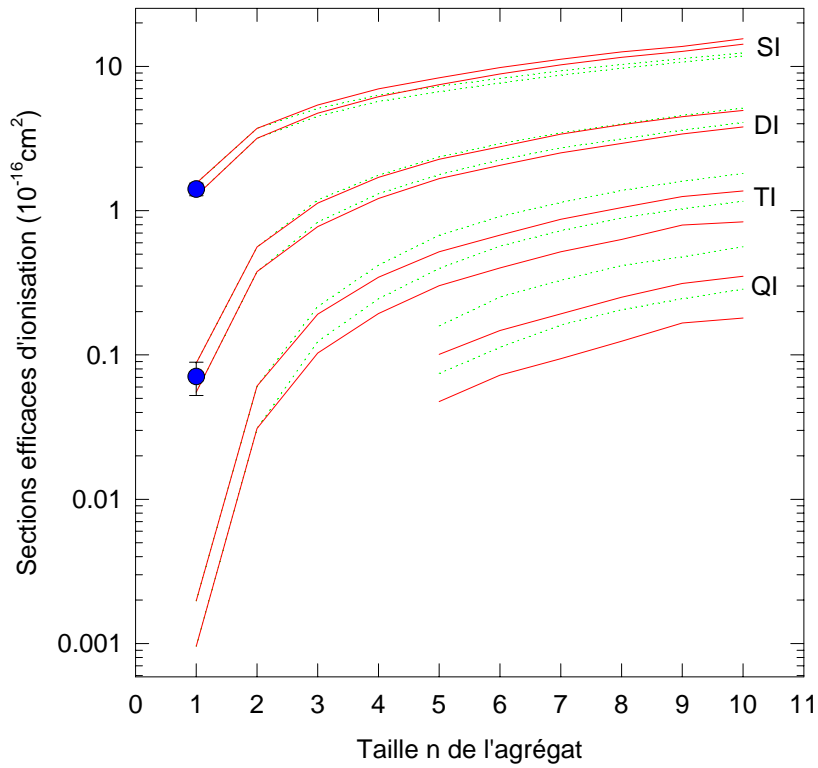
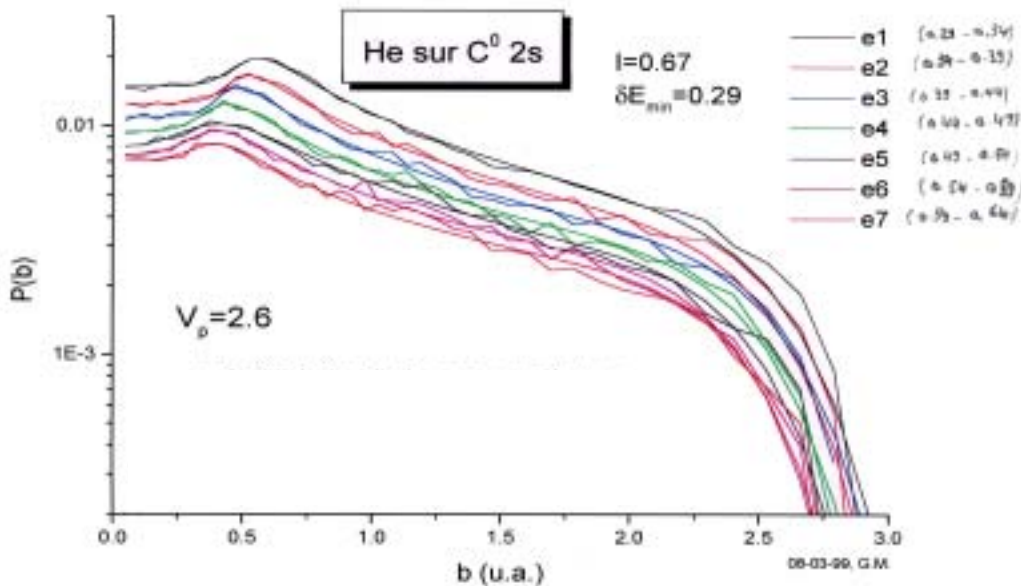


Figure 4.12 : Résultats du modèle AEI pour les sections efficaces de SI, DI, TI et QI correspondant aux systèmes $C_n^+ \rightarrow \text{He}$ (vitesse=2.6ua). Lignes continues : les agrégats sont pris linéaires, lignes en pointillés : les agrégats sont pris cycliques. Au sein de chaque paire de courbes, la courbe supérieure correspond au couple $(\lambda, N)=(1.73, 1.80)$ et la courbe inférieure au couple $(\lambda, N)=(1.75, 1.44)$. Pour la taille $n=1$ j'ai rajouté les valeurs expérimentales sur lesquelles on a ajusté la théorie (ronds).

4.2.4 Sections efficaces d'excitation calculées par le modèle AEI

Les probabilités d'excitation des électrons 2s et 2p de C et C⁺ ont, aussi, été calculées par la méthode classique CTMC par G.Maynard. Dans ce calcul classique l'énergie d'excitation est continue. Pour extraire les probabilités d'excitation de l'atome C ou de l'ion C⁺ on somme les probabilités par bande d'énergie sur un domaine qui s'étale entre la bande d'énergie la plus basse (première transition quantique) et le potentiel d'ionisation. Ces domaines énergétiques s'étalent sur (Moore C. E., 1971) : [7.89 18.77]eV pour les électrons 2s dans C, [6.53 11.97]eV pour les électrons 2p dans C, [9.25 32.37]eV pour les électrons 2s dans C⁺ et [13.33 25.57]eV pour les électrons 2p dans C⁺. Les probabilités obtenues sont reportées sur les figures 4.14 et 4.15. On note que les bornes basses (premières transitions quantiques) étant au dessus des énergies de dissociation des C_n⁺ (cf. chapitre 1, tableau 1.10), l'excitation électronique calculée dans le cadre de ce modèle est dissociative c.a.d comparable à l'expérience. Sur la figure 4.13 je présente, pour illustration, les probabilités d'exciter un électron 2s de l'atome de carbone vers des bandes d'énergie de largeurs 0.05ua en fonction du paramètre d'impact b.



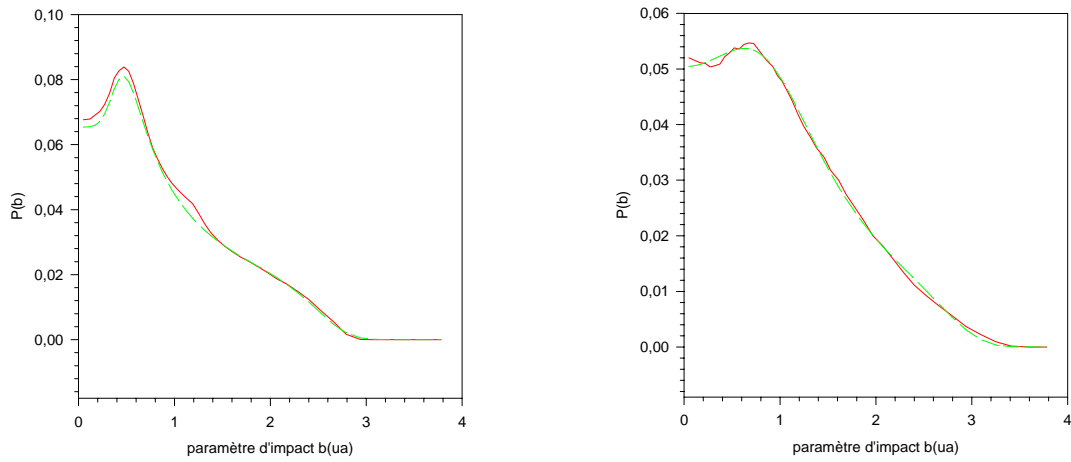


Figure 4.14 : Variation de la probabilité d'excitation d'un électron 2s (figure de gauche) et 2p (figure de droite) en fonction du paramètre d'impact pour le système $C \rightarrow He$ (vitesse=2.6ua). Calcul CTMC (ligne continue rouge) et fit analytique (ligne discontinue verte).

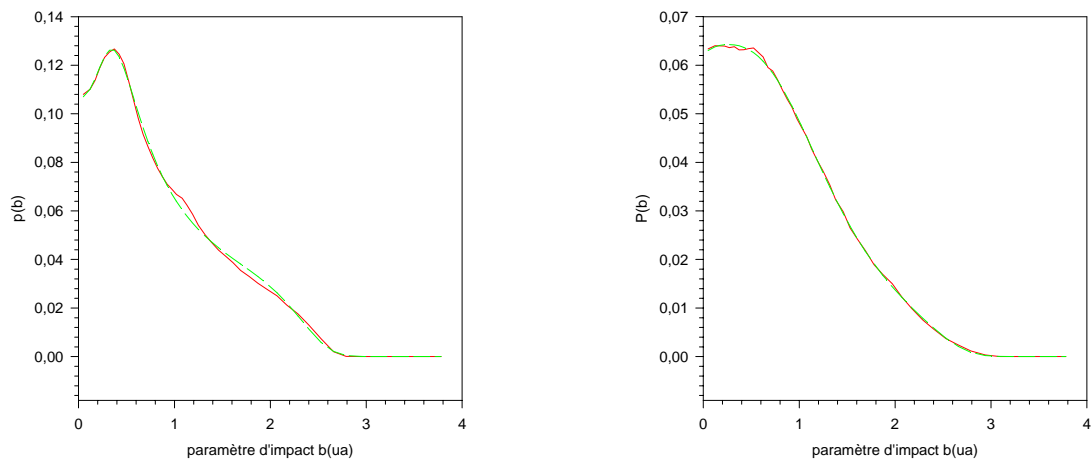


Figure 4.15 : Variation de la probabilité d'excitation d'un électron 2s (figure de gauche) et 2p (figure de droite) en fonction du paramètre d'impact pour le système $C^+ \rightarrow He$ (vitesse=2.6ua). Calcul CTMC (ligne continue rouge) et fit analytique (ligne discontinue verte).

Sur la figure 4.16 je présente les résultats du modèle pour les sections efficaces d'excitation électronique des C_n^+ . Les agrégats de carbone sont pris linéaires dans un premier calcul puis cycliques. N'ayant pas, comme pour l'ionisation, de mesure de référence, on a utilisé les $P_{exc}(b)$ CTMC non corrigés. La comparaison expérience-modèle sera donc à considérer avec réserve. Un point intéressant concerne la forte réduction de la section efficace d'excitation exclusive (sans ionisation) par rapport à l'excitation inclusive (avec ou sans ionisation). Pour l'ionisation le couple $(\lambda, N)=(1.74, 1.625)$ a été utilisé (valeur moyenne des couples extrêmes). Un autre processus multiple non reporté sur la figure concerne le processus de (capture + ionisation) qui peut conduire à un état final de l'agrégat C_n^+ excité (donc compétitif avec l'excitation électronique). Ce processus a été calculé, comme mentionné au paragraphe 4.2.2, et représente environ 8% de l'excitation électronique quelque soit n.

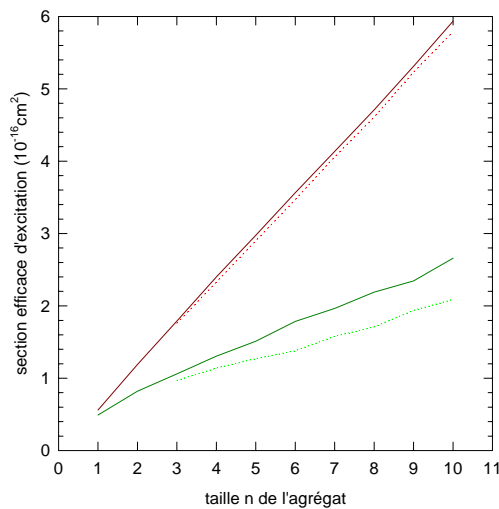
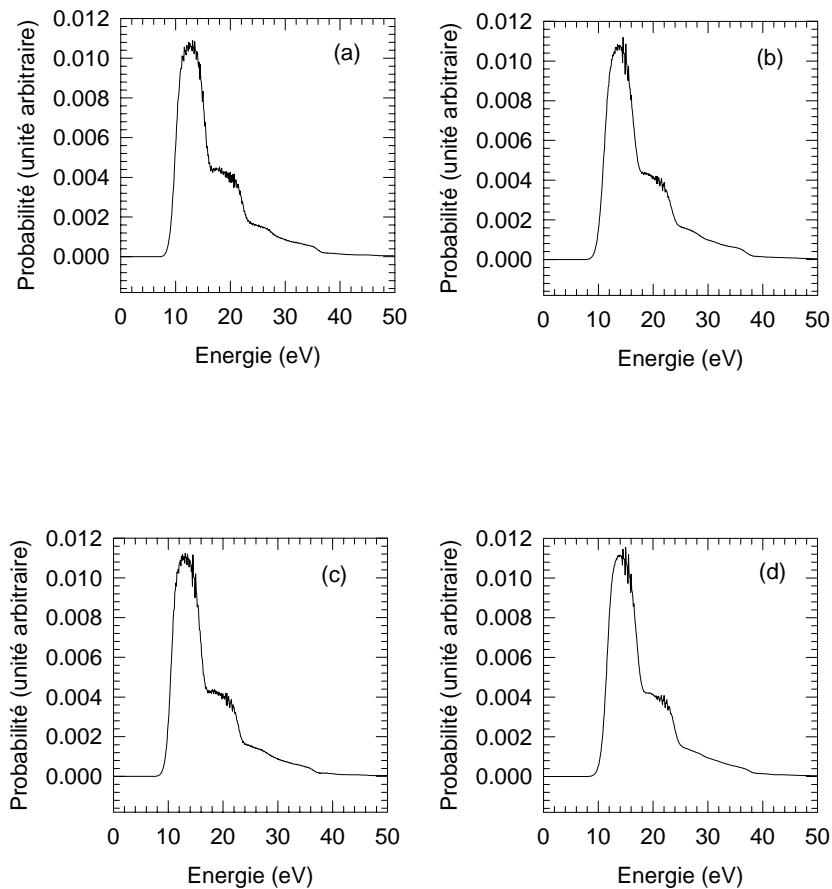


Figure 4.16 : Résultats du modèle AEI pour la section efficace d'excitation électronique correspondant aux systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ (C_n^+ linéaires : lignes continues, C_n^+ cyclique : lignes en pointillés). Les courbes du bas correspondent au calcul d'excitation exclusive (sans ionisation), les courbes du haut à l'excitation inclusive (avec ou sans ionisation).

Il apparaît sur la figure 4.16 que l'excitation électronique est plus favorisée dans le cas où la géométrie de l'agrégat est linéaire que dans le cas d'une géométrie cyclique. En effet la forme cyclique de l'agrégat, et donc la plus compacte, favorise les processus multiples (ionisation + excitation) qui sont soustraits. Cet effet déjà apparent sur le processus d'excitation inclusive est accru pour l'excitation sans ionisation.

4.2.5 Calcul de dépôt d'énergie

Le modèle AEI m'a permis, aussi, de calculer le dépôt d'énergie suite à une excitation électronique¹³ de l'agrégat et d'extraire les spectres de l'énergie déposée dans les systèmes C_n^+ (cf. figure 4.17). Ces spectres d'énergie ont été convolués avec les distributions d'énergie interne des agrégats C_n^+ en sortie d'accélérateur (cf. chapitre 2 § 2.2.4.4 et figure 2.14).



¹³ Insistons sur le fait qu'il s'agit d'un calcul de dépôt d'énergie dû à l'excitation électronique seulement, contrairement aux calculs de perte d'énergie usuels qui incluent l'excitation et l'ionisation (Siegmann B. *et al.*, 2002 ; Moretto-Capelle P. *et al.*, 2001 ; Opitz J. *et al.*, 2000, ...).

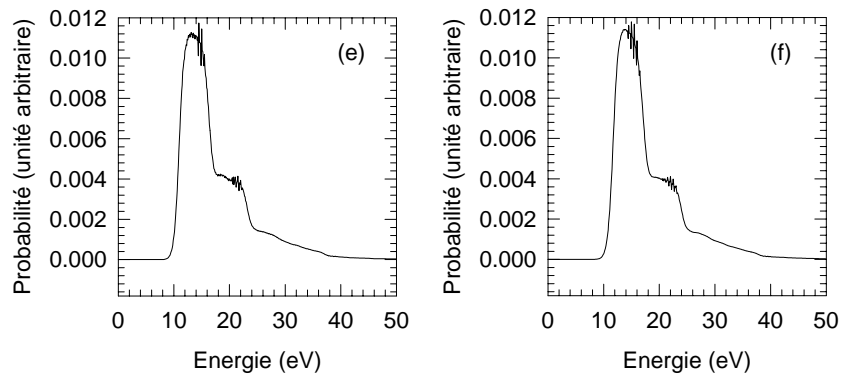


Figure 4.17 : Distributions calculées (modèle AEI) de l'énergie déposée, par excitation électronique, dans les agrégats C_n^+ ($n=5$: (a) ; $n=6$: (b) ; $n=7$: (c) ; $n=8$: (d) ; $n=9$: (e) ; $n=10$: (f)) suite à une collision avec un atome d'hélium (vitesse=2.6ua). Ces distributions sont convoluées avec les distributions d'énergie interne des C_n^+ en sortie d'accélérateur.

Sur les distributions de la figure 4.17, apparaissent trois zones d'énergie. La première centrée en 14eV (pic principal), la deuxième centrée en 20eV (pic secondaire) et la troisième correspondant aux énergies >25eV (queue en fin de distribution). Le premier pic correspond majoritairement aux excitations mono-électroniques 2p dans C, le second aux excitations mono-électroniques 2s dans C et le troisième (plus faible) aux excitations multi-électroniques. Les transitions multi-électroniques sont faibles ($\approx 15\%$), essentiellement dues à la double excitation. Ceci explique que la forme géométrique des agrégats n'a pratiquement pas d'effet sur les distributions d'énergie obtenues. Ceci explique aussi que les distributions évoluent peu avec la taille (cf. tableau 4.3 pour valeurs moyennes et écarts quadratiques moyens

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}.$$

Dans le tableau 4.3 je présente les moyennes des distributions d'énergie de la figure 4.17.

Espèce	C_5^+	C_6^+	C_7^+	C_8^+	C_9^+	C_{10}^+
Energie moyenne (eV)	16.93	17.89	17.21	17.95	17.48	18.05
Ecart quadratique moyen (eV)	6.50	6.40	6.27	6.24	6.12	5.98

Tableau 4.3 : Moyennes calculées (modèle AEI) des distributions de l'énergie déposée dans les agrégats C_n^+ durant un processus d'excitation électronique induit par collision avec un atome d'hélium (pour une vitesse=2.6ua). Dans ces énergies moyennes les énergies internes des agrégats en sortie d'accélérateur (énergie à la source + stripper) sont prises en compte.

Ces distributions seront utilisées dans des calculs de rapports de branchement des voies de fragmentation de C_n^+ au chapitre 5.

4.3 Comparaison entre le modèle et l'expérience

4.3.1 Comparaison pour le processus d'ionisation

Sur la figure 4.18 je fais une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux donnés par le modèle AEI pour les sections efficaces SI, DI, TI et QI dans les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=2-10$). Les sections efficaces prédites par le modèle sont en accord satisfaisant avec l'expérience, ce qui prouve que le modèle AEI est un bon outil pour la prédiction des sections efficaces, en particulier les sections de multi-ionisation moins facilement prédictibles que la simple ionisation. Le domaine d'applicabilité du modèle est donc étendu à $n=2-10$ par rapport aux mesures précédentes $n \leq 5$ (Mezdari F. *et al.*, 2005).

Pour les rapports de sections efficaces (cf. figure 4.19), on remarque que le modèle AEI prédit mieux les résultats expérimentaux dans le cas où les agrégats sont pris cycliques que dans le

cas où ils sont pris linéaires. Cependant, la coexistence des deux isomères cyclique et linéaire dans notre faisceau est certaine puisque les énergies internes moyennes stockées dans nos agrégats (cf. chapitre 2 § 2.2.4.4) sont toujours supérieures ou du même ordre de grandeur que les barrières d'isomérisation (cf. chapitre 1, tableau 1.9). La moyenne des deux calculs (les courbes du haut) reproduirait cependant assez bien l'expérience. Les structures observées sur les courbes expérimentales de la figure 4.19 (saut pour $n=7$ et $n=10$) pourraient s'expliquer par un changement du pourcentage d'agrégats cycliques et linéaires présents dans le faisceau incident en fonction de n . En effet, une répartition statistique de l'énergie interne favorisera toujours l'isomère le plus stable. On peut s'attendre au vu des résultats théoriques (cf. chapitre 1 tableaux 1.10), et d'ailleurs expérimentaux (cf. chapitre 1 § 1.3.3.1), à une dominance de l'isomère linéaire pour $n=5-6$, une coexistence des deux isomères avec des taux proches pour $n=7-9$, une dominance de l'isomère cyclique pour $n=10$. Ceci explique bien les structures puisque la forme cyclique de l'agrégat le rend plus compact et favorise, donc, les processus multiples (DI, TI et QI). Néanmoins, pour aller au delà de ce qui reste une interprétation, il serait nécessaire d'effectuer des mesures avec des agrégats de forme connue. Cet objectif, pas simple, est à l'étude dans l'équipe.

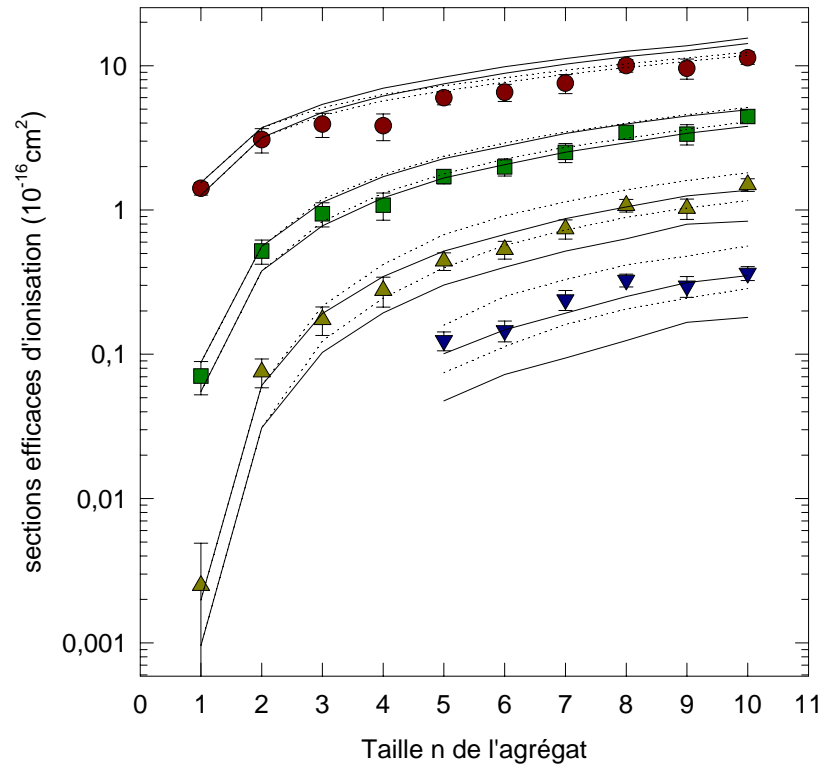


Figure 4.18 : Comparaison des sections efficaces expérimentales d'ionisation (SI : ronds, DI : carrés, TI : triangle haut, QI : triangle bas) et celles calculées (lignes continues : les agrégats sont pris linéaires, lignes en pointillés : les agrégats sont pris cycliques) pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=2-10$, vitesse=2.6ua). Pour C^+ , DI et TI sont corrigés de l'ionisation en couche interne (cf. § 4.2.3). Au sein de chaque paire de courbes (calculs), la courbe supérieure correspond au couple $(\lambda, N)=(1.73, 1.80)$ et la courbe inférieure au couple $(\lambda, N)=(1.75, 1.44)$.

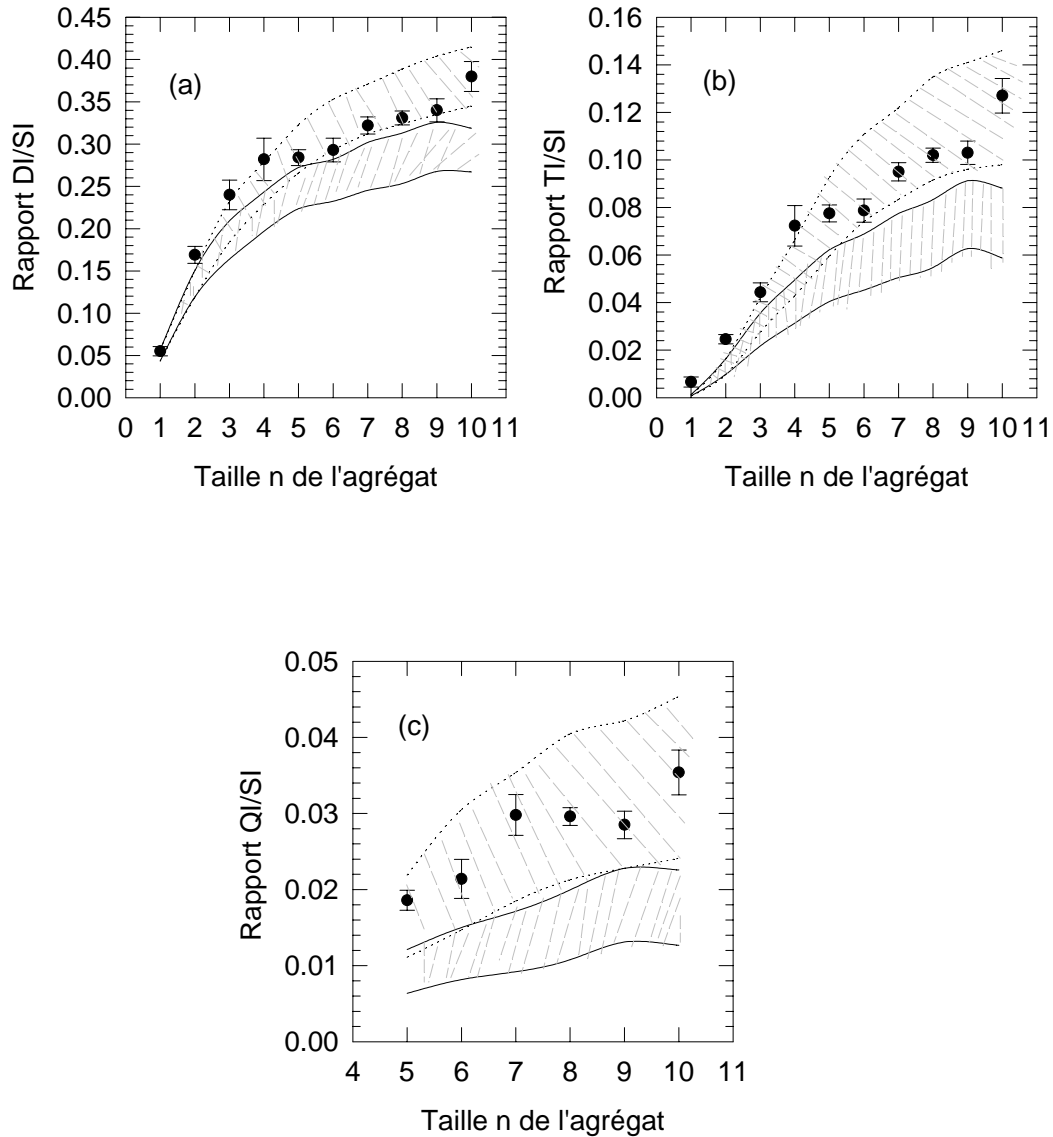


Figure 4.19 : Rapports de sections efficaces DI/SI (figure : a), TI/SI (figure : b), QI/SI (figure : C) expérimentaux (cercles) et calculés (lignes continues : les agrégats sont pris linéaires, lignes en pointillés : les agrégats sont pris cycliques). Pour C^+ , DI et TI sont corrigés de l'ionisation en couche interne (cf. § 4.2.3). Les domaines hachurés représentent les zones de prédictions du modèle AEI ils sont délimités par des paires de courbes. Au sein de chaque paire de courbes, la courbe inférieure correspond au couple $(\lambda, N)=(1.73, 1.80)$ et la supérieure au couple $(\lambda, N)=(1.75, 1.44)$.

4.3.2 Comparaison pour le processus d'excitation

Sur la figure 4.20 je présente une comparaison entre les sections efficaces expérimentales d'excitation électronique dissociative et celles données par le modèle AEI pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=1-10$, vitesse=2.6ua). Les lignes continues représentent les résultats du modèle pour des agrégats pris linéaires, les lignes en pointillés, quant à eux, représentent les agrégats pris cycliques. Même si les résultats de ce calcul doivent être adoptés avec prudence, comme expliqué précédemment, il apparaît que les sections efficaces expérimentales sont en accord raisonnable avec le calcul d'excitation exclusive (excitation sans ionisation, courbes du bas) et non avec le calcul d'excitation accompagnée d'ionisation (courbes du haut). Ceci prouve que l'évaluation du processus d'excitation électronique par le modèle (sachant que l'ionisation est trouvée en accord avec l'expérience) est assez bonne.

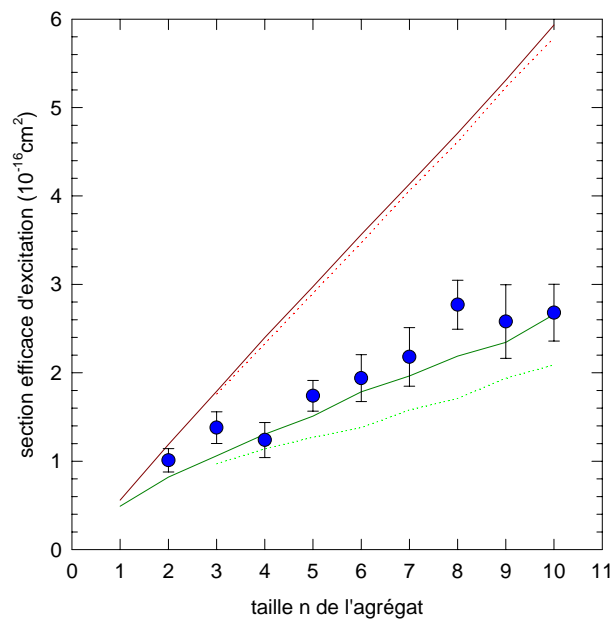


Figure 4.20 : Comparaison des sections efficaces expérimentales d'excitation dissociative (cercle) et celles calculées (lignes continues : les agrégats sont pris linéaires, lignes en pointillés : les agrégats sont pris cycliques) pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=1-10$, vitesse=2.6ua). Les courbes du haut correspondent au calcul de l'excitation inclusive (avec ou sans ionisation), les courbes du bas à l'excitation exclusive (sans ionisation).

4.4 Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre les sections efficaces d'ionisation pour les différents systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=1-10$, vitesse=2.6ua) ainsi que les valeurs relatives de la double, triple et quadruple ionisation par rapport à la simple ionisation. On a vu que les courbes d'évolution de ces valeurs relatives en fonction de la taille des agrégats présentent des structures qui pourraient être une signature de la forme des agrégats, chose à approfondir et à tester dans le futur sur des molécules de formes connues. J'ai présenté, aussi, les sections efficaces expérimentales d'excitation dissociative. Ces résultats ont été comparés, par la suite, aux résultats du modèle atomique à atomes et électrons indépendant AEI. Cette comparaison a montré que le modèle AEI est un outil satisfaisant pour le calcul des sections efficaces. De plus ce modèle m'a permis de calculer les distributions d'énergie déposée dans les agrégats C_n^+ suite à une excitation électronique. Ces distributions seront testées, « via » les rapports de branchement, dans le prochain chapitre.

Bibliographie du chapitre 4

- Chabot M. *et al.* *Multi-ionization cross-sections of small ionic carbon clusters by particle impact as a tool to investigate their shapes.* Eur. Phys. J. D **14**, p. 5-8 (2001).
- Fossé R. *Excitation et fragmentation de petits agrégats de carbone par impact atomique de haute vitesse.* Thèse : Phys., Université Paris 6, 2000, 204 p.
- Martinet G., *fragmentation d'agrégats de carbone neutres formés par collision atomique à haute vitesse.* Thèse : Phys., Université Paris-sud, 2004, 163 p.
- Mezdari F. *et al.* *Ionisation cross sections of small cationic carbon clusters in high energy collisions with helium atoms and stability of multi-charged species.* Phys. Rev. A, à paraître (2005).
- Moore C. E. *atomic energy level*, NSRDS 35/V. I, U.S., 359 p. (Dec. 1971).
- Moretto-capelle P. *et al.* *Interaction of protons with the C₆₀ molecule : calculation of deposited energies and electronic stopping cross sections ($v \leq 5au$).* J. Phys. B **34**, p. L611-616 (2001).
- Olson R. E. *Multiple-ionisation cross sections for highly stripped ions colliding with He, Ne and Ar.* J. Phys. B **12**, p. 1843 (1979).
- Olson R. E. and Salop A. *Charge transfer and impact-ionization cross sections for fully and partially stripped positive ions colliding with atomic hydrogen.* Phys. Rev. A **16**, p. 531 (1977).
- Opitz J. *et al.* *Electronic excitation in H⁺-C₆₀ collisions : Evaporation and ionisation.* Phys. Rev. A **62**, p. 022705 (2000).
- Siegmann B. *et al.* *Multiple ionisation of diatomic molecules in collisions with 50-300keV hydrogen and helium ions.* Phys. Rev. A **66**, p. 052701 (2002).
- Toburen L. H. and Dubois R. D. *Experimental and theoretical study of the electron spectra in 66.7-350KeV/u C⁺+He collisions.* Phys. Rev. A **42**, p. 5338 (1990).
- Wohrer K. *et al.* *Swift cluster-atom collisions : experiment and model calculations.* J. Phys. B **29**, p. L755-L761 (1996).

Bibliographie du chapitre 4

- Wohrer k. and Watson R.L. *Model calculations of multielectron ionization of O₂ molecules by fast-heavy-ion impact*. Phys. Rev. A **48**, p. 4784 (1993).

Chapitre 5 : Fragmentation des agrégats de carbone neutres, mono et multi-chargés C_n^{q+} ($n=5-10$, $q=0-4$)

La technique de reconnaissance de forme (détaillée au chapitre 3) nous a permis d'extraire les rapports de branchement de toutes les voies de fragmentation des agrégats de carbone neutres et chargés C_n^{q+} ($n=5-10$ et $q=0-4$). L'analyse des rapports de branchement des différentes voies de fragmentation constitue une source importante d'information sur le processus de dissociation et la stabilité des espèces moléculaires. L'émission de deux ou plusieurs fragments a été observée. La multi-fragmentation est d'autant plus importante que l'agrégat est chargé. La désintégration totale des agrégats a été observée, c'est le canal de relaxation dominant dans le cas de C_n^{4+} . Comme on peut le voir sur la figure 5.1, les distributions des rapports de branchement en fonction du nombre de fragments émis pour les systèmes excités C_n^{q+} sont peu dépendantes de la taille n des agrégats. Par contre ces distributions dépendent de la charge q portée par l'agrégat. La répulsion Coulombienne influe, donc, largement sur la multiplicité des événements (nombre de fragments émis). Les spectres en masse (indépendamment de la charge portée par les fragments) des produits de la fragmentation des agrégats excités C_n^{q+} varient beaucoup avec la charge q aussi (cf. figure 5.2). Certaines tailles des fragments émis dominent par rapport aux autres (nombres magiques) comme la taille 3 par exemple. La perte d'un fragment de taille 3 (C_3 ou C_3^+ , fragments connus pour leur forte stabilité) domine pour $q \leq 2$, pour des charges supérieures c'est l'émission d'une taille 1 qui domine. La fragmentation est donc gouvernée au premier ordre par la charge de l'agrégat. Pour cette raison on a choisi de présenter et de discuter par charge les résultats expérimentaux de fragmentation.

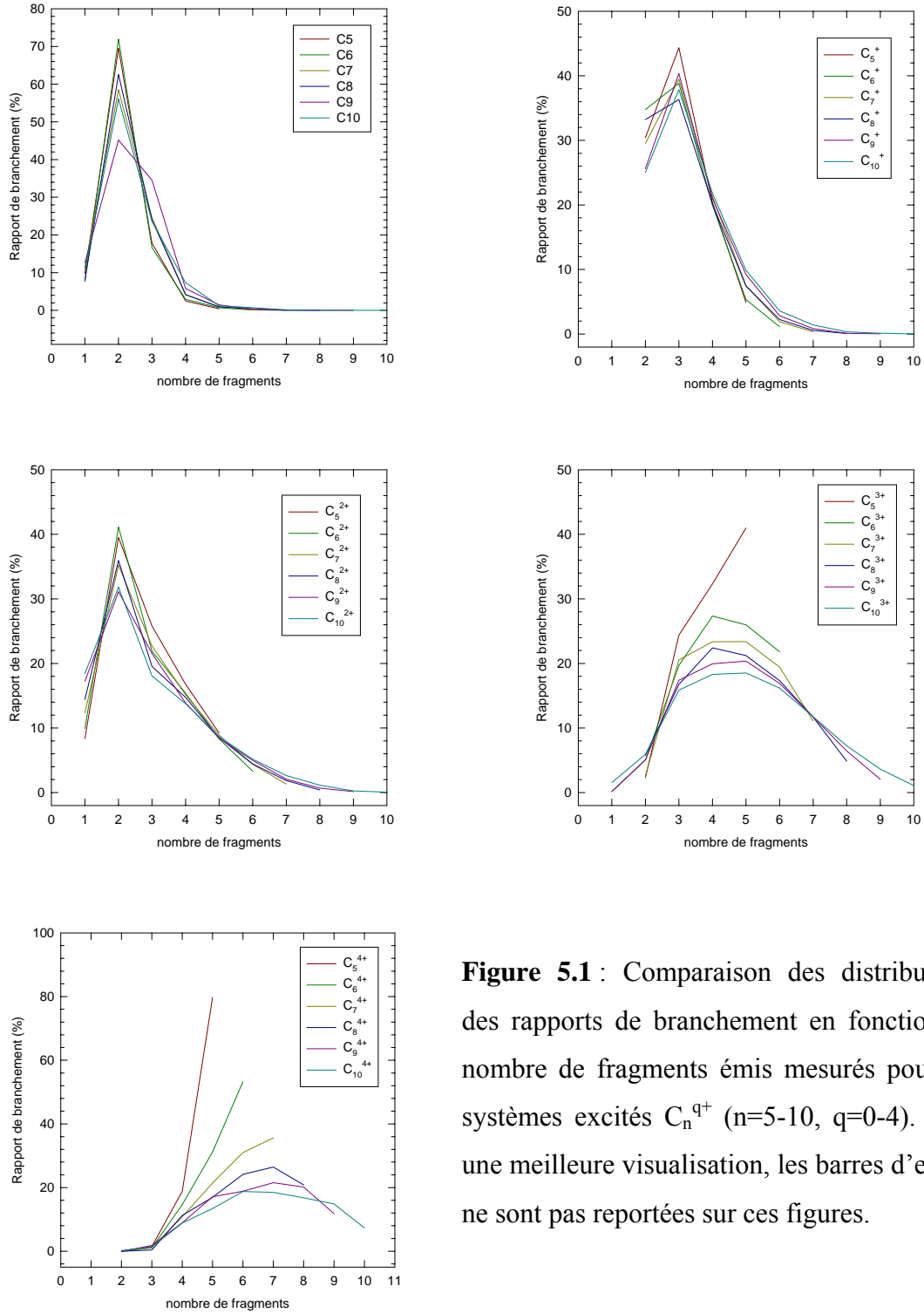


Figure 5.1 : Comparaison des distributions des rapports de branchement en fonction du nombre de fragments émis mesurés pour les systèmes excités C_n^{q+} ($n=5-10$, $q=0-4$). Pour une meilleure visualisation, les barres d'erreur ne sont pas reportées sur ces figures.

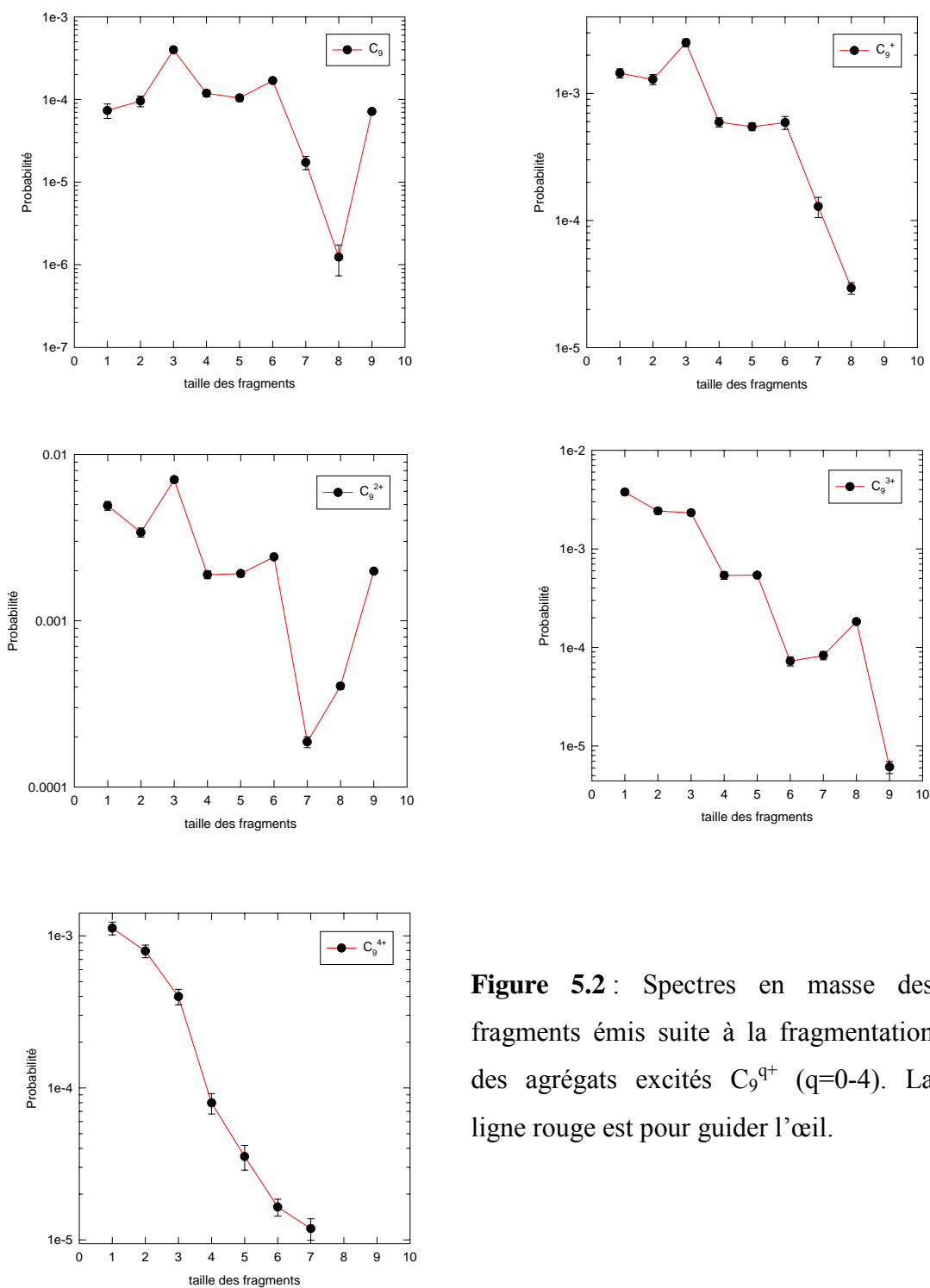


Figure 5.2 : Spectres en masse des fragments émis suite à la fragmentation des agrégats excités C_9^{q+} ($q=0-4$). La ligne rouge est pour guider l'œil.

A chaque charge correspond, comme on l'a vu, un processus électronique dominant. Les distributions d'énergie interne associées aux processus de capture électronique ($Q=0$) ont été extraites en utilisant nos mesures de rapports de branchement en nombre de fragments émis (multiplicité) et les résultats de la théorie statistique MMMC (*Microcanonical Metropolis Monte Carlo*) (Diaz-Tendero S. *et al.*, 2005). Nous évoquerons rapidement ce travail, exposé en détail dans la thèse de G. Martinet (Martinet G., 2004). Pour le cas des monochargés nous ne disposons à l'heure actuelle que de calculs sur C_5^+ qui seront utilisés pour extraire la distribution due à l'excitation électronique dans ce système. Par ailleurs, nous testerons les résultats du modèle AEI pour les dépôts d'énergie calculés dans C_5^+ , C_7^+ et C_9^+ en utilisant, pour C_7^+ et C_9^+ , les calculs MMMC effectués sur les neutres avec les justifications et réserves nécessaires.

Le plan de ce chapitre est le suivant :

Dans le première paragraphe de ce chapitre je présente les valeurs expérimentales des rapports de branchement correspondants aux voies de fragmentation des agrégats carbone neutres C_n ($n=5-10$). Je présente, ensuite, la théorie statistique MMMC utilisée pour interpréter la fragmentation de C_n et C_n^+ . Le deuxième paragraphe est consacré à la fragmentation des agrégats de carbone mono-chargés C_n^+ ($n=5-10$). Comme test du modèle AEI on utilisera, dans ce paragraphe, les prédictions de dépôt d'énergie, calculé par ce modèle, pour extraire des rapports de branchement qui seront comparés à l'expérience. La fragmentation des agrégats de carbone doublement chargés C_n^{2+} ($n=5-10$) fera le sujet du troisième paragraphe. Je présente, aussi, une analyse en nombre de fragment émis. Le quatrième et dernier paragraphe est consacré à la présentation des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats de carbone multi-chargés C_n^{3+} et C_n^{4+} ($n=5-10$).

5.1 Fragmentation des agrégats de carbone neutres C_n ($n=5-10$)

Les agrégats excités C_n sont produits par capture électronique suite à une collision à haute vitesse ($v=2.6\text{ua}$) d'agrégats mono-chargés C_n^+ avec des atomes d'hélium. Dans ce paragraphe je présente les rapports de branchement expérimentaux des différentes voies de fragmentation des agrégats C_n que j'ai extrait pour des tailles n allant de 5 à 10 atomes. Ces rapports de branchement sont identiques à ceux obtenus indépendamment par G. Martinet, qui ont fait l'objet d'une analyse poussée dans sa thèse (Martinet G., 2004).

5.1.1 Résultats expérimentaux

5.1.1.1 Toutes voies (annexe)

Dans les tableaux donnés en annexe sont reportés les rapports de branchements expérimentaux de toutes les voies de fragmentation. Le nombre de voies se calcule par une formule analytique (partition d'un nombre entier) donnée dans Chabot M. *et al.* (2002). Comme indiqué au chapitre 3, les erreurs relatives sur ces rapports de branchement proviennent de l'erreur statistique et, dans certains cas, incluent une incertitude d'identification sur quelques événements rares. Je donne, aussi, les énergies d'apparition théoriques des voies (énergies minimum nécessaires pour former cette voie, on utilisera aussi le terme énergie de dissociation de la voie) calculées par les techniques B3LYP et CCSD(T). Ces énergies ont été obtenues à partir des énergies de dissociation des voies à deux fragments calculées dans l'équipe de F.Martin (cf. chapitre 1 § 1.4).

Sur les figures 5.3 et 5.4 je présente les rapports de branchement de désexcitation mesurés pour les voies de fragmentation des systèmes C_6 et C_7 en fonction des énergies de dissociation. Comme on le voit sur ces figures, les rapports de branchement sont, à l'intérieur d'un nombre de fragments donné, d'autant plus grands que l'énergie de dissociation de la voie est plus faible (avec quelques exceptions sur les « petites voies »). Cette règle de propension est observée pour toutes les valeurs de n . Un autre résultat obtenu dans tous les cas est le suivant : la voie majoritaire, à l'intérieur d'un nombre de fragments donné, possède toujours un fragment C_3 (ou plusieurs) lorsque c'est possible, ce qui prouve l'extrême stabilité de cette espèce. Ceci est illustré sur le tableau 5.1 ci-dessous. Sur ce tableau apparaît aussi des règles

Chapitre 5 : fragmentation des agrégats de carbone neutres, mono et multi-chargés C_n^{q+} ($n=5-10$, $q=0-4$)

de « filiation » compatibles avec des fragmentations séquentielles. Par exemple toutes les voies majoritaires à trois fragments $C_q/C_3/C_3$ peuvent être interprétées comme provenant de la désexcitation séquentielle $C_n \rightarrow C_p/C_3$ suivie de $C_p \rightarrow (C_q/C_3)$.

C_n	Voies de fragmentation majoritaires					
C_5	C_3/C_2	$C_3/C/C$				
C_6	C_3/C_3	$C_3/C_2/C$	$C_3/3C$			
C_7	C_4/C_3	$C_3/C_3/C$	$C_3/C_2/2C$	$C_3/4C$		
C_8	C_5/C_3	$C_3/C_3/C_2$	$C_3/2C_2/C$	$C_3/C_2/3C$	$C_3/5C$	
C_9	C_6/C_3	$C_3/C_3/C_3$	$2C_3/C_2/C$	$C_3/2C_2/C$	$C_3/C_2/4C$	$C_3/6C$
C_{10}	C_7/C_3	$C_4/C_3/C_3$	$3C_3/C$	$C_3/3C_2/C$	$C_3/C_2/3C$	$C_3/C_2/5C$

Tableau 5.1 : voies majoritaires mesurées, à l'intérieur d'un nombre de fragments N_f donné, dans la fragmentation des C_n ($n=5 \rightarrow 10$) ; $N_f=2$ (colonne 2) jusqu'à $N_f=7$ (colonne 7).

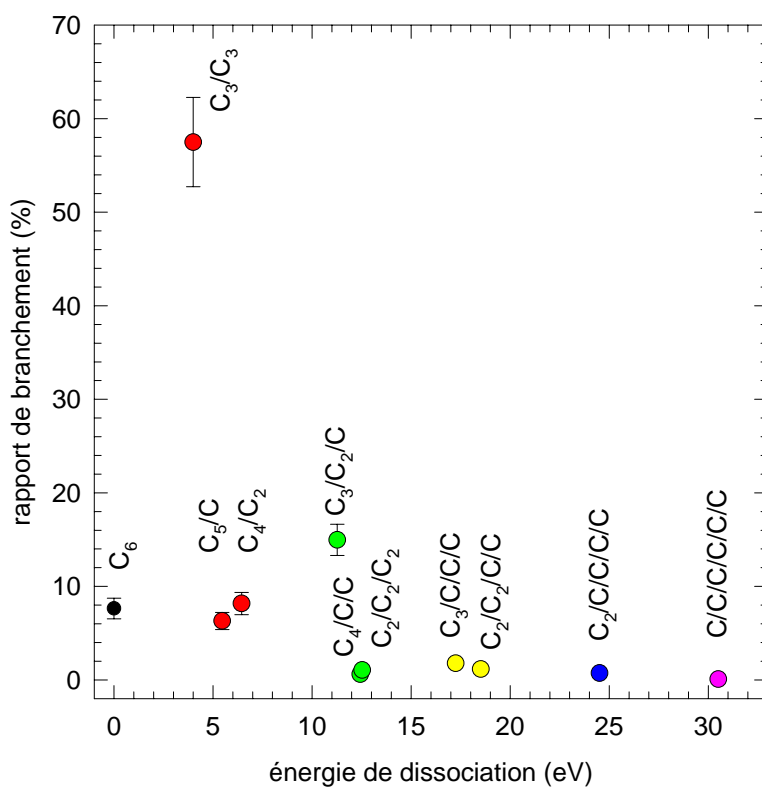


Figure 5.3 : Rapports de branchement de désexcitation mesurés pour le système C_6 en fonction des énergies de dissociation calculées (énergies d'apparition des voies) par la méthode CCSD(T).

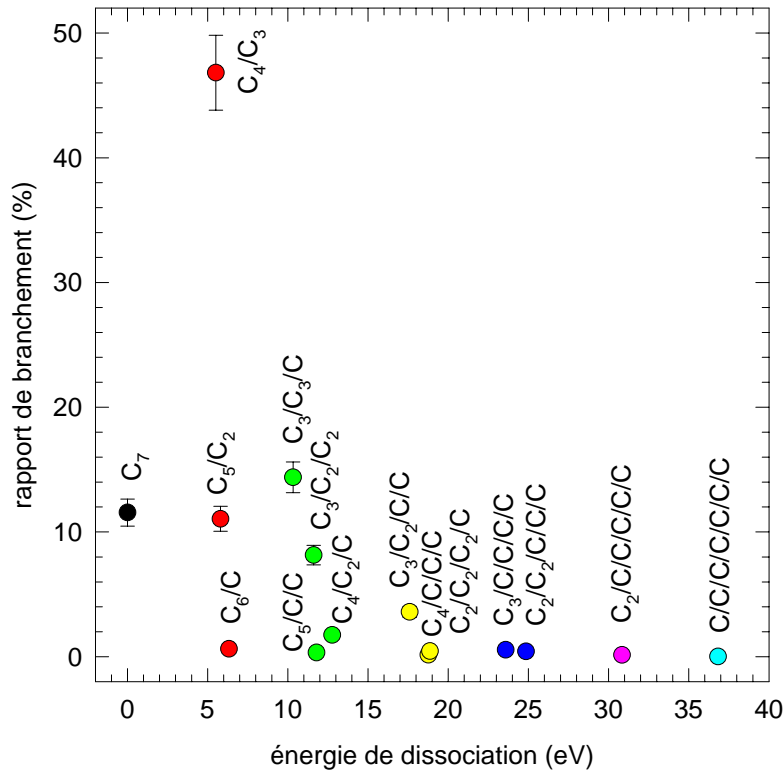


Figure 5.4 : Rapports de branchement de désexcitation mesurés pour le système C_7 en fonction des énergies de dissociation calculées (énergies d'apparition des voies) par la méthode CCSD(T).

5.1.1.2 Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments émis

Sur la figure 5.5 sont reportés les évolutions avec n des rapports de branchement en nombre de fragments $RB(N_f)$ mesurés. On observe sur ces figures des tendances (croissance ou décroissance avec n) et des alternances pair-impair très marquées. Les tendances sont liées à l'évolution de l'énergie interne de l'agrégat avec la taille (cf. § 5.1.2.3). Les alternances pair-impair trouvent, elles, leur origine dans les alternances pair-impair sur les énergies de dissociation des C_n (cf. figure 5.6). Ces alternances permettent d'expliquer à la fois les oscillations complémentaires des $RB(N_f=1)$ et $RB(N_f=2)$ (les agrégats impairs, plus stables,

ont des $RB(N_f=1)$ plus grands et des $RB(N_f=2)$ consécutivement plus faibles) et les oscillations pour les $RB(N_f=3)$ (la dissociation en 3 fragments, à partir d'une voie majoritaire C_{n-3}/C_3 , sera plus grande pour n impair puisque $(n-3)$ est pair). Bien sûr cette interprétation est valide si l'énergie interne des agrégats ne varie pas beaucoup d'un n à l'autre (ce qui est le cas, cf. § 5.1.2.3).

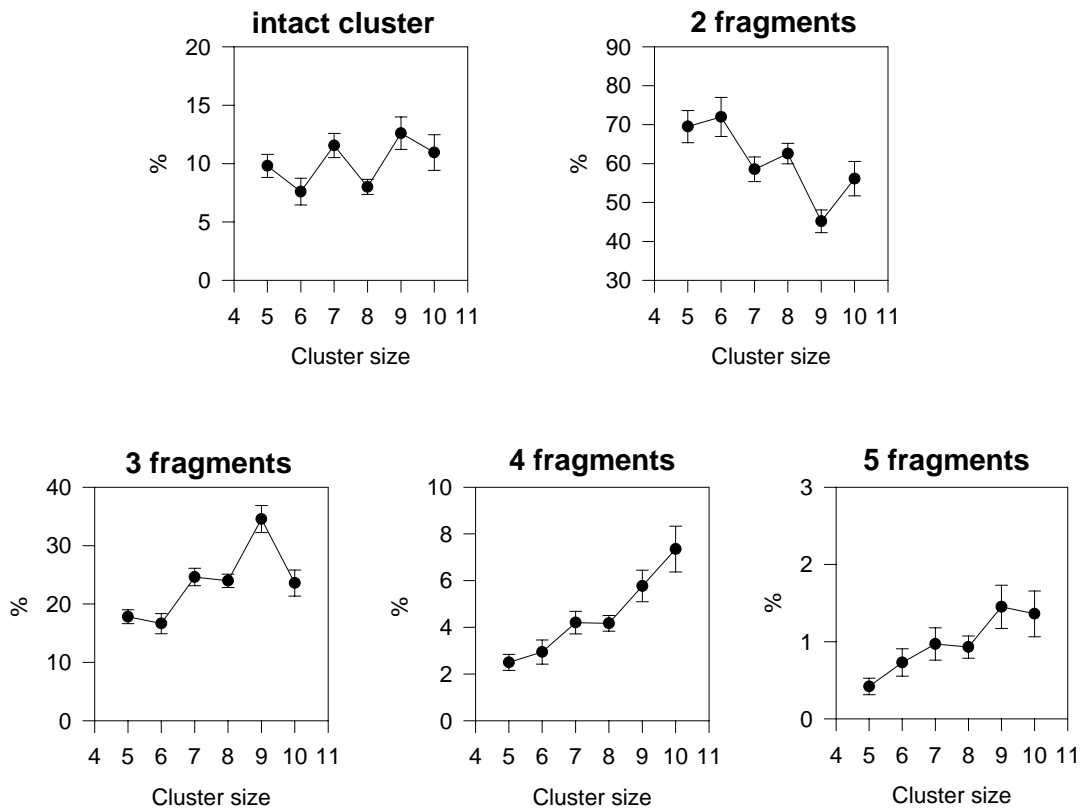


Figure 5.5 : Mesure de l'évolution du pourcentage des différentes multiplicités (de un à cinq fragments) en fonction de la taille n pour les systèmes C_n ($n=5-10$).

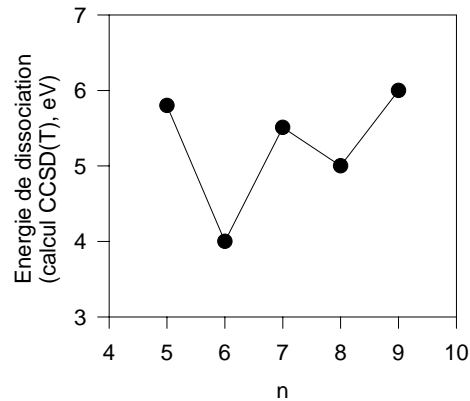


Figure 5.6 : Energies de dissociation théoriques des agrégats C_n ($n=5-9$). Calcul CCSD(T) (réf. : cf. chapitre 1 tableau 1.3)

5.1.2 La théorie MMMC

5.1.2.1 Présentation de la théorie

A l'origine, la théorie MMMC (*Microcanonical Metropolis Monte Carlo*) a été développée pour des études de thermodynamique dans le domaine de la physique nucléaire (relaxation de noyaux très chauds). Elle a été adaptée par la suite pour l'étude théorique de la fragmentation d'agrégats métalliques excités (Gross D. H. E. and Hervieux P. A., 1995). Grâce à nos expériences et à des calculs de structure performants menés par le groupe F. Martin (cf. références dans le chapitre 1) elle a été testée expérimentalement extensivement pour la première fois sur nos données (Martinet G., *et al.*, 2004). C'est une théorie statistique où le système est traité comme un ensemble microcanonique en état d'équilibre thermodynamique (entropie maximale), on dit que le système se trouve à l'infini (fragmentation observée à un intervalle de temps très long après la collision). Soit Ω l'espace des phases formés par tous les états microscopiques accessibles au système. Un point ou état X_i de l'espace des phase est défini par (Diaz-Tendero S. and Hervieux P. A. *et al.*, 2005) :

$$X_i = \left\{ N_f, \left\{ N_j, Z_j, S_{ej}, L_{ej}, G_j \right\}_{j=1}^{N_f}, \left\{ \vec{r}_j \right\}_{j=1}^{N_f}, \left\{ \vec{p}_j \right\}_{j=1}^{N_f}, \left\{ \Phi_j \right\}_{j=1}^{N_f}, \left\{ \vec{L}_j \right\}_{j=1}^{N_f}, \left\{ E_{vj}^* \right\}_{j=1}^{N_f} \right\}$$

Où N_f est le nombre de fragment ; $\{N_j, Z_j, S_{ej}, L_{ej}, G_j\}$ la masse, la charge, le spin électronique, le moment orbital électronique et la géométrie du fragment j ; \vec{r}_j position du fragment j (choisie de manière à ce qu'il n'y ait pas recouvrement entre les fragments) ; \vec{p}_j est la quantité de mouvement ; Φ_j angles qui déterminent l'orientation du fragment j dans l'espace (deux angles s'il est linéaire, trois angles pour une géométrie quelconque) ; \vec{L}_j est le moment orbital du fragment j ; E_{vj}^* l'énergie interne de vibration du fragment j .

L'idée de base du calcul est de se déplacer dans l'espace des phases en partant d'un état initial X_i jusqu'à converger vers une région de cet espace dite espace de phases réduit qui maximise l'entropie du système. Ceci permet de surmonter l'impossibilité d'explorer entièrement l'espace des phase pour calculer la moyenne statistique d'une observable physique O . Les voies de sortie sont explorées tout en respectant, lors du passage d'une configuration à une autre, la conservation de la masse, de la charge, de l'énergie totale (énergie de liaison plus énergie interne), de la quantité de mouvement (ou moment linéaire) et du moment cinétique (ou moment angulaire). Le principe de l'algorithme dit algorithme de Metropolis est le suivant :

- On part d'un état initial X_i de l'espace des phase aléatoirement choisi auquel correspondant un poids statistique W_i (le calcul des poids statistiques des états est détaillé dans : Gross D. H. E. and Hervieux P. A., 1995 et Diaz-Tendero S. and Hervieux P. A. *et al.*, 2005). On se déplace vers un point voisin de l'espace des phases en modifiant d'une petite quantité l'une des variables associées à cet état X_i .
- On calcule le poids statistique W du nouvel état. Cet état est accepté avec la probabilité $P = \min(1, W/W_i)$. Un nombre aléatoire $r \in [0, 1]$ est généré, si $P \geq r$ ce point est accepté, autrement il est rejeté. Si ce point est rejeté, on choisit un nouveau point en faisant varier d'une petite quantité l'une des variables associées à l'état précédent X_i . Si ce dernier est accepté, on continue en choisissant un nouvel état ou point de la même manière que précédemment. La séquence de points acceptés constitue une chaîne de Markov.

- La moyenne statistique d'une observable O est donnée par : $\langle O \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O_i$ où O_i est la valeur de l'observable O au point i de l'espace des phases le long de la chaîne de Markov (les états initiaux de la chaîne de Markov sont exclus de cette somme car ils ne correspondent pas à la zone d'entropie maximale). N est le nombre de cycles, c-à-d le nombre de fois où les étapes précédentes sont effectuées.

5.1.2.2 Test MMMC sur les rapports de branchement du C_5 , C_7 et C_9

Sur les figures 5.7, 5.8 et 5.9 je présente les résultats de la théorie MMMC respectivement pour la fragmentation des agrégats C_5 , C_7 et C_9 .

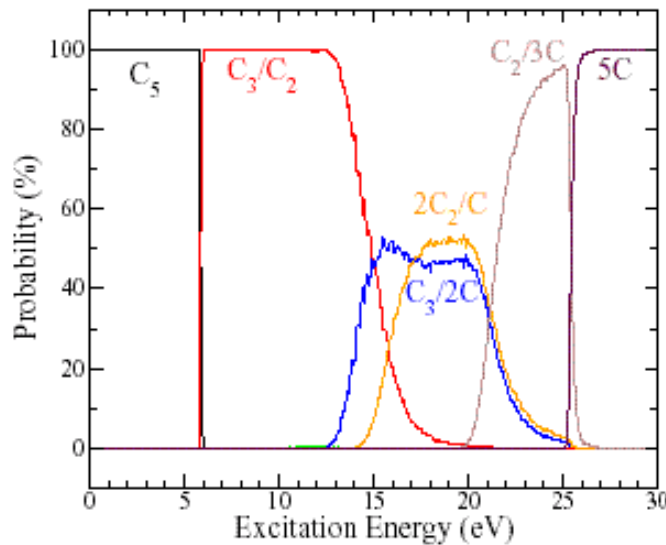


Figure 5.7 : Variation des probabilités des voies de fragmentation de C_5 en fonction de l'énergie d'excitation. Calcul MMMC (Diaz-Tendero S. and Hervieux P. A. *et al.*, 2005).

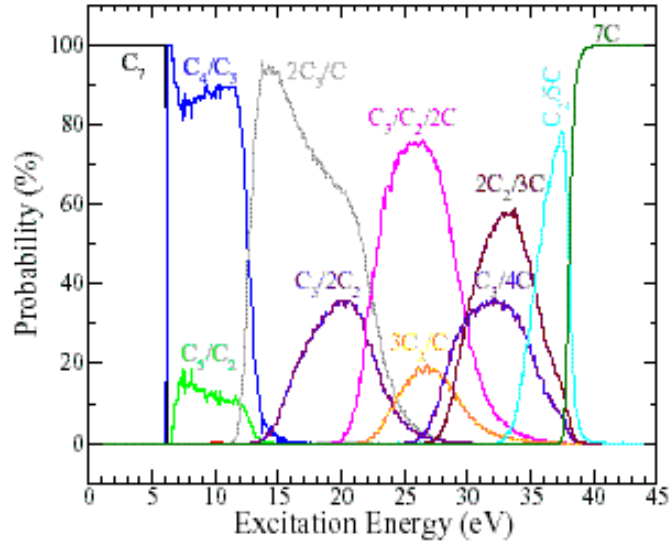


Figure 5.8 : Variation des probabilités des voies de fragmentation de C_7 en fonction de l'énergie d'excitation. Calcul MMC (Diaz-Tendero S. and Hervieux P. A. *et al.*, 2005).

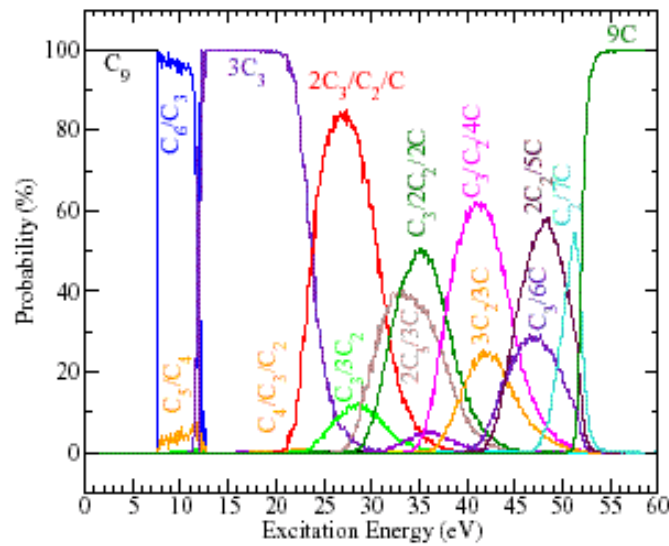


Figure 5.9 : Variation des probabilités des voies de fragmentation de C_9 en fonction de l'énergie d'excitation. Calcul MMC (Diaz-Tendero S. and Hervieux P. A. *et al.*, 2005).

Sur la figure 5.10 je présente les calculs des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats C_5 , C_7 et C_9 obtenus par convolution des profils de fragmentation $RB(E)$ (cf. figures 5.7, 5.8, et 5.9 ci-dessus) avec une distribution d'énergie interne qui permet de reproduire au mieux les résultats expérimentaux. L'accord expérience-théorie obtenu est très satisfaisant dans l'ensemble.

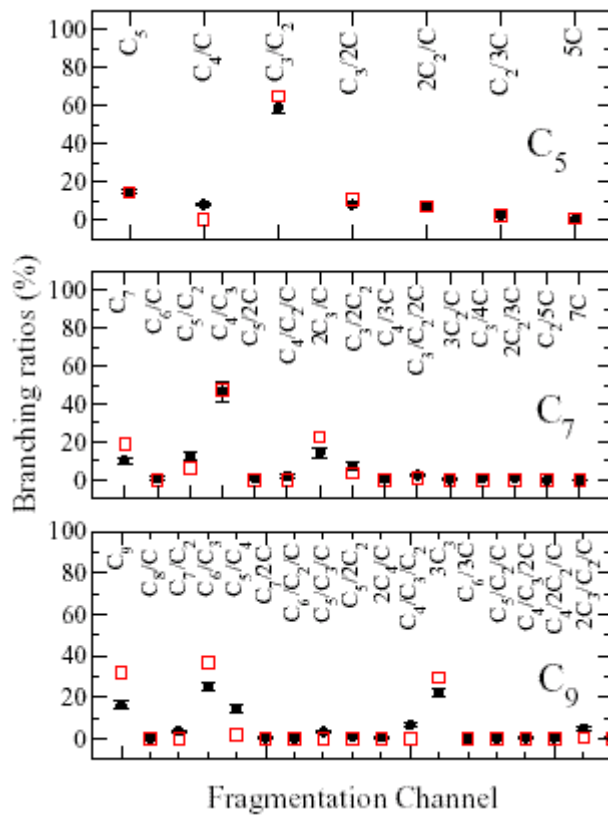


Figure 5.10 : Rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats C_5 , C_7 et C_9 . Cercles : expérience ; carrés : convolution entre les profils de fragmentation MMMC et les distributions d'énergie interne fournissant le meilleur accord (cf. Martinet G. *et al.*, 2004 pour les distributions d'énergie interne utilisées). Pour C_9 les voies de multiplicité supérieure ou égale à 5 ne figurent pas pour plus de lisibilité.

5.1.2.3 Relation entre énergie interne et nombre de fragments

Sur les figures 5.11, 5.12 et 5.13 je présente les résultats de la théorie MMMC pour les rapports de branchement correspondant à un nombre de fragments donné en fonction de l'énergie interne des agrégats C_5 , C_7 et C_9 . On observe sur ces courbes des zones d'énergie délimitées par les énergies d'apparition des voies de multiplicité N et de multiplicité $N+1$ avec certains décalages en énergie dus aux effets entropiques (énergie vibrationnelle stockée dans les fragments, énergie cinétique et rotationnelle des fragments) sauf pour la frontière d'apparition des voies à 2 fragments et celle de l'atomisation où la coupure est quasi verticale (effets entropiques réduits ou absents). Ces courbes $RB(N_f/E)$ ont été utilisées aussi pour extraire les distributions d'énergie interne des agrégats C_5 , C_7 et C_9 (cf. figures 5.14, 5.15, 5.16 et Martinet G. (2004)). Les résultats reportés sur les figures 5.14, 5.15 et 5.16 ont été obtenus avec des distributions d'énergie interne proches de celles obtenues à partir des rapports de branchement de toutes les voies, les valeurs moyennes variant typiquement de 10-30% entre les deux méthodes. Ces valeurs moyennes ont été trouvées peu dépendantes de n (11eV, 12eV et 14eV pour $n=5,7,9$ respectivement en utilisant les $RB(N_f)$). Il est intéressant de noter qu'une distribution d'énergie quasi constante pour les C_n conduit, à cause de la variation des domaines alloués à chaque multiplicité (cf. tableau 5.2), à une diminution des $RB(N_f=2)$ et à une augmentation des $RB(N_f=3)$ et $RB(N_f=4)$ avec n (cf. tendances expérimentales sur la figure 5.5)

	Largeur du domaine $N_f=2$ (eV)	Largeur du domaine $N_f=3$ (eV)	Largeur du domaine $N_f=4$ (eV)
C_5	9	6.7	3.9
C_7	6.6	10	6.6
C_9	4.1	12	7.3

Tableau 5.2 : Largeurs des domaines alloués aux différentes multiplicités, calculées par la méthode MMMC. Ces domaines sont délimités par les énergies aux points de croisements $RB(N_f)=RB(N_f+1)$. Nous avons vérifié que ces domaines avaient un sens (résultats théoriques sur $RB(N_f)$ proches en utilisant les vraies courbes ou des rectangles ayant les largeurs de ces domaines).

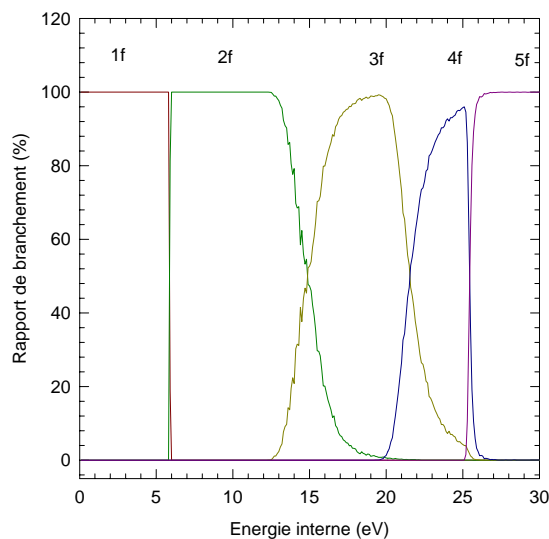


Figure 5.11 : Calcul MMC des rapports de branchements des voies de fragmentation à n fragments ($n=1-5$) de l'agrégat C_5 en fonction de son énergie interne.

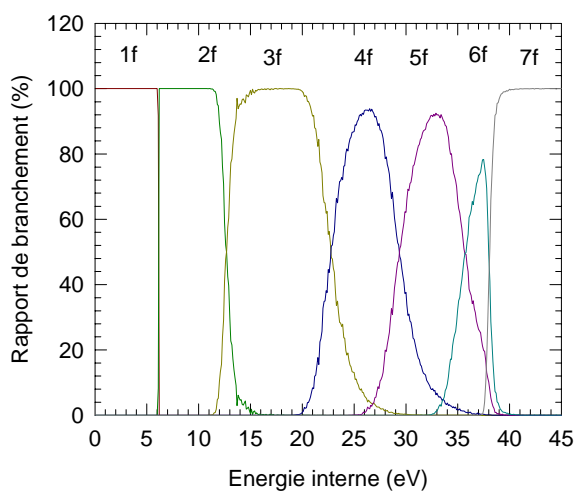


Figure 5.12 : Calcul MMC des rapports de branchements des voies de fragmentation à n fragments ($n=1-7$) de l'agrégat C_7 en fonction de son énergie interne.

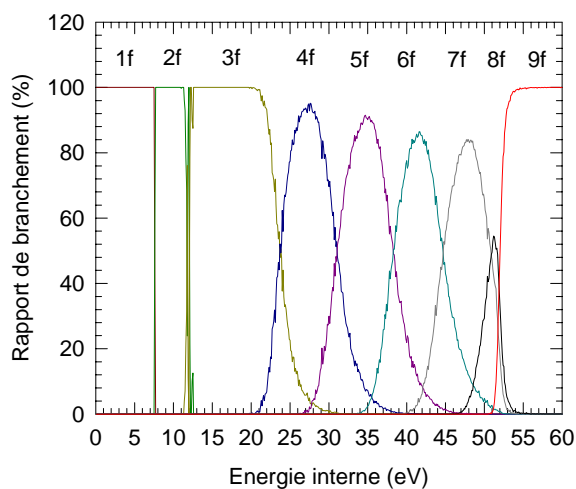


Figure 5.13 : Calcul MMC des rapports de branchements des voies de fragmentation à n fragments ($n=1-9$) de l'agrégat C_9 en fonction de son énergie interne.

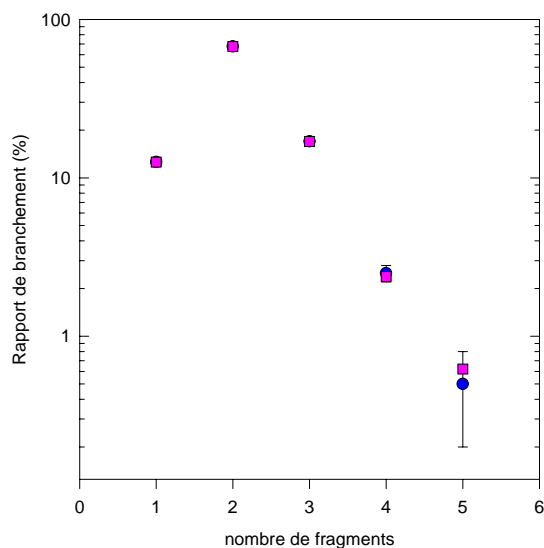


Figure 5.14 : Rapports de branchement du C_5 en fonction du nombre de fragments. Expérience : ronds, calcul MMC avec une distribution d'énergie interne qui optimise l'accord théorie-expérience : carrés.

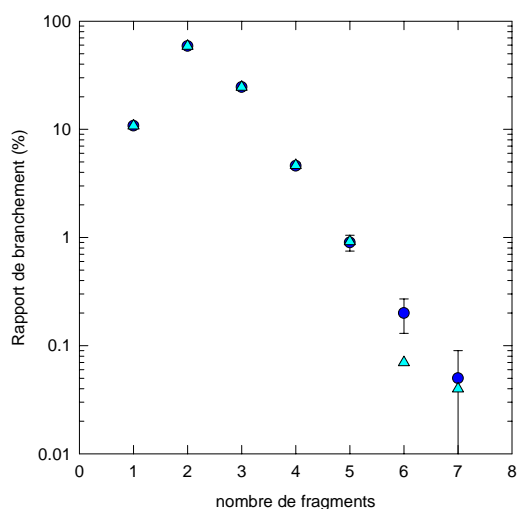


Figure 5.15 : Rapports de branchement du C_7 en fonction du nombre de fragments. Expérience : ronds, calcul MMC avec une distribution d'énergie interne qui optimise l'accord théorie-expérience : triangles.

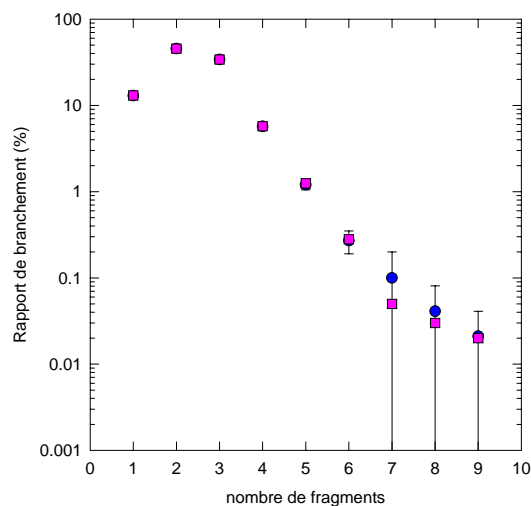


Figure 5.16 : Rapports de branchement du C_9 en fonction du nombre de fragments. Expérience : ronds, calcul MMC avec une distribution d'énergie interne qui optimise l'accord théorie-expérience : carrés.

5.2 Fragmentation des agrégats de carbone monochargés C_n^+ ($n=5-10$)

Les agrégats excités C_n^+ qui fragmentent sont produits par excitation électronique dissociative suite à une collision à haute vitesse ($v=2.6\text{ua}$) d'agrégats mono-chargés C_n^+ avec des atomes d'hélium (cf. chapitre 2).

5.2.1 Résultats expérimentaux

5.2.1.1 Toutes voies (annexe)

Dans les tableaux présentés en annexe sont reportés les rapports de branchements expérimentaux des différentes voies de fragmentation des agrégats C_n^+ pour des tailles n allant de 5 à 10 atomes. Le nombre de voies de fragmentation est considérablement augmenté par rapport aux C_n . Ce nombre de voies, pour les C_n^+ mais aussi C_n^{q+} ($q \leq 4$), a été dénombré en utilisant un code en langage C (Adam J. P. et Joly B., rapport de stage magistère physique fondamentale, 2002). Je donne, aussi, les énergies d'apparition des voies calculées (B3LYP et CCSD(T)). Ces énergies en été obtenues à partir des énergies de dissociation des voies à deux fragments calculées dans l'équipe de F.Martin (cf. chapitre 1 Tableau 1.13).

Sur la figure 5.17 je présente les rapports de branchement mesurés pour les voies de fragmentation du système C_5^+ en fonction de leurs énergies de dissociation.

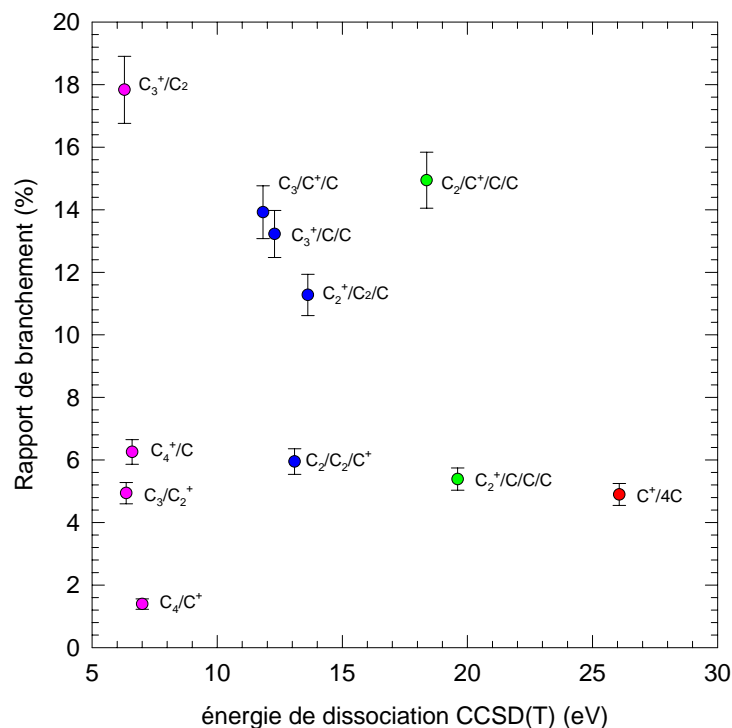


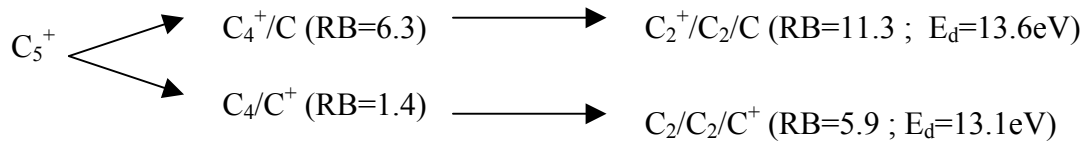
Figure 5.17 : Rapports de branchement de désexcitation mesurés pour les voies de fragmentation du système C_5^+ en fonction de leurs énergies de dissociation calculées par la méthode CCSD(T).

Dans le tableau 5.3 je rapporte un récapitulatif des voies de fragmentation majoritaires mesurées, à l'intérieur d'un nombre de fragments N_f donné, dans la fragmentation des C_n^+ ($n=5 \rightarrow 10$).

C_n^+	Voies de fragmentation majoritaires					
C_5^+	C_3^+/C_2	$C_3/C^+/C$ et $C_3^+/C/C$				
C_6^+	C_3^+/C_3	$C_3^+/C_2/C$	$C_3^+/C/2C$			
C_7^+	C_4^+/C_3	$C_3^+/C_3/C$	$C_3/C_2/C^+/C$	$C_3/C^+/3C$		
C_8^+	C_5^+/C_3	$C_3^+/C_3/C_2$	$C_3^+/2C_2/C$	$C_3/C_2/C^+/2C$	$C_3/C^+/4C$	
C_9^+	C_6^+/C_3	$C_3^+/C_3/C_3$	$2C_3/C_2/C^+$	$C_3^+/2C_2/2C$	$C_3/C_2/C^+/3C$	$2C_2/C^+/4C$
C_{10}^+	C_7^+/C_3	$C_4^+/C_3/C_3$	$C_3^+/2C_3/C$	$C_3^+/C_3/C_2/2C$	$C_3^+/2C_2/3C$ et $C_3/2C_2/C^+/2C$	$C_3/C_2/C^+/4C$

Tableau 5.3 : Voies majoritaires mesurées, à l'intérieur d'un nombre de fragments N_f donné, dans la fragmentation des C_n^+ ($n=5 \rightarrow 10$) ; $N_f=2$ (colonne 2) jusqu'à $N_f=7$ (colonne 7).

On observe, sur la figure 5.17 ainsi que dans les tableaux donnés en annexe et dans le tableau 5.3 récapitulatif des voies majoritaires, que les voies de fragmentation où apparaît un fragment C_3 ou C_3^+ correspondent à des rapports de branchement importants. Ceci reflète la stabilité de ces deux espèces moléculaires. Comme pour le cas des neutres, on observe dans tous les cas une filiation entre les voies majoritaires à deux et trois fragments (par exemple $C_{10}^+ \rightarrow C_7^+/C_3 \rightarrow (C_4^+/C_3)/C_3$) compatible avec une fragmentation séquentielle. Au sein des voies de même nombre de fragments les rapports de branchement suivent dans certains cas les énergies de dissociation c.a.d que les voies ayant les rapports de branchement les plus importants correspondent aux énergies de dissociation les plus faibles. Cependant cette règle est transgressée dans plusieurs cas. Par exemple, la voie $C_2/C_2/C^+$ d'énergie de dissociation égale à 13.1eV correspond à un rapport de branchement RB=5.9% alors que la voie $C_2^+/C_2/C$ d'énergie de dissociation égale à 13.6 a un rapport de branchement RB=11.3%. Ceci peut s'expliquer par une fragmentation séquentielle de C_5^+ représentée sur le diagramme ci-dessous :



Un autre résultat très net concerne le placement très préférentiel de la charge sur le fragment le plus gros, alors même que les calculs d'énergie de dissociation sont très proches (cf. par exemple C_3^+/C_2 et C_3/C_2^+ , C_5^+/C et C_5/C^+ etc..). Nous rediscuterons ce point au § 5.2.3.

5.2.1.2 Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments

Sur la figure 5.18 je présente l'évolution des $RB(N_f)$ mesurés en fonction de la taille n des agrégats C_n^+ . Contrairement au cas des neutres, on observe une dominance de l'émission de trois fragments ce qui indique tout de suite des énergies internes moyennes pour les C_n^+ supérieures à celles des C_n . Les différences d'évolution avec n des $RB(N_f)$ sont également notables, en particulier on observe une décroissance des $RB(N_f=3)$ avec n , au lieu d'une forte croissance sur les C_n et une croissance des $RB(N_f=4)$ très réduite par rapport à celle observée sur les C_n . Ce point sera discuté ultérieurement (cf. § 5.2.2.2). Comme pour le cas des neutres, on observe des alternances paires-impaires sur les $RB(N_f=2)$ et, de manière moins marquée, sur les $RB(N_f=3)$. Ces résultats semblent pouvoir être interprétés, comme pour les neutres, à partir des alternances paires-impaires des énergies de dissociation des C_n^+ (cf. figure 5.19). Comme la dissociation en deux fragments donne majoritairement des voies C_3/C_{n-3}^+ , on explique l'augmentation des voies à trois fragments pour n impair par la moindre stabilité des fragments pairs C_{n-3}^+ .

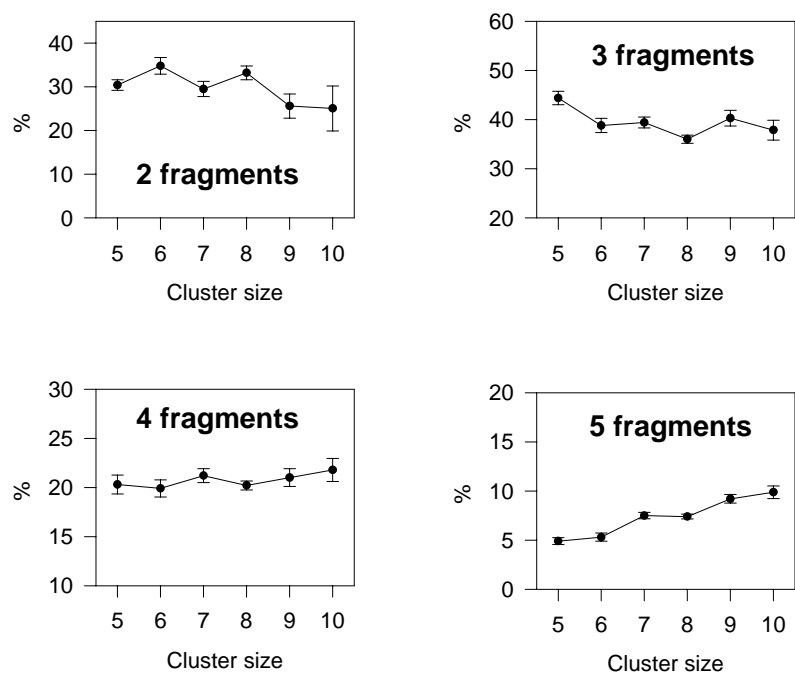


Figure 5.18 : Evolution des rapports de branchement $RB(N_f)$ mesurés ($N_f=2-5$) en fonction de la taille n pour les systèmes C_n^+ ($n=5-10$).

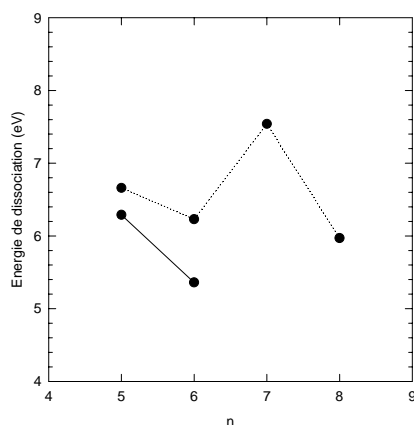


Figure 5.19 : Energies de dissociation des C_n^+ calculées par les méthodes CCSD(T) (ligne continue) et B3LYP (ligne pointillée).

5.2.2 Test de l'énergie déposée AEI en utilisant les rapports de branchement en nombre de fragments donnés par la théorie MMMC

L'énergie déposée calculée par le modèle AEI est testée en comparant les $RB(N_f)$ mesurés aux $RB(N_f)$ théoriques prédits par MMMC. Appelant $S(E)_{AEI}$ la distribution d'énergie AEI, on calcule $RB(N_f)$ théorique par :

$$RB_{th}(N_f) = \int_{D_E} S(E)_{AEI} RB(N_f / E) dE \quad (5.1)$$

Où $RB(N_f/E)$ sont les rapports de branchement MMMC pour que l'agrégat C_n^+ excité fragmente en N_f fragments pour une énergie interne E donnée.

5.2.2.1 Cas de C_5^+

Les $RB(N_f/E)$ calculés pour la fragmentation du C_5^+ sont visualisés sur la figure 5.20, avec la courbe $S(E)_{AEI}$. Ils sont relativement proches de ceux calculés dans C_5 (cf. figure 5.22), comme discuté ultérieurement. Sur la figure 5.21 sont reportés les $RB(N_f)$ mesurés et les $RB(N_f)$ théoriques (carrés pleins et ligne continue). L'accord n'est pas bon, cependant, il suffit d'un décalage de +2eV (pour une énergie moyenne de 17 eV) pour reproduire beaucoup mieux l'expérience, en particulier la dominance expérimentale des trois fragments (carrés vides, ligne tiretée). Le fait qu'on ne puisse pas reproduire le $RB(N_f=4)$ (expérimentalement encore assez important) montre qu'on a un déficit de probabilité dans la distribution $S(E)_{AEI}$ dans le domaine d'énergie [21-25 eV] environ. Ce déficit dans les grandes énergies (et petites aussi, cf. § 5.2.2.2) montre les limites du modèle atomique AEI.

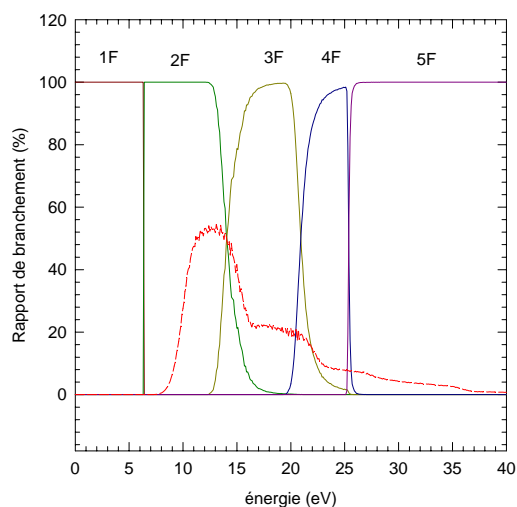


Figure 5.20 : Calculs MMMC des probabilités de fragmentation en fonction de l'énergie interne (lignes continues, Diaz-Tendero S. : communication privée) et la distribution d'énergie déposée par excitation électronique (ligne discontinue rouge, calcul du modèle AEI) pour le système C_5^+

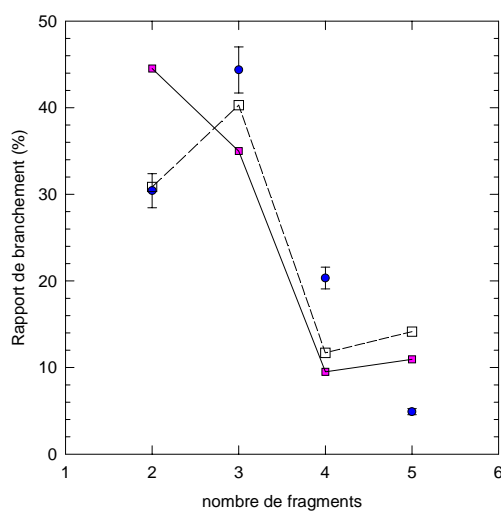


Figure 5.21 : Rapports de branchement en fonction du nombre de fragments émis pour la fragmentation de C_5^+ . Comparaison entre expérience (ronds) et modèle (carrés reliés par une ligne continue). Les carrés blancs reliés par une ligne en tirets correspondent au résultats du calcul après avoir décalé de +2eV la distribution AEI.

5.2.2.2 Cas de C_7^+ et C_9^+

Comme les $RB(N_f/E)$ prédits par la théorie MMMC pour les agrégats C_7^+ et C_9^+ ne sont pas encore disponibles au moment de la rédaction de cette thèse, on a utilisé les résultats MMMC correspondant à C_7 et C_9 . La justification de la procédure est basée sur le fait que les énergies d'apparition théoriques des voies à N_f fragments ($N_f \geq 3$) sont proches pour C_n et C_n^+ , ainsi que les fréquences de vibration moyennes qui interviennent dans le calcul des effets entropiques (cf. tableaux 5.4 et 5.5).

	C_5 (CCSD(T))	C_5^+ (CCSD(T))	C_6 (CCSD(T))	C_6^+ (CCSD(T))
$E_{app} N_f=3$ (eV)	11.8	11.8	11.2	12.2
$E_{app} N_f=4$ (eV)	19.1	18.4	17.2	18.7
$E_{app} N_f=5$ (eV)	25.0	25.1	24.5	24.7
$E_{app} N_f=6$ (eV)			30.5	31.4

Tableau 5.4 : Comparaison entre les calculs CCSD(T) pour les énergies d'apparition de N_f fragments pour C_n et C_n^+ ($n=5,6$).

	$\langle v \rangle_{C_n}$ (cm-1)	$\langle v \rangle_{C_n^+}$ (cm-1)
n=5	534	576
n=7	499	515
n=8	480	580

Tableau 5.5 : Valeurs moyennes géométriques des fréquences de vibration des agrégats C_n^+ linéaires de plus basse énergie calculées en DFT-B3LYP (Diaz-Tendero S., 2002).

Sur la figure 5.22 je présente une comparaison entre le diagramme de fragmentation de C_5 et celui de C_5^+ donnés par la théorie. On a des diagrammes très similaires pour l'espèce neutre et monochargée. Pour le cas du C_5^+ un calcul avec des distribution $RB(N_f/E)$ MMMC de l'espèce neutre C_5 a été effectué. Une différence de moins de 10% des rapports de branchement a été observée par rapport au calcul où j'ai utilisé les bon $RB(N_f/E)$ de C_5^+ . Ceci nous a conforté dans la justification à utiliser les diagrammes de fragmentation de C_7 et de C_9

pour l'extraction des rapports de branchement théoriques en attendant d'avoir les résultats MMMC pour C_7^+ et C_9^+ .

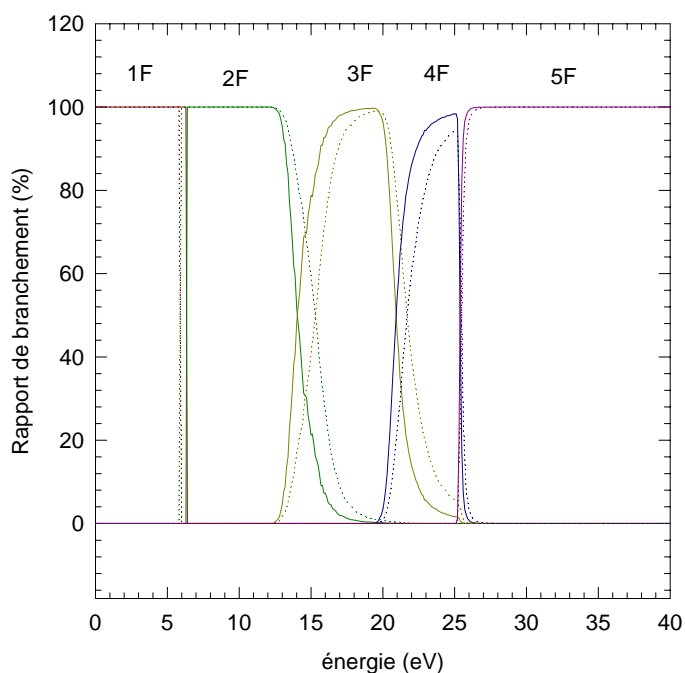


Figure 5.22 : Comparaison entre les diagrammes de fragmentation de C_5 (trait interrompu) et C_5^+ (trait continu). Calcul MMMC (S. Diaz-Tendero, F. Martin, communication privée).

Sur les figures 5.23 et 5.24 je présente les rapports de branchement théoriques obtenus en utilisant les diagrammes de multiplicité de C_7 et C_9 (cf. figure 5.12 et 5.13) ainsi que les distributions d'énergie déposée calculées par le modèle AEI pour C_7^+ et C_9^+ (cf. chapitre 4 § 4.2.5).

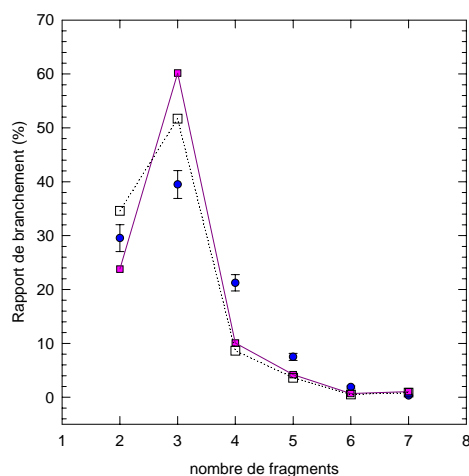


Figure 5.23 : Rapports de branchement en fonction du nombre de fragments émis pour la fragmentation de C_7^+ . Comparaison entre expérience (ronds) et modèle (carrés reliés par une ligne continue). Les carrés blancs reliés par une ligne en pointillés correspondent aux résultats du calcul après avoir décalé de -1eV la distribution AEI.

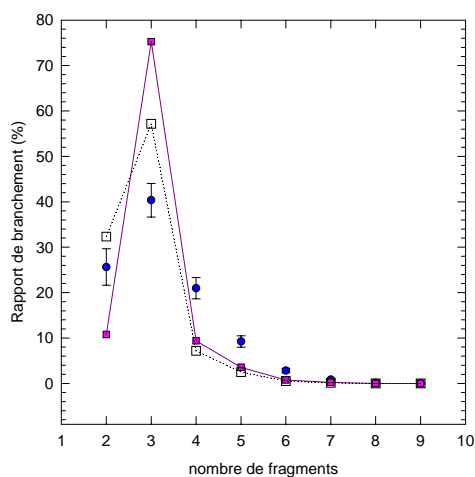


Figure 5.24 : Rapports de branchement en fonction du nombre de fragments émis pour la fragmentation de C_9^+ . Comparaison entre expérience (ronds) et modèle (carrés reliés par une ligne continue). Les carrés blancs reliés par une ligne en pointillés correspondent aux résultats du calcul après avoir décalé de -2eV la distribution AEI.

Pour le cas de C_7^+ et C_9^+ on reproduit mieux l'évolution des rapports de branchement en fonction de la multiplicité, entre autre la dominance de la dissociation en 3 fragments. Cependant on ne reproduit toujours pas l'intégralité des rapports de branchement expérimentaux. La forme de la distribution AEI est là aussi certainement en cause. Une question en suspens est liée à l'évolution de l'énergie interne des C_n^+ avec n . Si on admet que l'évolution avec n des domaines alloués aux différentes multiplicités est identique, qualitativement, dans C_n^+ et dans C_n , alors l'évolution des $RB(N_f)$ expérimentaux obtenus avec C_n^+ (figures 5.23 et 5.24) conduit à conclure à une décroissance de l'énergie interne moyenne avec n . On note aussi qu'il faut, pour améliorer l'accord expérience-théorie, décaler les distributions AEI dans des sens opposés (+2eV pour C_5^+ , -1eV pour C_7^+ , -2eV pour C_9^+). Pour conclure sur cette évolution possible, non prédite par le modèle AEI, il faudra disposer des $RB(N_f/E)$ pour C_7^+ et C_9^+ .

5.2.3 Analyse MMMC de toutes les voies de fragmentation du C_5^+

Sur la figure 5.25 sont reportés les résultats MMMC pour les rapports de branchement de toutes les voies en fonction de l'énergie interne du C_5^+ $RB(\text{voie}/E)$ et, en pointillé, la distribution d'énergie interne $D(E)$ qui permet d'avoir le meilleur accord avec l'expérience. Cet accord n'est pas très bon, comme on peut le voir sur la figure 5.26, en particulier pour les voies C_3/C_2^+ , $C_3/C^+/C$ et $C_3^+/2C$. En fait, ce désaccord disparaît lorsque les voies de même partition en masse avec un placement de la charge différent sont sommées (par exemple C_3^+/C_2 sommé avec C_3/C_2^+ , $C_3/C^+/C$ sommé avec $C_3^+/2C$ etc...) comme on le voit sur le tableau 5.6. Ce désaccord semble donc lié à la répartition de la charge prédite par MMMC. Les $RB(N_f)$, obtenus par une nouvelle sommation de voies (cf. tableau 5.6) sont également bien prédits, ce qui valide l'utilisation qui en a été faite au § 5.2.2.2.

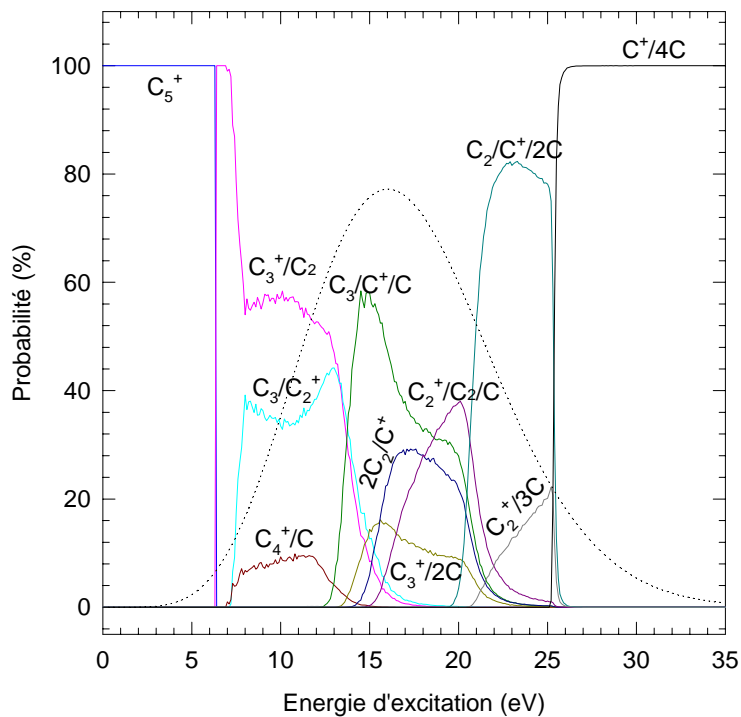


Figure 5.25 : Résultats MMMC pour les rapports de branchement de toutes les voies en fonction de l'énergie interne du C_5^+ RB(voie/E) (lignes continues) et distribution d'énergie interne $D(E)$ qui permet d'avoir le meilleur accord avec l'expérience pour les RB(voie) (ligne pointillée).

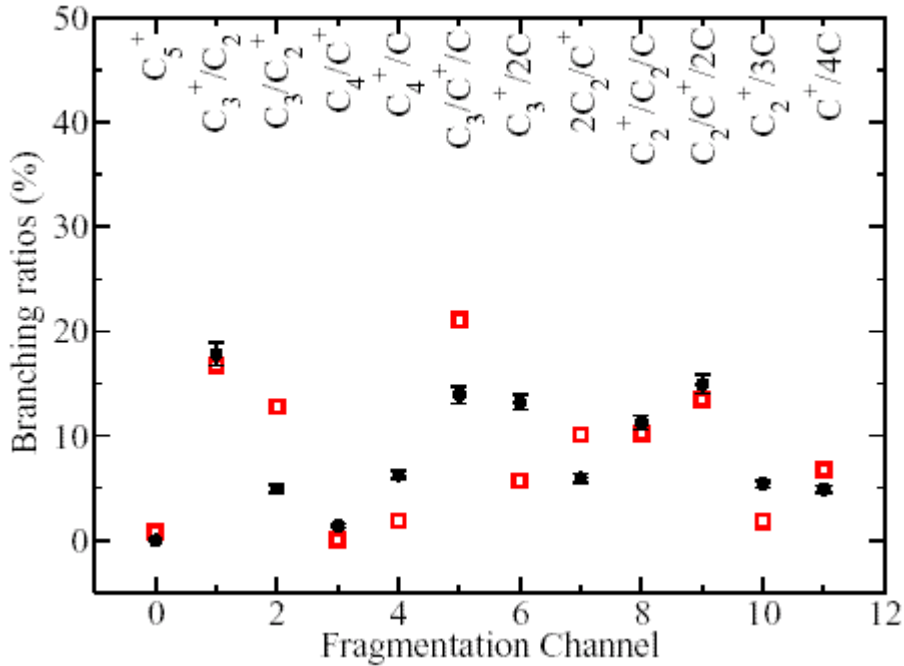


Figure 5.26 : Comparaison entre les rapports de branchement RB(voie) expérimentaux (ronds) et calculés (carrés, convolution entre les RB(voies/E) MMMC et la distribution d'énergie $D(E)$ de la figure 5.25) pour C_5^+ .

N_f	voies	RB exp. (%)	RB MMMC (%)
2	$(C_3/C_2)^+$	(19.7 ± 1.2)	26
2	$(C_4/C)^+$	(7.7 ± 0.6)	3
3	$(C_3/2C)^+$	(27.1 ± 2.2)	27
3	$(2C_2/C)^+$	(17.2 ± 1.2)	20
4	$(C_2/3C)^+$	(20.3 ± 1.4)	16

Tableau 5.6 : Comparaison entre les RB expérimentaux et prédits, avec $D(E)$, par le calcul MMMC pour les voies de fragmentation de même partition en masse sommées en charge.

Sur la figure 5.27 est comparée la distribution $D(E)$ obtenue à partir des RB (voie/E) MMMC et la distribution $S(E)$ calculée par le modèle AEI. Comme discuté précédemment, on constate que, alors que la valeur moyenne est identique entre les deux distributions (16.9 eV pour $S(E)$ et 17.1 eV pour $D(E)$), c'est les formes de distribution qui diffèrent. La distribution AEI est trop piquée sur les basses énergies, conséquence d'un modèle atomique simplissime et d'un calcul classique d'excitation électronique dans l'atome.

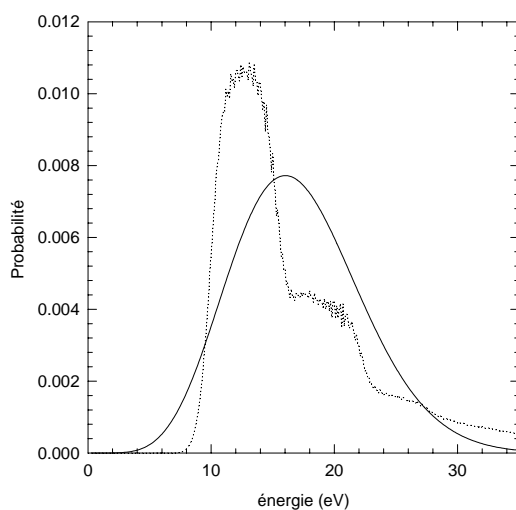


Figure 5.27 : Comparaison entre la distribution d'énergie interne du C_5^+ calculée par le modèle AEI (ligne pointillée) et extraite à partir des rapports de branchement de fragmentation (ligne continue).

5.3 Fragmentation des agrégats de carbone doublement chargés C_n^{++} ($n=5-10$)

5.3.1 Présentation des résultats expérimentaux

5.3.1.1 Toutes voies (annexe)

Les agrégats excités C_n^{++} sont produits par simple ionisation suite à la collision à haute vitesse ($v=2.6\text{ua}$) d'agrégats mono-chargés C_n^+ avec des atomes d'hélium. Dans les tableaux en annexe sont reportés les rapports de branchements expérimentaux des différentes voies de fragmentation des agrégats C_n^{++} pour des tailles n allant de 5 à 10 atomes. Je donne, aussi, les énergies d'apparition calculées (B3LYP et CCSD(T)) correspondantes. Ces énergies ont été obtenues à partir des énergies de dissociation des voies à deux fragments calculées dans l'équipe de F.Martin (cf. chapitre 1, tableau 1.14).

Les voies de fission $\{C_n\}^{++} \rightarrow C_p^+/C_k^+$ sont majoritaires (cf. Tableau 5.7).

	Voie majoritaire à 2 fragments	Voie majoritaire à 3 fragments
$\{C_5\}^{++}$	C_4^+/C^+	$C_3^+/C^+/C$
$\{C_6\}^{++}$	C_5^+/C^+	$C_3^+/C_2^+/C^+$
$\{C_7\}^{++}$	C_6^+/C^+	$C_3^+/C_3^+/C^+$
$\{C_8\}^{++}$	C_5^+/C_3^+	$C_4^+/C_3^+/C^+$
$\{C_9\}^{++}$	C_6^+/C_3^+	$C_3^+/C_3^+/C$
$\{C_{10}\}^{++}$	C_7^+/C_3^+	$C_4^+/C_3^+/C_3$

Tableau 5.7 : Voies majoritaires mesurées pour la dissociation en 2 et 3 fragments des agrégats doublement chargés $\{C_n\}^{++}$.

Pour $n \leq 7$, la voie de fission dominante implique l'émission d'un C^+ , alors que c'est l'émission d'un C_3^+ qui domine pour $n=8-10$. Dans tous les cas, à l'exception du $\{C_8\}^{++}$, on observe une filiation entre les voies à 2 et 3 fragments majoritaires du type $\{C_n\}^{++} \rightarrow C_g^+/C_p^+ \rightarrow (C_g^+ : 2 \text{ frag. Maj.})/C_p^+$ compatible avec une fragmentation séquentielle (cf. tableau 5.3 pour voies majoritaires à deux fragments des C_g^+).

Les voies de fragmentation dans lesquelles les charges du parent sont localisées sur un même fragment fils sont non observées ou possèdent des rapports de branchement très faibles (sauf pour le cas où l'agrégat parent reste intact). Ceci est dû au coût élevé du deuxième PI et à l'instabilité des petits fragments doublement chargés (énergies de dissociation négatives pour $n \leq 4$, cf. chapitre 1 tableau 1.14). On observe aussi une présence relativement importante de l'agrégat non fragmenté reflétée par des rapports de branchement importants qui augmentent avec la taille (cf. tableau 5.8).

5.3.1.2 Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments

Sur la figure 5.28 je présente l'évolution des pourcentages de l'émission d'un nombre de fragment N_f donné en fonction de la taille n des agrégats C_n^{++} . On observe une dominance de l'émission de deux fragments (multiplicité=2) qui s'explique par le fait que, dans le cas d'une ionisation externe (prédite à 50% environ, cf. § 5.3.2), pas ou peu d'énergie est déposée dans l'agrégat. Les oscillations paires-impaires, et la complémentarité de ces oscillations pour $N_f=2$ et $N_f=3$ sont encore très nettes. L'explication pourrait encore être due à la stabilité accrue des C_n^{++} avec n impair, au vu des résultats CCSD(T) sur la variation de l'énergie de dissociation pour $n=5-7$ (cf. figure 5.29). Les résultats B3LYP (moins précis) ne présentent cependant pas d'oscillations paires-impaires de telle sorte qu'il est trop tôt pour conclure. Un autre résultat qui interpelle, mais n'est pas compris, est l'absence d'oscillations pour le taux de C_n^{++} entier. Par contre les valeurs absolues de ces taux d'entier, et leur évolution avec n , sont expliquées comme détaillé ci-dessous.

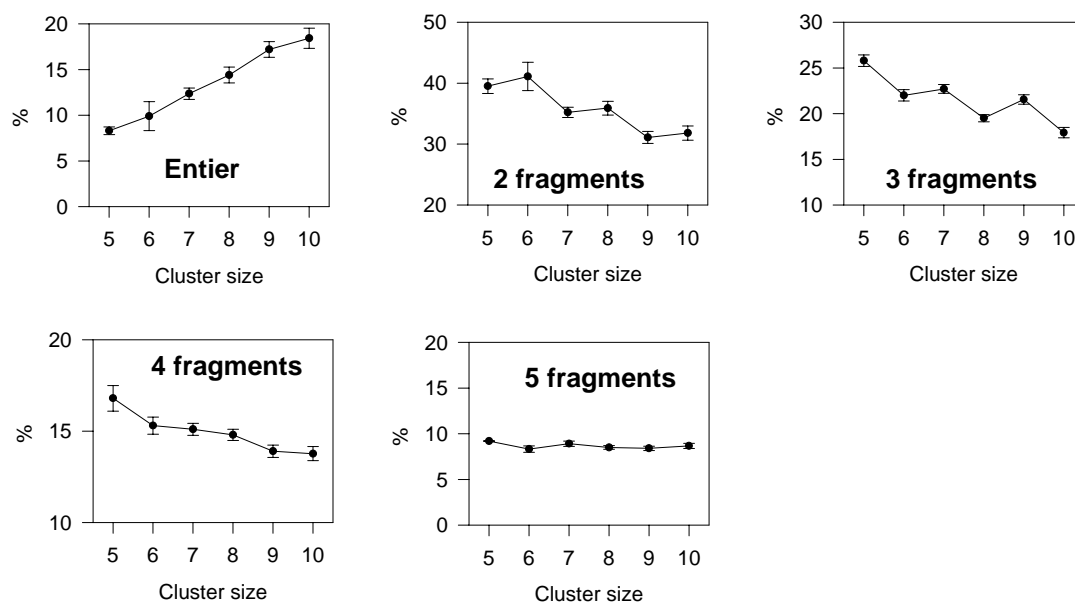


Figure 5.28 : Mesure de l'évolution du pourcentage des différentes multiplicités (de un à cinq fragments) en fonction de la taille n pour les systèmes C_n^{++} ($n=5-10$).

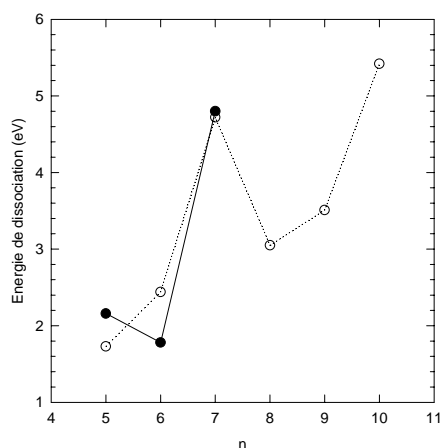


Figure 5.29 : Energies de dissociation des C_n^{++} calculées par les méthodes CCSD(T) (ligne continue) et B3LYP (ligne pointillée).

5.3.2 Analyse de l'évolution avec n du taux d'intact

Pour analyser l'évolution avec n du taux de projectiles intacts, nous avons estimé l'énergie interne des agrégats qui ne fragmentent pas. L'énergie interne de C_n^{++} est la somme de l'énergie interne de l'agrégat C_n^+ en entrée du dispositif expérimental et de l'énergie apportée par l'ionisation E_{ion} . Cette dernière (E_{ion}) a été estimée par le modèle AEI. Trois scénarios peuvent avoir lieu. Le premier est l'ionisation 2p, dans ce cas aucune énergie n'est apportée par l'ionisation et l'agrégat a toute les chance pour ne pas fragmenter. Le deuxième scénario est l'ionisation 2s qui apporte, dans le cadre du modèle AEI, une énergie de 7.4eV ou 8.1eV selon qu'on ionise un C ou un C^+ et dans les deux cas l'agrégat C_n^{++} fragmente puisque son énergie interne dépasse largement son énergie de dissociation. Le troisième scénario est l'ionisation plus excitation électronique, ce dernier processus apporte une énergie minimale de 7.2eV (transition 2p-3s dans C) et l'agrégat fragmente aussi. Donc ce qui importe dans l'interprétation du taux d'intact de C_n^{++} est l'ionisation 2p uniquement. En supposant une fragmentation à l'infini (c.a.d lorsque l'énergie interne $E^*(C_n^{++})$ est juste au dessus de la valeur la plus grande des deux grandeurs : barrière coulombienne (HB) et énergie de dissociation (ED)), le rapport de branchement de non fragmentation de C_n^{++} (la proportion d'agrégats intacts) $RB(C_n^{++})$ est donné par l'expression :

$$RB(C_n^{++}) = P_{ion}(2p)P(E^*(C_n^+) \leq \max(HB, ED)) \quad (5.2)$$

où $P_{ion}(2p)$ est le pourcentage d'ionisation 2p (calculé par le modèle AEI), $P(E^*(C_n^+) \leq \max(HB, ED))$ est le pourcentage de la distribution de l'énergie interne de C_n^+ qui est au-dessous du $\max(HB, ED)$. Connaissant $P_{ion}(2p)$ (qui vaut 0.46/0.47 suivant les valeurs de n) et la distribution $E^*(C_n^+)$ (cf. chapitre 2 figure 2.14) on en déduit la valeur de $\max(HB, DE)$ qui satisfait la relation (5.2). Les valeurs de $\max(HB, DE)$ sont données dans le tableau 5.2 pour des tailles d'agrégats $n=5-10$. La valeur de cette grandeur augmente avec la taille n d'agrégats ce qui explique l'augmentation du pourcentage d'ionisation non dissociative en fonction de n. Cette tendance est aussi celle des énergies de dissociation calculées (cf. tableau 5.8). Comparées aux énergies de dissociation, les valeurs de $\max(HB, ED)$ paraissent très raisonnables. Ceci veut dire que la connaissance que l'on a, tant expérimentale que sur le plan de la modélisation, de nos systèmes avant et après collision est

relativement bonne. Les calculs de hauteurs de barrière de potentiel sont très rares. Les études théoriques de la fragmentation des petits agrégats de carbone doublement chargés sont rares aussi. Un modèle de dynamique moléculaire sur la fragmentation des ces espèces est en cours de développement dans l'équipe de F. Spiegelmann (Toulouse).

	5	6	7	8	9	10
RB(C_n^{++})	8.3 (± 0.4)	9.9 (± 1.6)	12.4 (± 0.6)	14.4 (± 0.9)	17.3 (± 0.9)	18.4 (± 1.1)
Max(HB,ED) (eV)	2.7	3.8	3.5	4.6	4.2	5
Energie de dissociation B3LYP (CCSD(T)) (eV)	1.73 (2.16)	2.44 (1.78)	4.72 (4.80)	3.05	3.51	5.42

Tableau 5.8 : Mesures du rapport de branchement de l'agrégat C_n^{++} non fragmenté (pourcentage d'ionisation non dissociative), n=5-10 et extraction du max(HB,ED) dans ces systèmes. Les énergie de dissociation de C_n^{++} (dernière ligne) sont prises de : Diaz-Tendero S. *et al.*, 2002 (cf. chapitre 1, tableau 1.14).

5.4 Fragmentation des agrégats de carbone multi-chargés C_n^{q+} (n=5-10, q=3-4)

5.4.1 Présentation des résultats expérimentaux pour C_n^{3+}

5.4.1.1 Toutes voies (annexe)

Dans les tableaux donnés en annexe sont reportés les résultats expérimentaux sur la fragmentation des agrégats de carbone (cinq à dix atomes) triplement chargés. Les voies où la charge totale est répartie sur plusieurs fragments correspondent à des rapports de branchement importants, ceci est d'autant plus vrai que la taille d'agrégat augmente (augmentation du nombre de voies de sortie). Pour les voies à deux fragments, la voie majoritaire est toujours $C_n^{3+} \rightarrow C_{n-1}^{++}/C^+$ et on observe que, à l'exception du C_8^{3+} , les trois fragments majoritaires peuvent s'expliquer par une fragmentation séquentielle « via » les voies à deux fragments majoritaires. On observe la présence d'espèces triplement chargées (cf. tableau 5.9), jamais

Chapitre 5 : fragmentation des agrégats de carbone neutres, mono et multi-chargés C_n^{q+} ($n=5-10$, $q=0-4$)

observées dans cette gamme de taille. La présence de ces espèces est probablement due à des barrières de potentiel très hautes. Des calculs théoriques sur ces systèmes sont en cours (Sanchez G. *et al.*, 2004).

ESPECE	C_6^{3+}	C_9^{3+}	C_{10}^{3+}
RB (%)	0.15(± 0.03)	0.15(± 0.03)	1.54(± 0.25)

Tableau 5.9 : Mesures des rapports de branchement des agrégats C_n^{3+} ($n=6, 9$ et 10).

5.4.1.2 Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments

Sur la figure 5.30 je présente l'évolution des $RB(N_f)$ mesurés en fonction de la taille n des agrégats C_n^{3+} . La multiplicité d'émission en $N_f=2$, qui était majoritaire pour les C_n^{2+} , est très minoritaire au bénéfice des quatre et cinq fragments principalement.

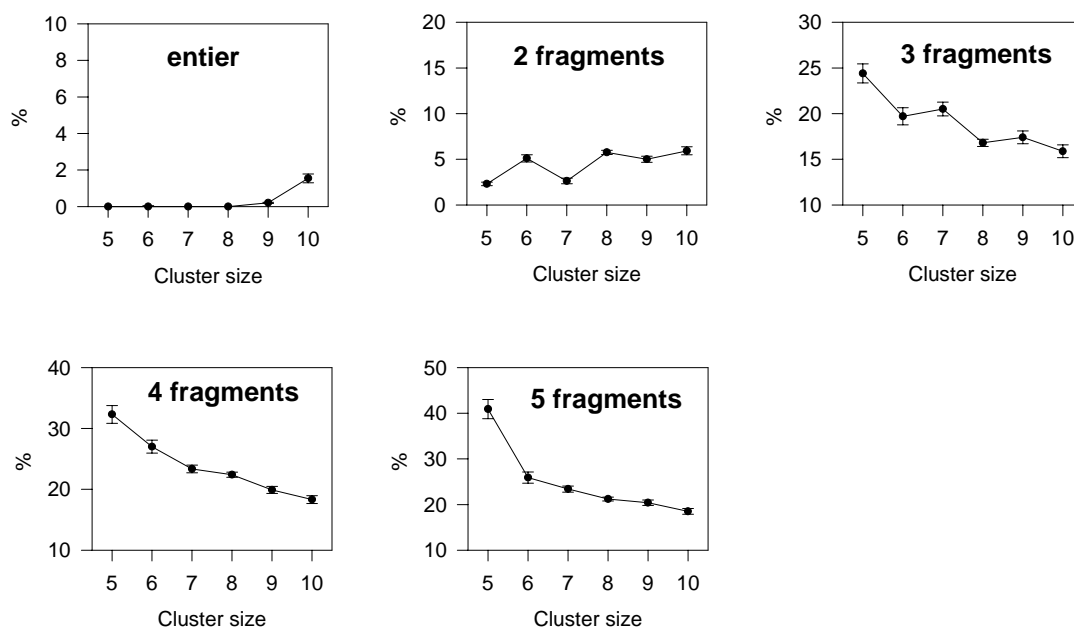


Figure 5.30 : Mesure de l'évolution du pourcentage des différentes multiplicités (de deux à cinq fragments) en fonction de la taille n pour les systèmes C_n^{3+} ($n=5-10$).

5.4.2 Présentation des résultats expérimentaux pour C_n^{4+}

5.4.2.1 Toutes voies (annexe)

Dans les tableaux donnés en annexe je reporte les résultats expérimentaux sur la fragmentation des agrégats de carbone quadruplement chargés. Comme pour les C_n^{3+} , les voies de fragmentation de C_n^{4+} où la charge totale est répartie sur plusieurs fragments ont des rapports de branchement importants.

5.4.2.2 Présentation des résultats expérimentaux par nombre de fragments

Le rapport de branchement le plus élevé correspond à l'atomisation de l'agrégat (explosion totale de l'espèce moléculaire). Ce rapport de branchement $RB(N_f=n)$ est d'autant plus grand que la taille de l'agrégat est petite (cf. Tableaux 5.10), ce qui s'explique qualitativement par le fait que l'énergie d'atomisation est proportionnelle à la taille n de l'agrégat.

ESPECE	C_5^{4+}	C_6^{4+}	C_7^{4+}	C_8^{4+}	C_9^{4+}	C_{10}^{4+}
RB d'atomisation	79.7(\pm 6.9)	53.3(\pm 5.0)	35.6(\pm 2.5)	20.8(\pm 1.1)	11.8(\pm 1.2)	7.3(\pm 0.9)

Tableau 5.10 : Mesures des rapports de branchement d'atomisation des agrégats C_n^{4+} ($n=5-10$) et leur évolution avec la taille n .

Sur la figure 5.31 je présente l'évolution des pourcentages de l'émission d'un nombre de fragments N_f donné en fonction de la taille n des agrégats C_n^{4+} . On observe une dominance de l'émission en cinq fragments, pour $n=5$, qui décroît très vite avec n au bénéfice de l'émission en 7 fragments (cf. tableaux en annexe et paragraphe ci-dessous).

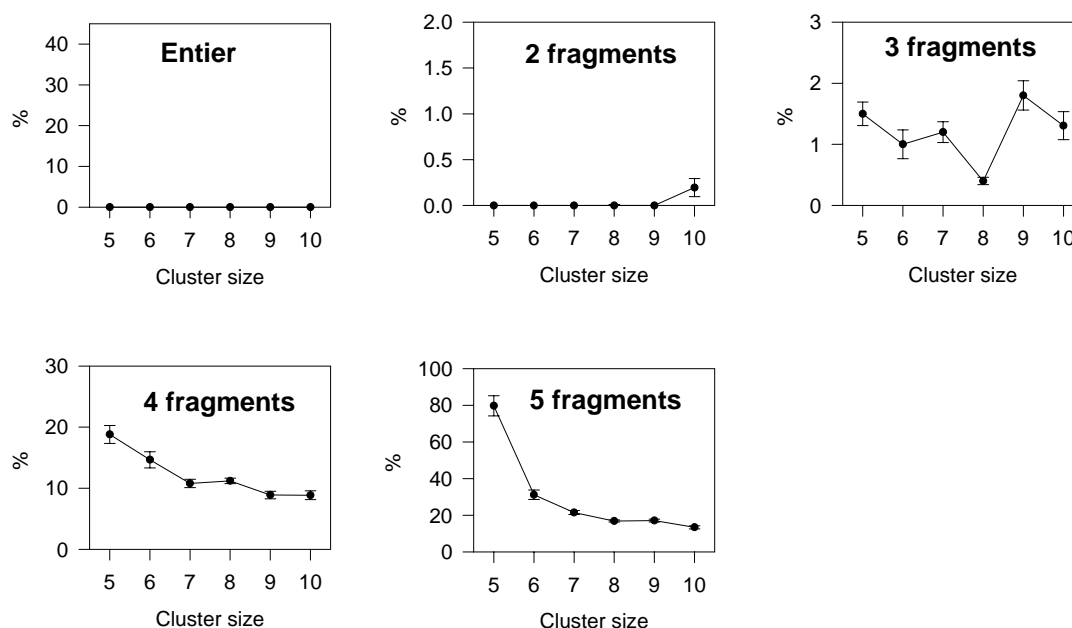


Figure 5.31 : Mesure de l'évolution du pourcentage des différentes multiplicités (de deux à cinq fragments) en fonction de la taille n pour les systèmes C_n^{4+} ($n=5-10$).

5.4.3 Evolution du nombre de fragments émis avec la charge

Sur les figures 5.32 et 5.33 sont reportés, sous forme de projections 2D, les résultats bruts et lissés des rapports de branchement expérimentaux $RB(N_f, Q)$ pour les agrégats multichargés C_n^{Q+} , $n=5-10$ et $Q=2-4$. On visualise clairement sur ces figures la similitude des résultats, quelque soit la valeur de n . On observe en effet dans tous les cas des rapports de branchement majoritaires $N_f=2$ pour $Q=2$ et $N_f=4/5$ pour $Q=3$ et, dès que c'est possible ($n \geq 7$), $N_f=7$ pour $Q=4$. Cette similitude de résultats se visualise par une pente de probabilités maximum $RB(N_f)=f(Q)$ indépendante de n et qui est de l'ordre de 2.5 fragments/charge. Cette pente permet d'anticiper la fragmentation, en nombre de fragments, des C_n^{Q+} pour $Q \geq 4$.

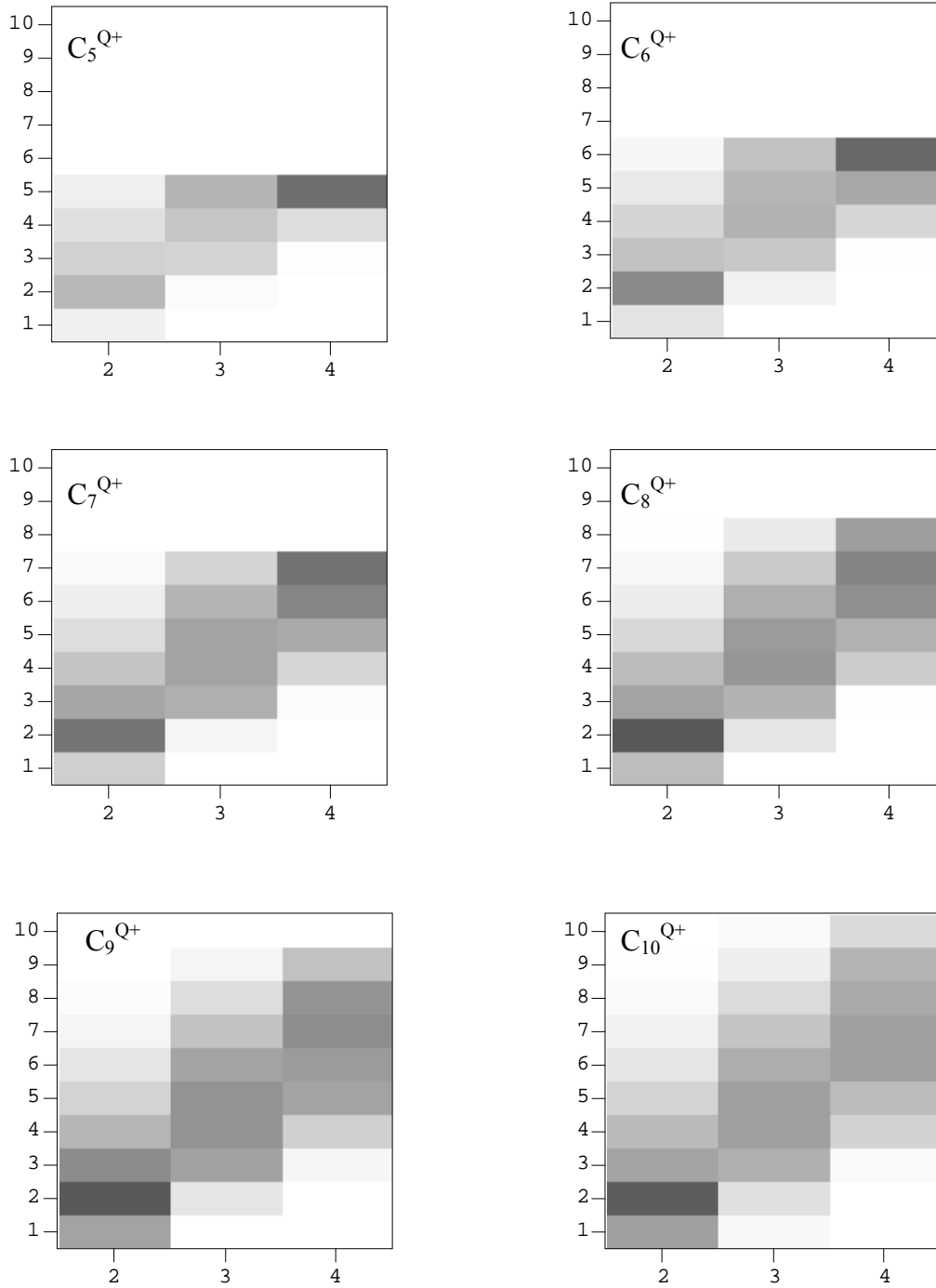


Figure 5.32 : Rapports de branchement expérimentaux $RB(N_f, Q)$ pour les agrégats multichargés C_n^{Q+} , $n=5-10$ et $Q=2-4$. L'axe des abscisse représente la charge Q , l'axe des ordonnées le nombre de fragments émis N_f , la densité de gris représente l'intensité de $RB(N_f, Q)$.

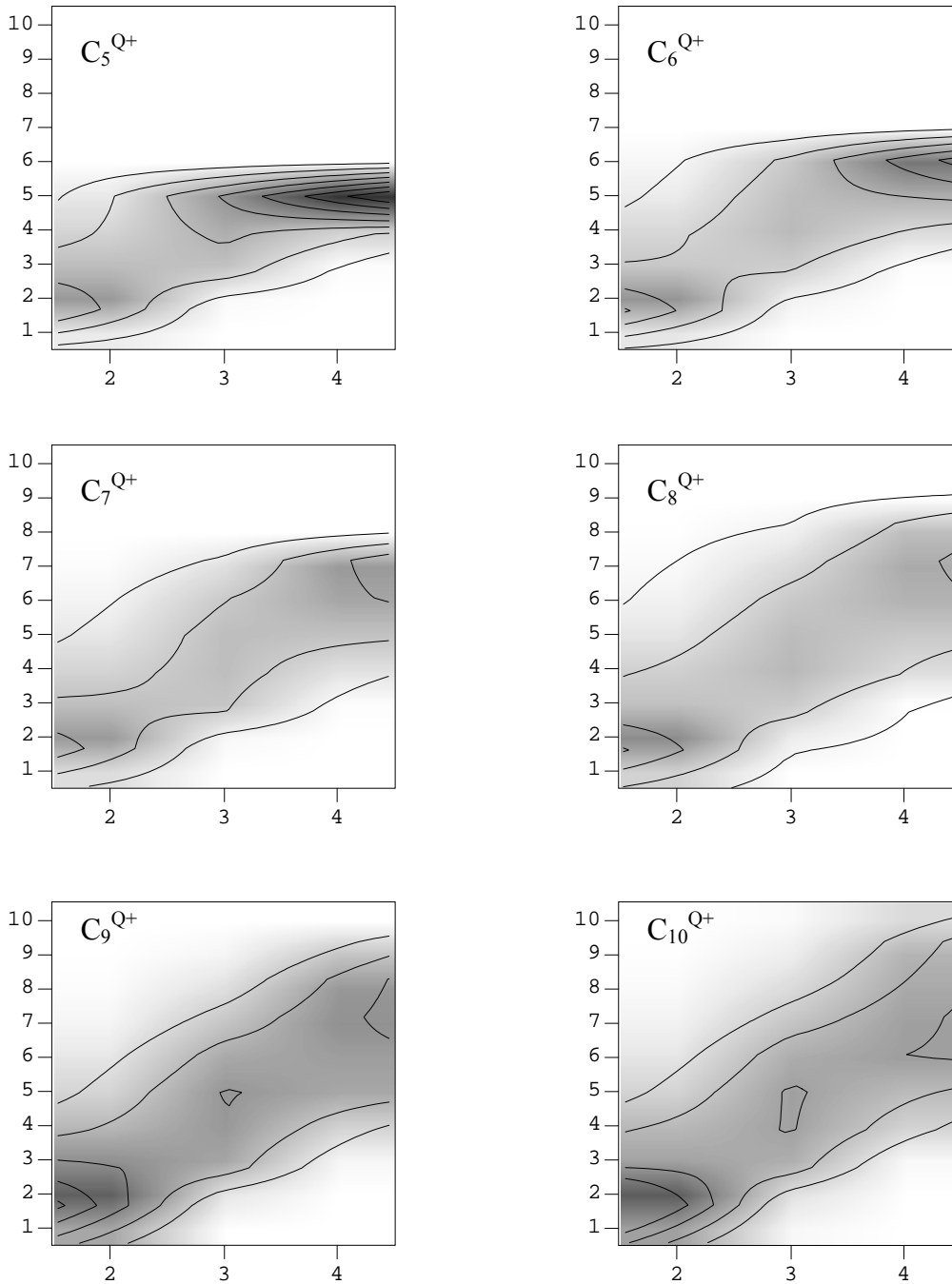


Figure 5.33 : Rapports de branchement expérimentaux $RB(N_f, Q)$ pour les agrégats multichargés C_n^{Q+} , $n=5-10$ et $Q=2-4$. L'axe des abscisse représente la charge Q , l'axe des ordonnées correspond au nombre de fragments émis N_f , la densité de couleur représente la l'intensité de $RB(N_f, Q)$, les traits représentent les lignes de niveau.

5.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux résultats expérimentaux de la fragmentation. En premier lieu les rapports de branchement de toutes les voies de fragmentation des agrégats de carbone neutres C_n ($n=5-10$) ont été présentés (capture dissociative et non dissociative). Une alternance pair-impair du taux d'agrégats C_n entier a été observée qui reflète la stabilité relative des espèces à nombre d'atomes pair par rapport à ceux à nombre d'atomes impair (les impairs sont plus robustes). Une présence dominante du fragment C_3 a été observée dans les produits de la fragmentation (espèce moléculaire très stable). Ensuite j'ai présenté la fragmentation des agrégats mono-chargés (excitation dissociative). Une analyse en terme de dépôt d'énergie a été réalisée par le biais de la théorie MMMC et du modèle AEI. Les calculs AEI des distributions d'énergie déposée par excitation électronique dans les agrégats C_n^+ ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux de fragmentation. Si la valeur moyenne (pour le C_5^+) est correctement prédite, la distribution AEI est clairement trop piquée sur les basses énergies. Il est probable qu'un défaut de forme est aussi à imputer aux distributions AEI du C_7^+ et C_9^+ qui ne peuvent expliquer la production des 4 fragments tout particulièrement. Pour les doublement chargés (ionisation dissociative et non dissociative) une analyse de la part non dissociative (pourcentage d'agrégats entiers) a été menée. On a vu que les valeurs absolues et l'évolution avec n de ces taux d'entier pouvaient être expliqués sur la base d'une bonne connaissance de nos systèmes de collision et processus en jeu. Pour les agrégats de carbone triplement et quadruplement chargé C_n^{3+} et C_n^{4+} ($n=5-10$) on a observé la dominance de la multi-fragmentation en particulier les taux élevés de l'explosion totale (atomisation) des agrégats C_n^{4+} . L'évolution de la multiplicité est peu dépendante de la taille n de l'agrégat C_n^{Q+} (cf. figure 5.1, 5.32 et 5.33).

Les données expérimentales sur la fragmentation des agrégats de carbone chargés présentées ici représentent une source d'information unique dans la littérature et méritent toute l'attention des théoriciens, ces données n'ont sûrement pas dévoilé tous leurs secrets.

Bibliographie du chapitre 5

- Diaz-Tendero S. *et al.* *Statistical Fragmentation of Small Neutral Carbon Clusters*. Phys. Rev. A **71**, p. 033202 (2005).
- Diaz-Tendero Sergio, Martin F., Alcamí M. *structure, dissociation energies and harmonic frequencies of small doubly charged carbon clusters C_n^{2+} ($n=3-9$)*. J. Phys. Chem. A **106**, p. 10782-10789 (2002).
- Diaz-Tendero Sergio, *Estudio teórico de agregados de carbono :Estabilidad, propiedades y fragmentación de las especies C_n , C_n^+ y C_n^{2+} ($n=1-8$)*. Tesina : Phys., Universidad autónoma de Madrid, 2002, 117 p.
- Gross D. H. E. and Hervieux P. A. *Statistical fragmentation of hot atomic metal clusters*. Z. Phys. D **35**, p. 27-42 (1995).
- Lifshitz C. *Carbon Clusters*. Int J. Mass Spectr. **200**, p. 423-442 (2000).
- Martinet G. *et al.*, *Fragmentation of highly excited small neutral carbon clusters*. Phys. Rev. Lett. **93** (6), p.063401 (2004).
- Martinet G., *fragmentation d'agrégats de carbone neutres formés par collision atomique à haute vitesse*. Thèse : Phys., Université Paris-sud, 2004, 163 p.
- Raghavachari K. and Binkley J. S. *Structure stability and fragmentation of small carbon clusters*. J. Chem. Phys. **87**(4), p. 2191-2197 (1987).
- Sanchez G. *et al.* *Theoretical study of structure, harmonic frequencies and stability of triply charged carbon cluster C_n^{3+} ($n=3-9$)*. 8th EPS conference on atomic and molecular Physics, Rennes 6-10 july (2004) book of abstracts.

Annexe du chapitre 5

A.1 Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats neutres C_n ($n=5-10$)

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)	ENERGIE D'APPARITION CCSD(T) (EV)
C_5	9.8	10	0	0
C_3/C_2	60.6	7	6.38	5.81
C/C_4	8.9	11	7.13	6.97
$C_3/C/C$	11.8	9	12.46	11.79
$C_2/C_2/C$	6.1	11	13.99	13.06
$C_2/C/C/C$	2.5	14	10.07	19.05
$C/C/C/C/C$	0.4	25	26.15	25.04

Tableau A.1 : Mesures des rapports de branchement pour le fragmentation du système C_5 .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)	ENERGIE D'APPARITION CCSD(T) (EV)
C_6	7.6	15	0	0
C_3/C_3	57.5	9	4.35	4
C_5/C	6.3	15	5.58	5.46
C_4/C_2	8.2	15	6.63	6.44
$C_3/C_2/C$	15.0	12	11.96	11.27
$C_4/C/C$	0.6	56	12.71	12.43

Annexe du chapitre 5

$C_2/C_2/C_2$	1.1	27	13.49	12.53
$C_3/C/C/C$	1.8	22	18.04	17.25
$C_2/C_2/C/C$	1.2	29	19.57	18.52
$C_2/C/C/C/C$	0.7	25	25.65	24.51
$C/C/C/C/C/C$	0.1	63	31.73	30.5

Tableau A.2 : Mesures des rapports de branchement pour le fragmentation du système C_6 .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)	ENERGIE D'APPARITION CCSD(T) (EV)
C_7	11.6	10	0	0
C_4/C_3	46.8	7	5.88	5.51
C_5/C_2	11.1	9	6.36	5.8
C_6/C	0.6	23	6.86	6.33
$C_3/C_3/C$	14.4	9	11.21	10.33
$C_3/C_2/C_2$	8.2	10	12.74	11.61
$C_5/C/C$	0.3	41	12.44	11.79
$C_4/C_2/C$	1.7	18	13.49	12.77
$C_3/C_2/C/C$	3.6	13	18.82	17.6
$C_4/C/C/C$	0.2	44	19.57	18.76
$C_2/C_2/C_2/C$	0.5	37	20.35	18.86
$C_3/C/C/C/C$	0.6	29	24.9	23.58
$C_2/C_2/C/C/C$	0.4	32	26.43	24.85
$C_2/C/C/C/C/C$	0.2	53	32.51	30.84
$C/C/C/C/C/C/C$	0.02	104	38.59	36.83

Tableau A.3 : Mesures des rapports de branchement pour le fragmentation du système C_7 .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)
C ₈	8.0	8	0
C ₅ /C ₃	55.4	5	4.50
C ₇ /C	1.8	12	5.75
C ₄ /C ₄	3.5	10	6.30
C ₆ /C ₂	1.8	12	6.53
C ₃ /C ₃ /C ₂	17.5	6	10.88
C ₄ /C ₃ /C	4.8	9	11.63
C ₅ /C ₂ /C	1.31	13	12.11
C ₆ /C/C	0.01	183	12.61
C ₄ /C ₂ /C ₂	0.4	21	13.16
C ₃ /C ₃ /C/C	1.8	13	16.96
C ₃ /C/C/C	0.02	123	18.19
C ₃ /C ₂ /C ₂ /C	2.2	11	18.49
C ₄ /C ₂ /C/C	0.3	25	19.24
C ₂ /C ₂ /C ₂ /C ₂	Non observée		20.02
C ₃ /C ₂ /C/C/C	0.6	21	24.57
C ₄ /C/C/C/C	0.2	27	25.32
C ₂ /C ₂ /C ₂ /C/C	0.1	37	26.10
C ₃ /C/C/C/C/C	0.2	32	30.65
C ₂ /C ₂ /C/C/C/C	0.2	25	32.18
C ₂ /C/C/C/C/C/C	Non observée		38.26
C/C/C/C/C/C/C/C	Non observée		44.34

Tableau A.4 : Mesures des rapports de branchement pour le fragmentation du système C₈.

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C ₉	12.6	11
C ₈ /C	0.2	44
C ₇ /C ₂	2.8	16
C ₆ /C ₃	29.6	9
C ₅ /C ₄	12.5	11
C ₇ /C/C	0.2	96
C ₆ /C ₂ /C	0.1	55
C ₅ /C ₃ /C	5.2	14
C ₅ /C ₂ /C ₂	0.4	43
C ₄ /C ₄ /C	0.03	273
C ₄ /C ₃ /C ₂	7.3	13
C ₃ /C ₃ /C ₃	21.3	10
C ₆ /C/C/C	0.1	55
C ₅ /C ₂ /C/C	0.2	52
C ₄ /C ₃ /C/C	0.8	26
C ₄ /C ₂ /C ₂ /C	0.1	55
C ₃ /C ₃ /C ₂ /C	4.1	15
C ₃ /C ₂ /C ₂ /C ₂	0.5	31
C ₅ /C/C/C/C	0.1	65
C ₄ /C ₂ /C/C/C	0.1	55
C ₃ /C ₃ /C/C/C	0.4	37
C ₃ /C ₂ /C ₂ /C/C	0.8	28
C ₂ /C ₂ /C ₂ /C ₂ /C	0.05	76
C ₄ /C/C/C/C/C	0.05	76
C ₃ /C ₂ /C/C/C/C	0.2	55
C ₂ /C ₂ /C ₂ /C/C/C	0.08	63
C ₃ /C/C/C/C/C/C	0.08	63
C ₂ /C ₂ /C/C/C/C/C	0.03	105
C ₂ /C/C/C/C/C/C/C	0.05	76
C/C/C/C/C/C/C/C	Non observée	

Tableau A.5 : Mesures des rapports de branchement pour le fragmentation du système C₉.

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C ₁₀	10.9	15
C ₉ /C	0.6	40
C ₈ /C ₂	0.3	67
C ₇ /C ₃	39.1	10
C ₆ /C ₄	1.9	27
C ₅ /C ₅	14.2	14
C ₈ /C/C	Non observée	
C ₇ /C ₂ /C	0.4	44
C ₆ /C ₃ /C	0.7	47
C ₆ /C ₂ /C ₂	Non observée	
C ₅ /C ₄ /C	0.7	34
C ₅ /C ₃ /C ₂	7.0	16
C ₄ /C ₄ /C ₂	0.5	54
C ₄ /C ₃ /C ₃	14.4	14
C ₇ /C/C/C	0.2	56
C ₆ /C ₂ /C/C	0.05	106
C ₅ /C ₃ /C/C	0.3	51
C ₅ /C ₂ /C ₂ /C	0.2	56
C ₄ /C ₄ /C/C	0.4	44
C ₄ /C ₃ /C ₂ /C	0.7	48
C ₄ /C ₂ /C ₂ /C ₂	0.7	43
C ₃ /C ₃ /C ₃ /C	3.0	23
C ₃ /C ₃ /C ₂ /C ₂	1.9	27
C ₆ /C/C/C/C	Non observée	
C ₅ /C ₂ /C/C/C	0.3	51
C ₄ /C ₃ /C/C/C	0.3	56

Annexe du chapitre 5

$C_4/C_2/C_2/C/C$	0.2	56
$C_3/C_3/C_2/C/C$	0.06	147
$C_3/C_2/C_2/C_2/C$	0.5	39
$C_2/C_2/C_2/C_2/C_2$	Non observée	
$C_5/C/C/C/C/C$	0.2	56
$C_4/C_2/C/C/C/C$	Non observée	
$C_3/C_3/C/C/C/C$	0.1	77
$C_3/C_2/C_2/C/C/C$	0.4	47
$C_2/C_2/C_2/C_2/C/C$	0.05	106
$C_4/C/C/C/C/C/C$	Non observée	
$C_3/C_2/C/C/C/C/C$	0.2	64
$C_2/C_2/C_2/C/C/C/C$	Non observée	
$C_3/C/C/C/C/C/C/C$	Non observée	
$C_2/C_2/C/C/C/C/C/C$	Non observée	
$C_2/C/C/C/C/C/C/C/C$	Non observée	
$C/C/C/C/C/C/C/C/C$	Non observée	

Tableau A.6 : Mesures des rapports de branchement pour le fragmentation du système C_{10} .

A.2 Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats monochargés C_n^+ (n=5-10)

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)	ENERGIE D'APPARITION CCSD(T) (EV)
C_3^+/C_2	17.8	6	6.77	6.29
C_3/C_2^+	4.9	7	6.66	6.36
C/C_4^+	6.3	7	6.75	6.60
C^+/C_4	1.4	12	7.04	7.00
$C_3/C^+/C$	13.9	6	12.37	11.83
$C_3^+/C/C$	13.2	6	12.85	12.29
$C_2/C_2/C^+$	5.9	7	13.90	13.09
$C_2^+/C_2/C$	11.3	6	14.27	13.62
$C_2/C^+/C/C$	14.9	6	19.97	18.37
$C_2^+/C/C/C$	5.4	7	20.34	19.61
$C^+/C/C/C/C$	4.9	8	26.05	26.07

Tableau A.7 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_5^+ .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)	ENERGIE D'APPARITION CCSD(T) (EV)
C_3^+/C_3	22.8	9	6.22	5.36
C_5^+/C	6.5	8	7.06	6.32
C_5/C^+	0.4	23	6.97	6.36
C_4^+/C_2	4.5	9	7.72	6.93
C_4/C_2^+	0.7	16	8.39	7.86
$C_3/C_2/C^+$	9.1	8	13.35	12.17

Annexe du chapitre 5

$C_3^+/C_2/C$	17.3	7	13.83	12.61
$C_3/C_2^+/C$	5.3	9	13.72	12.68
$C_4^+/C/C$	4.1	10	13.81	12.92
$C_4/C^+/C$	1.3	14	14.10	13.32
$C_2^+/C_2/C_2$	1.9	12	15.24	13.95
$C_3/C^+/C/C$	6.8	8	19.43	18.15
$C_3^+/C/C/C$	3.9	10	19.91	18.61
$C_2/C_2/C^+/C$	4.9	9	20.96	19.41
$C_2^+/C_2/C/C$	4.4	9	21.33	19.94
$C_2/C^+/C/C/C$	4.1	10	27.03	24.93
$C_2^+/C/C/C/C$	1.3	13	27.40	25.93
$C^+/C/C/C/C/C$	1.1	15	33.11	32.39

Tableau A.8 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_6^+ .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)
C_6^+/C	1.8	10	7.54
C_4^+/C_3	18.5	9	7.67
C_4/C_3^+	2.5	9	8.44
C_5^+/C_2	6.7	7	8.52
C_5/C_2^+	0.2	19	8.81
C_6/C^+	0.002	515	8.94
$C_3/C_3/C^+$	5.1	7	13.29
$C_3^+/C_3/C$	15.5	6	13.76
$C_5/C^+/C$	0.4	15	14.51
$C_5^+/C/C$	3.0	8	14.60
$C_3/C_2^+/C_2$	2.9	8	15.18
$C_4^+/C_2/C$	4.5	7	15.26
$C_3^+/C_2/C_2$	6.7	7	15.29
$C_4/C_2/C^+$	1.0	11	15.57
$C_4/C_2^+/C$	0.5	16	15.93
$C_3/C_2/C^+/C$	7.6	7	20.89
$C_3/C_2^+/C/C$	2.5	8	21.26

Annexe du chapitre 5

$C_4^+/C/C/C$	1.1	11	21.35
$C_3^+/C_2/C/C$	7.1	7	21.37
$C_4/C^+/C/C$	0.3	19	21.64
$C_2/C_2/C_2/C^+$	0.8	12	22.43
$C_2^+/C_2/C_2/C$	1.9	9	22.78
$C_3/C^+/C/C/C$	2.1	9	26.97
$C_3^+/C/C/C/C$	1.2	10	27.45
$C_2/C_2/C^+/C/C$	2.7	8	28.50
$C_2^+/C_2/C/C/C$	1.6	10	28.80
$C_2/C^+/C/C/C/C$	1.6	10	34.57
$C_2^+/C/C/C/C/C$	0.3	18	34.94
$C^+/C/C/C/C/C/C$	0.3	17	40.65

Tableau A.9 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_7^+ .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)
C_7^+/C	2.3	11	5.78
C_5^+/C_3	26.0	6	6.70
C_5/C_3^+	1.5	8	7.09
C_6^+/C_2	1.9	7	7.25
C_7/C^+	0.03	31	7.87
C_4^+/C_4	1.4	7	8.12
C_6/C_2^+	0.002	183	9.02
$C_6^+/C/C$	0.7	10	13.32
$C_3/C_3/C_2^+$	1.6	7	13.37
$C_4^+/C_3/C$	8.7	5	13.45
$C_3^+/C_3/C_2$	16.2	5	13.47
$C_4/C_3/C^+$	1.3	8	13.75
$C_4/C_3^+/C$	1.6	7	14.22
$C_5/C_2/C^+$	0.3	13	14.23

Annexe du chapitre 5

$C_5^+/C_2/C$	4.4	6	14.30
$C_5/C_2^+/C$	0.2	15	14.59
$C_6/C^+/C$	0.02	45	14.72
$C_4^+/C_2/C_2$	1.1	9	14.97
$C_4/C_2^+/C_2$	0.3	12	15.64
$C_3/C_3/C^+/C$	3.3	6	19.07
$C_3^+/C_3/C/C$	5.3	6	19.54
$C_5/C^+/C/C$	0.1	21	20.29
$C_5^+/C/C/C$	0.7	9	20.38
$C_3/C_2/C_2/C^+$	1.9	7	20.61
$C_3/C_2^+/C_2/C$	2.1	7	20.96
$C_4^+/C_2/C/C$	1.7	7	21.04
$C_3^+/C_2/C_2/C$	4.2	6	21.07
$C_4/C_2/C^+/C$	0.5	11	21.35
$C_4/C_2^+/C/C$	0.2	15	21.71
$C_2^+/C_2/C_2/C_2$	0.2	13	22.49
$C_3/C_2/C^+/C/C$	2.9	6	26.67
$C_3/C_2^+/C/C/C$	0.7	10	27.04
$C_4^+/C/C/C/C$	0.2	15	27.13
$C_3^+/C_2/C/C/C$	2.0	7	27.15
$C_4/C^+/C/C/C$	0.09	22	27.42
$C_2/C_2/C_2/C^+/C$	0.7	9	28.21
$C_2^+/C_2/C_2/C/C$	0.8	9	28.56
$C_3/C^+/C/C/C/C$	0.6	10	32.75
$C_3^+/C/C/C/C/C$	0.2	14	33.23
$C_2/C_2/C^+/C/C/C$	0.9	9	34.28
$C_2^+/C_2/C/C/C/C$	0.5	11	34.65
$C_2^+/C/C/C/C/C/C$	0.08	23	40.72
$C_2/C^+/C/C/C/C/C$	0.5	11	40.35
$C^+/C/C/C/C/C/C/C$	0.07	22	46.43

Tableau A.10 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_8^+ .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_8^+/C	0.9	14
C_8/C^+	Non observée	--
C_7^+/C_2	3.4	23
C_7/C_2^+	0.03	46
C_6^+/C_3	17.5	16
C_6/C_3^+	0.08	42
C_5^+/C_4	2.7	11
C_5/C_4^+	1.0	14
$C_7^+/C/C$	0.8	16
$C_7/C^+/C$	0.01	76
$C_6^+/C_2/C$	1.3	13
$C_6/C_2^+/C$	0.005	105
$C_6/C_2/C^+$	0.03	57
$C_5^+/C_3/C$	9.2	8
$C_5/C_3^+/C$	0.7	16
$C_5/C_3/C^+$	0.5	18
$C_5^+/C_2/C_2$	1.7	12
$C_5/C_2^+/C_2$	0.1	32
$C_4^+/C_4/C$	0.5	18
$C_4/C_4/C^+$	0.08	33
$C_4^+/C_3/C_2$	7.0	9
$C_4/C_3^+/C_2$	1.6	13
$C_4/C_3/C_2^+$	0.4	19
$C_3^+/C_3/C_3$	16.4	8
$C_6^+/C/C/C$	0.3	25
$C_6/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_5^+/C_2/C/C$	1.3	13
$C_5/C_2^+/C/C$	0.04	51
$C_5/C_2/C^+/C$	0.2	24
$C_4^+/C_3/C/C$	2.3	11
$C_4/C_3^+/C/C$	0.6	16
$C_4/C_3/C^+/C$	0.7	15
$C_4^+/C_2/C_2/C$	0.9	15
$C_4/C_2^+/C_2/C$	0.3	21

Annexe du chapitre 5

$C_4/C_2/C_2/C^+$	0.2	23
$C_3^+/C_3/C_2/C$	9.2	8
$C_3/C_3/C_2^+/C$	1.0	14
$C_3/C_3/C_2/C^+$	2.7	11
$C_3^+/C_2/C_2/C_2$	0.8	16
$C_3/C_2^+/C_2/C_2$	0.5	18
$C_5^+/C/C/C/C$	0.2	23
$C_5/C^+/C/C/C$	0.05	42
$C_4^+/C_2/C/C/C$	0.5	19
$C_4/C_2^+/C/C/C$	0.07	37
$C_4/C_2/C^+/C/C$	0.3	21
$C_3^+/C_3/C/C/C$	1.8	12
$C_3/C_3/C^+/C/C$	1.5	12
$C_3^+/C_2/C_2/C/C$	2.0	11
$C_3/C_2^+/C_2/C/C$	1.1	13
$C_3/C_2/C_2/C^+/C$	1.5	13
$C_2^+/C_2/C_2/C_2/C$	0.2	25
$C_2/C_2/C_2/C_2/C^+$	0.09	35
$C_4^+/C/C/C/C/C$	0.04	62
$C_4/C^+/C/C/C/C$	0.07	35
$C_3^+/C_2/C/C/C/C$	0.6	17
$C_3/C_2^+/C/C/C/C$	0.2	24
$C_3/C_2/C^+/C/C/C$	1.2	13
$C_2^+/C_2/C_2/C/C/C$	0.3	23
$C_2/C_2/C_2/C^+/C/C$	0.4	20
$C_3^+/C/C/C/C/C/C$	0.08	35
$C_3/C^+/C/C/C/C/C$	0.1	33
$C_2^+/C_2/C/C/C/C/C$	0.2	24
$C_2/C_2/C^+/C/C/C/C$	0.5	17
$C_2^+/C/C/C/C/C/C/C$	0.01	122
$C_2/C^+/C/C/C/C/C/C$	0.1	32
$C^+/C/C/C/C/C/C/C$	0.03	46

Tableau A.11 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_9^+ .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_9^+/C	0.7	23
C_9/C^+	Non observée	--
C_8^+/C_2	0.6	28
C_8/C_2^+	Non observée	--
C_7^+/C_3	19.5	27
C_7/C_3^+	0.1	52
C_6^+/C_4	1.0	20
C_6/C_4^+	0.06	61
C_5^+/C_5	3.0	14
$C_8^+/C/C$	0.1	48
$C_8/C^+/C$	Non observée	--
$C_7^+/C_2/C$	1.4	18
$C_7/C_2^+/C$	0.02	78
$C_7/C_2/C^+$	0.03	65
$C_6^+/C_3/C$	5.0	13
$C_6/C_3^+/C$	0.03	76
$C_6/C_3/C^+$	0.05	65
$C_6^+/C_2/C_2$	0.3	29
$C_6/C_2^+/C_2$	0.02	78
$C_5^+/C_4/C$	0.8	22
$C_5/C_4^+/C$	0.4	25
$C_5/C_4/C^+$	0.1	41
$C_5^+/C_3/C_2$	10.3	11
$C_5/C_3^+/C_2$	1.0	19
$C_5/C_3/C_2^+$	0.2	36
$C_4^+/C_4/C_2$	0.4	27
$C_4/C_4^+/C_2^+$	0.001	785
$C_4^+/C_3/C_3$	13.6	11
$C_4/C_3^+/C_3$	4.1	13
$C_7^+/C/C/C$	0.3	44
$C_7/C^+/C/C$	0.03	65
$C_6^+/C_2/C/C$	0.3	29

Annexe du chapitre 5

$C_6/C_2^+/C/C$	Non observée	--
$C_6/C_2/C^+/C$	Non observée	--
$C_5^+/C_3/C/C$	2.2	15
$C_5/C_3^+/C/C$	0.07	81
$C_5/C_3/C^+/C$	0.2	40
$C_5^+/C_2/C_2/C$	0.8	21
$C_5/C_2^+/C_2/C$	0.05	68
$C_5/C_2/C_2/C^+$	0.05	52
$C_4^+/C_4/C/C$	0.1	44
$C_4/C_4/C^+/C$	0.08	40
$C_4^+/C_3/C_2/C$	3.5	14
$C_4/C_3^+/C_2/C$	0.6	24
$C_4/C_3/C_2^+/C$	0.3	30
$C_4/C_3/C_2/C^+$	0.5	24
$C_4^+/C_2/C_2/C_2$	0.2	38
$C_4/C_2^+/C_2/C_2$	0.04	70
$C_3^+/C_3/C_3/C$	6.2	12
$C_3/C_3/C_3/C^+$	1.2	19
$C_3^+/C_3/C_2/C_2$	4.3	13
$C_3/C_3/C_2^+/C_2$	0.8	21
$C_6^+/C/C/C/C$	0.03	84
$C_6/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_5^+/C_2/C/C/C$	0.4	25
$C_5/C_2^+/C/C/C$	0.001	785
$C_5/C_2/C^+/C/C$	0.1	36
$C_4^+/C_3/C/C/C$	0.7	22
$C_4/C_3^+/C/C/C$	0.08	55
$C_4/C_3/C^+/C/C$	0.2	43
$C_4^+/C_2/C_2/C/C$	0.5	24
$C_4/C_2^+/C_2/C/C$	0.1	42
$C_4/C_2/C_2/C^+/C$	0.1	40
$C_3^+/C_3/C_2/C/C$	3.4	14
$C_3/C_3/C_2^+/C/C$	0.4	31
$C_3/C_3/C_2/C^+/C$	2.1	15
$C_3^+/C_2/C_2/C_2/C$	0.7	22

Annexe du chapitre 5

$C_3/C_2^+/C_2/C_2/C$	0.6	22
$C_3/C_2/C_2/C_2/C^+$	0.4	24
$C_2^+/C_2/C_2/C_2/C_2$	0.08	45
$C_5^+/C/C/C/C/C$	0.07	51
$C_5/C^+/C/C/C/C$	0.02	78
$C_4^+/C_2/C/C/C/C$	0.2	34
$C_4/C_2^+/C/C/C/C$	0.02	96
$C_4/C_2/C^+/C/C/C$	0.1	36
$C_3^+/C_3/C/C/C/C$	0.5	23
$C_3/C_3/C^+/C/C/C$	0.6	21
$C_3^+/C_2/C_2/C/C/C$	0.7	22
$C_3/C_2^+/C_2/C/C/C$	0.5	23
$C_3/C_2/C_2/C^+/C/C$	0.7	24
$C_2^+/C_2/C_2/C_2/C/C$	0.09	60
$C_2/C_2/C_2/C_2/C^+/C$	0.09	53
$C_4^+/C/C/C/C/C/C$	0.03	65
$C_4/C^+/C/C/C/C/C$	0.01	107
$C_3^+/C_2/C/C/C/C/C$	0.3	31
$C_3/C_2^+/C/C/C/C/C$	0.05	71
$C_3/C_2/C^+/C/C/C/C$	0.5	25
$C_2^+/C_2/C_2/C/C/C/C$	0.2	33
$C_2/C_2/C_2/C^+/C/C/C$	0.3	28
$C_3^+/C/C/C/C/C/C/C$	0.05	52
$C_3/C^+/C/C/C/C/C/C$	0.05	62
$C_2^+/C_2/C/C/C/C/C/C$	0.1	42
$C_2/C_2/C^+/C/C/C/C/C$	0.1	41
$C_2^+/C/C/C/C/C/C/C/C$	0.003	560
$C_2/C^+/C/C/C/C/C/C/C$	0.1	35
$C^+/C/C/C/C/C/C/C/C$	0.02	78

Tableau A.12 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_{10}^+ .

A.3 Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats doublement chargés C_n^{2+} (n=5-10)

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)	ENERGIE D'APPARITION CCSD(T) (EV)
C_5^{++}	8.3	5	0.00	0.00
C_4^+/C^+	30.9	4	1.73	2.16
C_3^+/C_2^+	8.6	5	2.12	2.38
C_4^{++}/C	0.03	20	8.31	8.41
C_3^{++}/C_2	0.03	22	10.46	9.83
C_4/C^{++}	0.001	149	15.51	15.61
$C_3^+/C^+/C$	10.7	5	7.83	7.39
$C_3/C^+/C^+$	6.2	5	7.35	7.39
$C_2^+/C_2/C^+$	5.8	5	9.25	9.18
$C_2^+/C_2^+/C$	3.1	6	9.61	9.71
$C_3^{++}/C/C$	0.04	20	16.54	16.90
$C_3/C^{++}/C$	0.02	27	20.84	20.43
$C_2/C_2/C^{++}$	0.005	47	22.37	21.70
$C_2/C^+/C^+/C$	8.2	5	14.95	13.93
$C_2^+/C^+/C/C$	8.6	5	15.33	16.26
$C_2/C^{++}/C/C$	0.03	19	28.44	28.78
$C^+/C^+/C/C/C$	9.2	5	21.04	20.63
$C^{++}/C/C/C/C$	0.02	26	34.53	33.67

Tableau A.13 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_5^{2+}

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)	ENERGIE D'APPARITION CCSD(T) (EV)
C_6^{++}	9.9	16	0.00	0.00
C_3^+/C_3^+	13.7	15	2.44	1.78
C_5^+/C^+	24.7	5	2.79	2.29
C_4^+/C_2^+	2.6	7	3.83	3.42
C_5^{++}/C	0.1	19	7.81	6.72
C_4^{++}/C_2	0.01	48	10.04	9.14
C_3^{++}/C_3	0.01	70	10.66	9.29
C_5/C^{++}	Non observée	--	16.19	15.36
$C_3/C_2^+/C^+$	3.5	7	9.45	8.65
$C_4^+/C^+/C$	3.5	7	9.54	8.88
$C_3^+/C_2^+/C^+$	8.7	6	9.56	8.58
$C_3^+/C_2^+/C$	4.9	6	9.93	9.10
$C_4/C^+/C^+$	0.4	11	9.83	9.29
$C_2/C_2^+/C_2^+$	0.9	9	11.34	10.44
$C_4^{++}/C/C$	0.003	74	16.12	15.13
$C_3^{++}/C_2/C$	Non observée	--	18.27	16.55
$C_3/C_2/C^{++}$	Non observée	--	22.57	21.17
$C_4/C^{++}/C$	Non observée	--	23.32	22.33
$C_3/C^+/C^+/C$	3.2	7	15.16	14.11
$C_3^+/C^+/C/C$	4.4	6	15.64	14.57
$C_2/C_2^+/C^+/C^+$	1.4	9	16.69	15.38
$C_2^+/C_2^+/C^+/C$	4.9	6	17.06	15.90
$C_2^+/C_2^+/C/C$	1.5	8	17.42	16.43
$C_3^{++}/C/C/C$	0.004	148	24.35	23.62
$C_3/C^{++}/C/C$	Non observée	--	28.65	27.15
$C_2/C_2^+/C^{++}/C$	0.002	103	28.57	28.42
$C_2/C^+/C^+/C/C$	4.7	6	22.76	20.65
$C_2^+/C^+/C/C/C$	3.6	7	23.14	22.98
$C_2/C^{++}/C/C/C$	Non observée	--	36.25	35.50
$C^+/C^+/C/C/C/C$	3.3	7	28.85	27.35
$C^{++}/C/C/C/C/C$	Non observée	--	42.34	40.39

Tableau A.14 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_6^{2+} .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)	ENERGIE D'APPARITION CCSD(T) (EV)
C_7^{++}	12.4	5	0.00	0.00
C_6^+/C^+	19.2	4	4.72	4.80
C_4^+/C_3^+	12.9	4	5.33	4.93
C_5^+/C_2^+	2.9	5	6.07	5.66
C_6^{++}/C	0.2	12	8.99	8.83
C_5^{++}/C_2	0.01	80	10.71	9.56
C_4^{++}/C_3	Non observée	--	11.42	10.72
C_4/C_3^{++}	0.004	53	14.32	13.30
$C_3^+/C_3/C^+$	10.0	4	10.94	10.16
$C_3^+/C_3^+/C$	2.9	5	11.43	10.61
$C_5^+/C^+/C$	2.5	5	11.78	11.12
$C_5/C^+/C^+$	0.07	18	11.69	11.16
$C_4^+/C_2/C^+$	1.7	6	12.44	11.73
$C_3^+/C_2^+/C_2$	3.2	5	12.83	11.94
$C_3/C_2^+/C_2^+$	0.6	8	12.73	12.02
$C_4^+/C_2^+/C$	1.4	6	12.82	12.25
$C_4/C_2^+/C^+$	0.3	10	13.11	12.66
$C_5^{++}/C/C$	0.01	35	16.80	15.55
$C_4^{++}/C_2/C$	Non observée	--	19.03	17.97
$C_3^{++}/C_3/C$	Non observée	--	19.65	18.12
$C_3^{++}/C_2/C_2$	0.002	73	21.17	19.39
$C_3/C_2/C^+/C^+$	1.9	6	18.07	16.97
$C_3^+/C_2/C^+/C$	5.3	5	18.55	17.41
$C_3/C_2^+/C^+/C$	2.6	5	18.44	17.48
$C_4^+/C^+/C/C$	1.2	7	18.53	17.71
$C_3^+/C_2^+/C/C$	2.1	6	18.92	17.93
$C_4/C^+/C^+/C$	0.2	12	18.82	18.12
$C_2^+/C_2/C_2^+/C^+$	0.9	7	19.96	18.75

Annexe du chapitre 5

$C_2^+/C_2^+/C_2/C$	0.9	7	20.33	19.27
$C_4^{++}/C/C/C$	Non observée	--	25.11	23.96
$C_3^{++}/C_2/C/C$	0.01	41	27.26	25.38
$C_3^+/C^+/C^+/C/C$	1.8	6	24.15	22.94
$C_3^+/C^+/C/C/C$	1.8	6	24.63	23.40
$C_2/C_2/C^+/C^+/C$	1.7	6	25.68	24.21
$C_2^+/C_2/C^+/C/C$	3.0	5	26.05	24.73
$C_2^+/C_2^+/C/C/C$	0.6	8	26.41	25.26
$C_3^{++}/C/C/C/C$	Non observée	--	33.34	32.45
$C_2/C^+/C^+/C/C/C$	2.7	5	31.75	29.48
$C_2^+/C^+/C/C/C/C$	1.7	6	32.13	31.81
$C^+/C^+/C/C/C/C/C$	1.3	6	37.84	36.18

Tableau A.15 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_7^{++} .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)	ENERGIE D'APPARITION B3LYP (EV)
C_8^{++}	14.4	6	0.00
C_7^+/C^+	6.8	5	3.05
C_5^+/C_3^+	26.2	4	4.45
C_6^+/C_2^+	0.8	7	4.88
C_4^+/C_4^+	2.1	8	5.10
C_7^{++}/C	0.1	12	5.88
C_6^{++}/C_2	Non observée	--	8.78
C_5^{++}/C_3	0.04	18	8.99
C_4^{++}/C_4	Non observée	--	11.97
C_5/C_3^{++}	Non observée	--	13.07
$C_6^+/C^+/C$	1.0	7	10.60
$C_4^+/C_3/C^+$	4.8	5	10.72
$C_3^+/C_3/C_2^+$	3.3	5	11.10
$C_4^+/C_3^+/C$	0.4	6	11.21
$C_3^+/C_3^+/C_2$	3.6	5	11.22

Annexe du chapitre 5

$C_4/C_3^+/C^+$	0.6	7	11.49
$C_5^+/C_2/C^+$	1.9	6	11.57
$C_5/C_2^+/C^+$	0.07	14	11.86
$C_5^+/C_2^+/C$	1.1	7	11.95
$C_6/C^+/C^+$	0.004	42	11.99
$C_4^+/C_2^+/C_2$	0.6	7	12.61
$C_4/C_2^+/C_2^+$	0.05	15	13.27
$C_6^{++}/C/C$	Non observée	--	14.87
$C_5^{++}/C_2/C$	0.01	26	16.59
$C_4^{++}/C_3/C$	Non observée	--	17.30
$C_4^{++}/C_2/C_2$	Non observée	--	18.82
$C_3^{++}/C_3/C_2$	0.01	36	19.44
$C_4/C_3^{++}/C$	0.002	54	20.20
$C_3/C_3/C^+/C^+$	0.9	7	16.34
$C_3^+/C_3/C^+/C$	4.3	5	16.82
$C_3^+/C_3^+/C/C$	1.1	7	17.31
$C_5/C^+/C^+/C$	0.05	16	17.57
$C_5^+/C^+/C/C$	0.7	7	17.66
$C_3/C_2/C_2^+/C^+$	1.2	7	18.23
$C_4^+/C_2/C^+/C$	1.2	7	18.32
$C_3^+/C_2/C_2^+/C^+$	1.7	6	18.34
$C_3/C_2^+/C_2^+/C$	0.5	8	18.61
$C_4/C_2/C^+/C^+$	0.1	12	18.62
$C_4^+/C_2^+/C/C$	0.5	8	18.70
$C_3^+/C_2^+/C_2/C$	2.2	6	18.71
$C_4/C_2^+/C^+/C$	0.2	11	18.99
$C_2^+/C_2^+/C_2/C_2$	0.2	11	20.12
$C_5^{++}/C/C/C$	0.001	112	22.68
$C_4^{++}/C_2/C/C$	Non observée	--	24.91
$C_3^{++}/C_3/C/C$	0.002	62	25.53
$C_3^{++}/C_2/C_2/C$	0.001	97	27.05
$C_3/C_2/C^+/C^+/C$	1.6	6	23.95
$C_3/C_2^+/C^+/C/C$	1.3	6	24.32
$C_4^+/C^+/C/C/C$	0.4	8	24.41
$C_3^+/C_2/C^+/C/C$	2.5	6	24.43
$C_4/C^+/C^+/C/C$	0.08	15	24.70
$C_3^+/C_2^+/C/C/C$	0.8	7	24.80

Annexe du chapitre 5

$C_2/C_2/C_2/C^+/C^+$	0.2	10	25.48
$C_2^+/C_2/C_2/C^+/C$	1.0	7	25.84
$C_2^+/C_2^+/C_2/C/C$	0.5	8	26.21
$C_4^{++}/C/C/C/C$	Non observée	--	30.99
$C_3^{++}/C_2/C/C/C$	Non observée	--	33.14
$C_3/C^+/C^+/C/C/C$	0.8	7	30.03
$C_3^+/C^+/C/C/C/C$	0.7	7	30.51
$C_2/C_2/C^+/C^+/C/C$	1.2	7	31.56
$C_2^+/C_2/C^+/C/C/C$	1.5	6	31.93
$C_2^+/C_2^+/C/C/C/C$	0.2	10	32.29
$C_3^{++}/C/C/C/C/C$	Non observée	--	39.22
$C_2/C^+/C^+/C/C/C/C$	1.3	6	37.63
$C_2^+/C^+/C/C/C/C/C$	0.6	8	38.01
$C^+/C^+/C/C/C/C/C/C$	0.4	8	43.72

Tableau A.16 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_8^{++} .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_9^{++}	17.3	5
C_8^{++}/C	0.3	12
C_8^+/C^+	3.2	6
C_7^{++}/C_2	0.06	22
C_7^+/C_2^+	0.9	9
C_6^{++}/C_3	Non observée	--
C_6^+/C_3^+	20.0	5
C_6/C_3^{++}	Non observée	--
C_5^{++}/C_4	0.01	48
C_5^+/C_4^+	6.6	6
C_5/C_4^{++}	Non observée	--
$C_7^{++}/C/C$	0.01	49
$C_7^+/C^+/C$	0.7	9
$C_7/C^+/C^+$	0.003	74
$C_6^{++}/C_2/C$	Non observée	--

Annexe du chapitre 5

$C_6^+/C_2^+/C$	0.3	13
$C_6^+/C_2/C^+$	0.6	10
$C_6/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3/C$	0.01	44
$C_5^+/C_3^+/C$	2.8	6
$C_5^+/C_3/C^+$	4.6	6
$C_5/C_3^{++}/C$	Non observée	--
$C_5/C_3^+/C^+$	0.2	14
$C_5^{++}/C_2/C_2$	Non observée	--
$C_5^+/C_2^+/C_2$	0.7	9
$C_5/C_2^+/C_2^+$	0.01	43
$C_4^{++}/C_4/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_4^+/C$	0.4	11
$C_4^+/C_4/C^+$	0.2	14
$C_4^{++}/C_3/C_2$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^+/C_2$	2.1	7
$C_4^+/C_3/C_2^+$	1.8	7
$C_4/C_3^{++}/C_2$	Non observée	--
$C_4/C_3^+/C_2^+$	0.2	14
$C_3^{++}/C_3/C_3$	0.01	48
$C_3^+/C_3^+/C_3$	6.9	6
$C_6^{++}/C/C/C$	Non observée	--
$C_6^+/C^+/C/C$	0.2	16
$C_6/C^+/C^+/C$	0.003	74
$C_5^{++}/C_2/C/C$	0.01	56
$C_5^+/C_2^+/C/C$	0.3	12
$C_5^+/C_2/C^+/C$	1.0	8
$C_5/C_2^+/C^+/C$	0.05	21
$C_5/C_2/C^+/C^+$	0.02	32
$C_4^{++}/C_3/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^+/C/C$	0.7	9
$C_4^+/C_3/C^+/C$	1.9	7
$C_4/C_3^{++}/C/C$	Non observée	--

Annexe du chapitre 5

$C_4/C_3^+/C^+/C$	0.3	12
$C_4/C_3/C^+/C^+$	0.1	19
$C_4^{++}/C_2/C_2/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2/C$	0.5	10
$C_4^+/C_2/C_2/C^+$	0.3	12
$C_4/C_2^+/C_2^+/C$	0.04	28
$C_4/C_2^+/C_2/C^+$	0.09	18
$C_3^{++}/C_3/C_2/C$	0.003	74
$C_3^+/C_3^+/C_2/C$	1.8	7
$C_3^+/C_3/C_2^+/C$	1.7	7
$C_3^+/C_3/C_2/C^+$	3.6	6
$C_3/C_3/C_2^+/C^+$	0.6	10
$C_3^{++}/C_2/C_2/C_2$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C_2/C_2$	0.6	10
$C_3/C_2^+/C_2^+/C_2$	0.2	15
$C_5^{++}/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_5^+/C^+/C/C/C$	0.2	14
$C_3/C^+/C^+/C/C$	0.04	24
$C_4^{++}/C_2/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C/C/C$	0.2	14
$C_4^+/C_2/C^+/C/C$	0.6	10
$C_4/C_2^+/C^+/C/C$	0.08	20
$C_4/C_2/C_2^+/C_2^+/C$	0.1	15
$C_3^{++}/C_3/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C/C/C$	0.4	11
$C_3^+/C_3/C^+/C/C$	1.8	7
$C_3/C_3/C^+/C^+/C$	0.7	9
$C_3^{++}/C_2/C_2/C/C$	0.001	104
$C_3^+/C_2^+/C_2/C/C$	1.1	8
$C_3^+/C_2/C_2/C^+/C$	1.5	7
$C_3/C_2^+/C_2^+/C/C$	0.2	13
$C_3/C_2^+/C_2/C^+/C$	1.1	8

Annexe du chapitre 5

$C_3/C_2/C_2/C^+/C^+$	0.4	11
$C_2^+/C_2^+/C_2/C_2/C$	0.2	14
$C_2^+/C_2/C_2/C_2/C^+$	0.1	18
$C_4^{++}/C/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C/C/C/C$	0.1	16
$C_4/C^+/C^+/C/C/C$	0.04	27
$C_3^{++}/C_2/C/C/C/C$	0.003	74
$C_3^+/C_2^+/C/C/C/C$	0.3	12
$C_3^+/C_2/C^+/C/C/C$	1.2	8
$C_3/C_2^+/C^+/C/C/C$	0.6	10
$C_3/C_2/C^+/C^+/C/C$	1.1	8
$C_2^+/C_2^+/C_2/C/C/C$	0.2	14
$C_2^+/C_2/C_2/C^+/C/C$	0.7	9
$C_2/C_2/C_2/C^+/C^+/C$	0.4	11
$C_3^{++}/C/C/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C^+/C/C/C/C/C$	0.3	12
$C_3/C^+/C^+/C/C/C/C$	0.4	11
$C_2^+/C_2^+/C/C/C/C/C$	0.07	23
$C_2^+/C_2/C^+/C/C/C/C$	0.7	9
$C_2/C_2/C^+/C^+/C/C/C$	0.7	10
$C_2^+/C^+/C/C/C/C/C/C$	0.2	15
$C_2/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	0.5	10
$C^+/C^+/C/C/C/C/C/C/C$	0.1	16

Tableau A.17 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_9^{++} .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_{10}^{++}	18.4	6
C_9^{++}/C	0.2	19
C_9^+/C^+	1.1	10
C_8^{++}/C_2	0.1	23

Annexe du chapitre 5

C_8^+/C_2^+	0.2	17
C_7^{++}/C_3	0.2	18
C_7^+/C_3^+	20.4	6
C_7/C_3^{++}	Non observée	--
C_6^{++}/C_4	Non observée	--
C_6^+/C_4^+	1.7	9
C_6/C_4^{++}	Non observée	--
C_5^{++}/C_5	Non observée	--
C_5^+/C_5^+	8.0	6
$C_8^{++}/C/C$	0.02	53
$C_8^+/C^+/C$	0.1	21
$C_8/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_7^{++}/C_2/C$	0.02	45
$C_7^+/C_2^+/C$	0.2	18
$C_7^+/C_2/C^+$	0.5	13
$C_7/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_3/C$	Non observée	--
$C_6^+/C_3^+/C$	1.1	10
$C_6^+/C_3/C^+$	1.9	9
$C_6/C_3^{++}/C$	Non observée	--
$C_6/C_3^+/C^+$	0.01	72
$C_6^{++}/C_2/C_2$	Non observée	--
$C_6^+/C_2^+/C_2$	0.1	21
$C_6/C_2^+/C_2^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_4/C$	Non observée	--
$C_5^+/C_4^+/C$	0.9	11
$C_5^+/C_4/C^+$	0.2	17
$C_5/C_4^{++}/C$	Non observée	--
$C_5/C_4^+/C^+$	0.1	20
$C_5^{++}/C_3/C_2$	0.01	49
$C_5^+/C_3^+/C_2$	2.9	8
$C_5^+/C_3/C_2^+$	1.5	9

Annexe du chapitre 5

$C_3/C_3^{++}/C_2$	Non observée	--
$C_3/C_3^+/C_2^+$	0.08	27
$C_4^{++}/C_4/C_2$	Non observée	--
$C_4^+/C_4^+/C_2$	0.3	16
$C_4^+/C_4/C_2^+$	0.08	28
$C_4^{++}/C_3/C_3$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^+/C_3$	7.5	6
$C_4/C_3^{++}/C_3$	Non observée	--
$C_4/C_3^+/C_3^+$	0.4	14
$C_7^{++}/C/C/C$	0.002	104
$C_7^+/C^+/C/C$	0.1	23
$C_7/C^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_2/C/C$	Non observée	--
$C_6^+/C_2^+/C/C$	0.05	33
$C_6^+/C_2/C^+/C$	0.2	20
$C_6/C_2^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_6/C_2/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3/C/C$	0.002	104
$C_5^+/C_3^+/C/C$	0.6	12
$C_5^+/C_3/C^+/C$	1.4	9
$C_5/C_3^{++}/C/C$	Non observée	--
$C_5/C_3^+/C^+/C$	0.09	22
$C_5/C_3/C^+/C^+$	0.03	43
$C_5^{++}/C_2/C_2/C$	Non observée	--
$C_5^+/C_2^+/C_2/C$	0.4	13
$C_5^+/C_2/C_2/C^+$	0.3	15
$C_5/C_2^+/C_2^+/C$	0.003	145
$C_5/C_2^+/C_2/C^+$	0.03	34
$C_4^{++}/C_4/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_4^+/C/C$	0.1	20
$C_4^+/C_4/C^+/C$	0.1	24
$C_4/C_4/C^+/C^+$	0.005	75

Annexe du chapitre 5

$C_4^{++}/C_3/C_2/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^+/C_2/C$	1.0	10
$C_4^+/C_3/C_2^+/C$	0.8	11
$C_4^+/C_3/C_2/C^+$	1.1	10
$C_4/C_3^{++}/C_2/C$	Non observée	--
$C_4/C_3^+/C_2^+/C$	0.1	22
$C_4/C_3^+/C_2/C^+$	0.3	15
$C_4/C_3/C_2^+/C^+$	0.07	29
$C_4^{++}/C_2/C_2/C_2$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2/C_2$	0.09	27
$C_4/C_2^+/C_2^+/C_2$	0.03	40
$C_3^{++}/C_3/C_3/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C_3/C$	2.1	8
$C_3^+/C_3/C_3/C^+$	2.4	8
$C_3^{++}/C_3/C_2/C_2$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C_2/C_2$	0.9	11
$C_3^+/C_3/C_2^+/C_2$	1.3	9
$C_3/C_3/C_2^+/C_2^+$	0.08	26
$C_6^{++}/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_6^+/C^+/C/C/C$	0.05	30
$C_6/C^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2/C/C/C$	Non observée	--
$C_5^+/C_2^+/C/C/C$	0.09	28
$C_5^+/C_2/C^+/C/C$	0.4	14
$C_5/C_2^+/C^+/C/C$	0.02	40
$C_5/C_2/C^+/C^+/C$	0.02	58
$C_4^{++}/C_3/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^+/C/C/C$	0.3	14
$C_4^+/C_3/C^+/C/C$	0.6	12
$C_4/C_3^{++}/C/C/C$	Non observée	--
$C_4/C_3^+/C^+/C/C$	0.1	21
$C_4/C_3/C^+/C^+/C$	0.1	22

Annexe du chapitre 5

$C_4^{++}/C_2/C_2/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2/C/C$	0.2	16
$C_4^+/C_2/C_2/C^+/C$	0.3	15
$C_4/C_2^+/C_2^+/C/C$	0.03	33
$C_4/C_2^+/C_2/C^+/C$	0.1	21
$C_4/C_2/C_2/C^+/C^+$	0.03	48
$C_3^{++}/C_3/C_2/C/C$	0.002	104
$C_3^+/C_3^+/C_2/C/C$	0.9	11
$C_3^+/C_3/C_2^+/C/C$	0.7	11
$C_3^+/C_3/C_2/C^+/C$	2.3	8
$C_3/C_3/C_2^+/C^+/C$	0.4	13
$C_3/C_3/C_2/C^+/C^+$	0.4	13
$C_3^{++}/C_2/C_2/C_2/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C_2/C_2/C$	0.6	12
$C_3^+/C_2/C_2/C_2/C^+$	0.3	15
$C_3/C_2^+/C_2^+/C_2/C$	0.2	17
$C_3/C_2^+/C_2/C_2/C^+$	0.3	15
$C_2^+/C_2^+/C_2/C_2/C_2$	0.03	44
$C_5^{++}/C/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_5^+/C^+/C/C/C/C$	0.05	33
$C_5/C^+/C^+/C/C/C$	0.002	398
$C_4^{++}/C_2/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C/C/C/C$	0.08	24
$C_4^+/C_2/C^+/C/C/C$	0.2	17
$C_4/C_2^+/C^+/C/C/C$	0.03	39
$C_4/C_2/C^+/C^+/C/C$	0.09	25
$C_3^{++}/C_3/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C/C/C/C$	0.1	21
$C_3^+/C_3/C^+/C/C/C$	0.7	12
$C_3/C_3/C^+/C^+/C/C$	0.4	13
$C_3^{++}/C_2/C_2/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C_2/C/C/C$	0.6	13

Annexe du chapitre 5

$C_3^+/C_2/C_2/C^+/C/C$	1.0	10
$C_3/C_2^+/C_2^+/C/C/C$	0.1	28
$C_3/C_2^+/C_2/C^+/C/C$	0.8	11
$C_3/C_2/C_2/C^+/C^+/C$	0.6	12
$C_2^+/C_2^+/C_2/C_2/C/C$	0.2	18
$C_2^+/C_2/C_2/C_2/C^+/C$	0.2	17
$C_2/C_2/C_2/C_2/C^+/C^+$	0.04	36
$C_4^{++}/C/C/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C/C/C/C/C$	0.03	44
$C_4/C^+/C^+/C/C/C/C$	0.02	45
$C_3^{++}/C_2/C/C/C/C/C$	0.002	104
$C_3^+/C_2^+/C/C/C/C/C$	0.1	23
$C_3^+/C_2/C^+/C/C/C/C$	0.5	14
$C_3/C_2^+/C^+/C/C/C/C$	0.4	13
$C_3/C_2/C^+/C^+/C/C/C$	0.6	11
$C_2^+/C_2^+/C_2/C/C/C/C$	0.2	18
$C_2^+/C_2/C_2/C^+/C/C/C$	0.6	12
$C_2/C_2/C_2/C^+/C^+/C/C$	0.3	15
$C_3^{++}/C/C/C/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C^+/C/C/C/C/C/C$	0.1	23
$C_3/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	0.1	21
$C_2^+/C_2^+/C/C/C/C/C/C$	0.04	35
$C_2^+/C_2/C^+/C/C/C/C/C$	0.4	13
$C_2/C_2/C^+/C^+/C/C/C/C$	0.4	13
$C_2^+/C^+/C/C/C/C/C/C/C$	0.04	42
$C_2/C^+/C^+/C/C/C/C/C/C$	0.2	18
$C^+/C^+/C/C/C/C/C/C/C/C$	0.06	33

Tableau A.18 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système

C_{10}^{++} .

A.4 Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats triplement chargés C_n^{3+} (n=5-10)

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_4^+/C^{++}	0.1	18
C_4^{++}/C^+	1.7	11
C_3^{++}/C_2^+	0.5	12
$C_3^+/C^+/C^+$	16.7	6
$C_3^{++}/C^+/C$	0.3	16
$C_3^+/C^{++}/C/$	0.1	20
$C_3/C^{++}/C^+$	0.1	28
$C_2^+/C_2^+/C^+$	7.1	7
$C_2^+/C_2/C^{++}$	0.1	21
$C_2^+/C^+/C^+/C$	23.9	6
$C_2^+/C^{++}/C/C$	0.2	17
$C_2/C^+/C^+/C^+$	7.9	7
$C_2/C^{++}/C^+/C$	0.3	15
$C^+/C^+/C^+/C/C$	40.1	6
$C^{++}/C^+/C/C/C$	0.9	14

Tableau A.19 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_5^{3+}

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_6^{3+}	0.2	23
C_5^{++}/C^+	4.4	9
C_5^+/C^{++}	0.01	104
C_4^{++}/C_2^+	0.2	21
C_3^{++}/C_3^+	0.5	20
$C_4^{++}/C^+/C$	0.08	30
$C_4^+/C^{++}/C$	0.01	104
$C_4^+/C^+/C^+$	9.2	7
$C_4/C^{++}/C^+$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_2^+/C$	0.1	35
$C_3^{++}/C_2/C^+$	0.2	23
$C_3^+/C_2/C^{++}$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C^+$	9.3	8
$C_3/C_2^+/C^{++}$	Non observée	--
$C_2^+/C_2^+/C_2^+$	0.8	17
$C_3^{++}/C^+/C/C$	0.1	36
$C_3^+/C^+/C^+/C$	10.1	7
$C_3^+/C^{++}/C/C$	Non observée	--
$C_3/C^{++}/C^+/C$	0.01	104
$C_3/C^+/C^+/C^+$	3.5	10
$C_2^+/C_2^+/C^+/C$	7.0	8
$C_2^+/C_2/C^+/C^+$	6.6	9
$C_2^+/C_2/C^{++}/C$	Non observée	--
$C_2/C_2/C^{++}/C^+$	Non observée	--
$C_2^+/C^+/C^+/C/C$	15.8	7
$C_2^+/C^{++}/C/C/C$	0.02	54
$C_2/C^{++}/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_2/C^+/C^+/C^+/C$	10.2	7
$C^+/C^+/C^+/C/CC$	21.8	6
$C^{++}/C^+/C/C/C/C$	0.01	221

Tableau A.20 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_6^{3+} .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_6^{++}/C^+	2.4	13
C_5^{++}/C_2^+	0.2	19
C_4^{++}/C_3^+	Non observée	--
C_4^+/C_3^{++}	0.05	28
$C_5^{++}/C^+/C$	0.2	18
$C_5^+/C^+/C^+$	7.5	6
$C_4^{++}/C_2^+/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C^+$	3.4	7
$C_3^{++}/C_3^+/C$	0.09	23
$C_3^+/C_3^+/C^+$	7.6	8
$C_3^{++}/C_3^+/C^+$	0.05	31
$C_3^{++}/C_2^+/C_2$	0.03	43
$C_3^+/C_2^+/C_2^+$	1.8	8
$C_4^{++}/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C^+/C$	2.9	7
$C_4^+/C^+/C^+/C^+$	0.2	18
$C_3^{++}/C_2^+/C/C$	0.03	40
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C$	0.05	35
$C_3^+/C_2^+/C^+/C$	7.7	6
$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+$	6.0	6
$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+$	3.4	7
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C$	0.9	11
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+$	2.2	8
$C_3^{++}/C^+/C/C/C$	0.04	31
$C_3^+/C^+/C^+/C/C$	5.6	6
$C_3^+/C^+/C^+/C^+/C$	3.1	7
$C_2^+/C_2^+/C^+/C/C$	4.7	6
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C$	8.2	6
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C^+$	1.7	9
$C_2^+/C^+/C^+/C/C/C$	10.8	5
$C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	8.6	6
$C^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	11.1	5

Tableau A.21 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_7^{3+} .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_7^{++}/C^+	5.1	5
C_6^{++}/C_2^+	Non observée	--
C_5^{++}/C_3^+	0.6	9
C_5^+/C_3^{++}	0.05	24
C_4^{++}/C_4^+	Non observée	--
$C_6^{++}/C^+/C$	Non observée	--
$C_6^+/C^+/C^+$	4.6	5
$C_5^{++}/C_2^+/C$	0.03	31
$C_5^{++}/C_2^+/C^+$	0.03	28
$C_5^+/C_2^+/C^+$	2.8	6
$C_4^{++}/C_3^+/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^+/C^+$	6.9	4
$C_4^+/C_3^{++}/C$	0.01	48
$C_4^+/C_3^{++}/C^+$	0.002	103
$C_4^{++}/C_2^+/C_2$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2^+$	0.5	9
$C_3^{++}/C_3^+/C_2$	0.04	28
$C_3^{++}/C_3^+/C_2^+$	0.01	57
$C_3^+/C_3^+/C_2^+$	2.0	6
$C_5^{++}/C^+/C/C$	0.02	38
$C_5^+/C^+/C^+/C$	2.0	6
$C_5^+/C^+/C^+/C^+$	0.05	23
$C_4^{++}/C_2^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C^+/C$	2.1	6
$C_4^+/C_2^+/C^+/C^+$	1.4	7
$C_4^+/C_2^+/C^+/C^+$	0.2	13
$C_3^{++}/C_3^+/C/C$	0.02	50

Annexe du chapitre 5

$C_3^{++}/C_3/C^+/C$	0.03	27
$C_3^+/C_3^+/C^+/C$	3.6	5
$C_3/C_3^+/C^+/C^+$	5.4	5
$C_3^{++}/C_2^+/C_2/C$	0.02	30
$C_3^{++}/C_2/C_2/C^+$	0.003	111
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C$	1.7	6
$C_3^+/C_2^+/C_2/C^+$	4.4	5
$C_3/C_2^+/C_2^+/C^+$	1.3	7
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2$	0.3	12
$C_4^{++}/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C^+/C/C$	1.3	7
$C_4/C^+/C^+/C^+/C$	0.2	14
$C_3^{++}/C_2^+/C/C/C$	0.02	31
$C_3^{++}/C_2/C^+/C/C$	0.02	46
$C_3^+/C_2^+/C^+/C/C$	4.6	5
$C_3^+/C_2/C^+/C^+/C$	5.5	5
$C_3/C_2^+/C^+/C^+/C$	3.4	5
$C_3/C_2/C^+/C^+/C^+$	1.4	7
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C/C$	0.6	8
$C_2^+/C_2^+/C_2/C^+/C$	2.7	6
$C_2^+/C_2/C_2/C^+/C^+$	1.4	7
$C_3^{++}/C^+/C/C/C/C$	0.01	38
$C_3^+/C^+/C^+/C/C/C$	3.3	5
$C_3/C^+/C^+/C^+/C/C$	2.2	6
$C_2^+/C_2^+/C^+/C/C/C$	2.7	6
$C_2^+/C_2/C^+/C^+/C/C$	6.9	5
$C_2/C_2/C^+/C^+/C^+/C$	2.3	6
$C_2^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	5.6	5
$C_2/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	6.1	5
$C^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	4.9	5

Tableau A.22 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_8^{3+} .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_9^{+++}	0.2	17
C_8^{++}/C^+	4.6	8
C_7^{++}/C_2^+	0.2	21
C_6^{++}/C_3^+	Non observée	--
C_6^+/C_3^{++}	0.04	35
C_5^{++}/C_4^+	0.2	23
C_5^+/C_4^{++}	Non observée	--
$C_7^+/C^+/C^+$	1.8	10
$C_7^{++}/C^+/C$	0.1	28
$C_6^{++}/C_2^+/C$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_2/C^+$	Non observée	--
$C_6^+/C_2^+/C^+$	1.1	12
$C_5^{++}/C_3^+/C$	0.05	34
$C_5^{++}/C_3/C^+$	0.03	46
$C_5^+/C_3^{++}/C$	0.01	101
$C_5^+/C_3^+/C^+$	9.8	7
$C_5/C_3^{++}/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2^+/C_2$	0.004	168
$C_5^+/C_2^+/C_2^+$	0.3	21
$C_4^{++}/C_4^+/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_4/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_4^+/C^+$	1.2	12
$C_4^{++}/C_3^+/C_2$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3/C_2^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C_2$	0.02	48
$C_4^+/C_3^+/C_2^+$	1.6	10
$C_4/C_3^{++}/C_2^+$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C_3$	0.05	30
$C_3^+/C_3^+/C_3^+$	1.3	11

Annexe du chapitre 5

$C_6^{++}/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_6^+/C^+/C^+/C$	0.7	14
$C_6/C^+/C^+/C^+$	0.01	74
$C_5^{++}/C_2^+/C/C$	0.02	54
$C_5^{++}/C_2/C^+/C$	0.01	101
$C_5^+/C_2^+/C^+/C$	1.5	10
$C_5/C_2/C^+/C^+$	1.1	12
$C_5/C_2^+/C^+/C^+$	0.02	64
$C_4^{++}/C_3^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C/C$	0.004	168
$C_4^+/C_3^+/C^+/C$	2.8	9
$C_4^+/C_3/C^+/C^+$	2.4	9
$C_4/C_3^{++}/C^+/C$	Non observée	--
$C_4/C_3^+/C^+/C^+$	0.4	16
$C_4^{++}/C_2^+/C_2/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2/C_2/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2^+/C$	0.4	18
$C_4^+/C_2/C_2^+/C^+$	1.1	11
$C_4/C_2^+/C_2^+/C^+$	0.07	35
$C_3^{++}/C_3^+/C_2/C$	0.04	40
$C_3^{++}/C_3/C_2^+/C$	0.01	74
$C_3^{++}/C_3/C_2/C^+$	0.004	104
$C_3^+/C_3^+/C_2^+/C$	1.4	11
$C_3^+/C_3^+/C_2/C^+$	3.1	8
$C_3^+/C_3/C_2^+/C^+$	3.9	8
$C_3^{++}/C_2^+/C_2/C_2$	0.004	104
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C_2$	0.8	12
$C_3/C_2^+/C_2^+/C_2^+$	0.2	22
$C_5^{++}/C^+/C/C/C$	0.01	77
$C_5^+/C^+/C^+/C/C$	0.7	13
$C_5/C^+/C^+/C^+/C$	0.04	38

Annexe du chapitre 5

$C_4^{++}/C_2^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C^+/C/C$	1.1	12
$C_4^+/C_2/C^+/C^+/C$	1.3	11
$C_4/C_2^+/C^+/C^+/C$	0.2	22
$C_4/C_2/C^+/C^+/C^+$	0.09	26
$C_3^{++}/C_3^+/C/C/C$	0.02	54
$C_3^{++}/C_3/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C^+/C/C$	1.8	10
$C_3^+/C_3/C^+/C^+/C$	3.9	8
$C_3/C_3/C^+/C^+/C^+$	0.6	14
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C/C$	0.01	62
$C_3^{++}/C_2/C_2/C^+/C$	0.03	39
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C/C$	1.1	11
$C_3^+/C_2/C_2/C^+/C^+$	1.4	11
$C_3^+/C_2^+/C_2/C^+/C$	4.6	8
$C_3/C_2^+/C_2^+/C^+/C$	1.3	11
$C_3/C_2^+/C_2/C^+/C^+$	1.4	11
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C$	0.4	17
$C_2^+/C_2^+/C_2/C_2^+/C^+$	0.4	17
$C_4^{++}/C^+/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C^+/C/C/C$	0.6	14
$C_4/C^+/C^+/C^+/C/C$	0.1	24
$C_3^{++}/C_2^+/C/C/C/C$	0.01	62
$C_3^{++}/C_2/C^+/C/C/C$	0.004	168
$C_3^+/C_2^+/C^+/C/C/C$	2.5	9
$C_3^+/C_2/C^+/C^+/C/C$	4.2	8
$C_3/C_2^+/C^+/C^+/C/C$	2.5	9
$C_3/C_2/C/C^+/C^+/C^+$	2.0	10
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C/C/C$	0.2	23
$C_2^+/C_2^+/C_2/C^+/C/C$	2.2	9
$C_2^+/C_2/C_2/C^+/C^+/C$	2.3	9

Annexe du chapitre 5

$C_2/C_2/C_2/C^+/C^+/C^+$	0.2	21
$C_3^{++}/C^+/C/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	1.7	10
$C_3/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	1.5	11
$C_2^+/C_2^+/C^+/C/C/C/C$	1.3	11
$C_2^+/C_2/C^+/C^+/C/C/C$	4.8	8
$C_2/C_2/C^+/C^+/C^+/C/C$	2.3	9
$C_2^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	2.7	9
$C_2/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	3.7	8
$C^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C/C$	2.1	10

Tableau A.23 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_9^{3+} .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_{10}^{+++}	1.5	16
C_9^{+++}/C	0.01	627
C_9^{++}/C^+	4.6	9
C_8^{++}/C_2^+	0.1	41
C_7^{++}/C_3^+	1.0	14
C_7^+/C_3^{++}	0.002	557
C_6^{++}/C_4^+	Non observée	--
C_6^+/C_4^{++}	Non observée	--
C_5^{++}/C_5^+	0.1	39
$C_8^{++}/C^+/C$	0.07	42
$C_8^+/C^+/C^+$	0.7	16
$C_7^{++}/C_2^+/C$	0.01	170
$C_7^{++}/C_2/C^+$	0.04	45
$C_7^+/C_2^+/C^+$	0.6	17
$C_6^{++}/C_3^+/C$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_3/C^+$	Non observée	--

Annexe du chapitre 5

$C_6^+/C_3^{++}/C$	Non observée	--
$C_6^+/C_3^+/C^+$	6.8	8
$C_6/C_3^{++}/C^+$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_2^+/C_2$	Non observée	--
$C_6^+/C_2^+/C_2^+$	0.07	54
$C_5^{++}/C_4^+/C$	0.02	73
$C_5^{++}/C_4/C^+$	Non observée	--
$C_5^+/C_4^{++}/C$	Non observée	--
$C_5^+/C_4^+/C^+$	3.2	10
$C_5/C_4^{++}/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3^+/C_2$	0.03	72
$C_5^{++}/C_3/C_2^+$	0.02	73
$C_5^+/C_3^{++}/C_2$	0.02	73
$C_5^+/C_3^+/C_2^+$	1.9	12
$C_5/C_3^{++}/C_2^+$	0.01	104
$C_4^{++}/C_4^+/C_2$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_4/C_2^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_4^+/C_2^+$	0.3	26
$C_4^{++}/C_3^+/C_3$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C_3$	0.04	45
$C_4^+/C_3^+/C_3^+$	2.1	11
$C_4/C_3^{++}/C_3^+$	0.01	104
$C_7^{++}/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_7^+/C^+/C^+/C$	0.4	19
$C_7/C^+/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_2^+/C/C$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_2/C^+/C$	Non observée	--
$C_6^+/C_2^+/C^+/C$	0.4	19
$C_6^+/C_2/C^+/C^+$	0.4	18
$C_6/C_2^+/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3^+/C/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3/C^+/C$	Non observée	--

Annexe du chapitre 5

$C_5^+/C_3^{++}/C/C$	0.01	104
$C_5^+/C_3^+/C^+/C$	1.9	12
$C_5^+/C_3/C^+/C^+$	2.0	11
$C_5/C_3^{++}/C^+/C$	Non observée	--
$C_5/C_3^+/C^+/C^+$	0.1	35
$C_5^{++}/C_2^+/C_2/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2/C_2/C^+$	Non observée	--
$C_5^+/C_2^+/C_2^+/C$	0.3	21
$C_5^+/C_2^+/C_2/C^+$	0.7	17
$C_5/C_2^+/C_2^+/C^+$	0.03	49
$C_4^{++}/C_4^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_4/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_4^+/C^+/C$	0.5	19
$C_4^+/C_4/C^+/C^+$	0.1	35
$C_4^{++}/C_3^+/C_2/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3/C_2^+/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3/C_2/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C_2/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^+/C_2^+/C$	1.0	15
$C_4^+/C_3^+/C_2/C^+$	2.0	11
$C_4^+/C_3/C_2^+/C^+$	1.7	12
$C_4/C_3^{++}/C_2^+/C$	Non observée	--
$C_4/C_3^{++}/C_2/C^+$	Non observée	--
$C_4/C_3^+/C_2^+/C^+$	0.2	28
$C_4^{++}/C_2^+/C_2/C_2$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2^+/C_2$	0.2	30
$C_4/C_2^+/C_2^+/C_2^+$	0.001	783
$C_3^{++}/C_3^+/C_3/C$	0.02	62
$C_3^{++}/C_3/C_3/C^+$	0.01	104
$C_3^+/C_3^+/C_3^+/C$	0.8	14
$C_3^+/C_3^+/C_3/C^+$	3.8	10
$C_3^{++}/C_3^+/C_2/C_2$	0.01	146

Annexe du chapitre 5

$C_3^{++}/C_3/C_2^+/C_2$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C_2^+/C_2$	1.2	14
$C_3^+/C_3/C_2^+/C_2^+$	0.6	18
$C_6^{++}/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_6^+/C^+/C^+/C/C$	0.2	26
$C_6/C^+/C^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2/C^+/C/C$	0.01	104
$C_5^+/C_2^+/C^+/C/C$	0.6	17
$C_5^+/C_2/C^+/C^+/C$	0.7	16
$C_5/C_2^+/C^+/C^+/C$	0.02	81
$C_5/C_2/C^+/C^+/C^+$	0.01	93
$C_4^{++}/C_3^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C/C/C$	0.01	104
$C_4^+/C_3^+/C^+/C/C$	1.2	13
$C_4^+/C_3/C^+/C^+/C$	1.2	14
$C_4/C_3^{++}/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4/C_3^+/C^+/C^+/C$	0.3	23
$C_4/C_3/C^+/C^+/C^+$	0.08	40
$C_4^{++}/C_2^+/C_2/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2/C_2/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2^+/C/C$	0.3	22
$C_4^+/C_2^+/C_2/C^+/C$	1.0	14
$C_4^+/C_2/C_2/C^+/C^+$	0.4	19
$C_4/C_2^+/C_2^+/C^+/C$	0.09	36
$C_4/C_2^+/C_2/C^+/C^+$	0.2	25
$C_3^{++}/C_3^+/C_2/C/C$	0.01	104
$C_3^{++}/C_3/C_2^+/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3/C_2/C^+/C$	0.02	73
$C_3^+/C_3^+/C_2^+/C/C$	0.8	16
$C_3^+/C_3^+/C_2/C^+/C$	2.5	11

Annexe du chapitre 5

$C_3^+/C_3/C_2^+/C^+/C$	3.0	10
$C_3^+/C_3/C_2/C^+/C^+$	2.6	10
$C_3/C_3/C_2^+/C^+/C^+$	0.5	20
$C_3^{++}/C_2^+/C_2/C_2/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_2/C_2/C_2/C^+$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C_2/C$	0.9	16
$C_3^+/C_2^+/C_2/C_2/C^+$	1.4	12
$C_3/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C$	0.2	26
$C_3/C_2^+/C_2^+/C_2/C^+$	0.5	19
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2/C_2$	0.05	51
$C_5^{++}/C^+/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_5^+/C^+/C^+/C/C/C$	0.4	19
$C_5/C^+/C^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2^+/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C^+/C/C/C$	0.4	20
$C_4^+/C_2/C^+/C^+/C/C$	0.6	18
$C_4/C_2^+/C^+/C^+/C/C$	0.2	26
$C_4/C_2/C^+/C^+/C^+/C$	0.1	36
$C_3^{++}/C_3^+/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C^+/C/C/C$	1.0	14
$C_3^+/C_3/C^+/C^+/C/C$	1.8	12
$C_3/C_3/C^+/C^+/C^+/C$	0.4	21
$C_3^{++}/C_2^+/C_2/C/C/C$	0.01	104
$C_3^{++}/C_2/C_2/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C/C/C$	0.7	16
$C_3^+/C_2^+/C_2/C^+/C/C$	3.4	10
$C_3^+/C_2/C_2/C^+/C^+/C$	2.0	11
$C_3/C_2^+/C_2^+/C^+/C/C$	1.1	13
$C_3/C_2^+/C_2/C^+/C^+/C$	2.1	11
$C_3/C_2/C_2/C^+/C^+/C^+$	0.6	17

Annexe du chapitre 5

$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C/C$	0.4	18
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C$	0.7	17
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+$	0.3	22
$C_4^{++}/C^+/C/C/C/C/C$	Non observée	- -
$C_4^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	0.3	20
$C_4/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	0.09	33
$C_3^{++}/C_2^+/C/C/C/C/C$	0.01	104
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C/C/C/C$	Non observée	- -
$C_3^+/C_2^+/C^+/C/C/C/C$	1.1	15
$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C/C$	2.6	11
$C_3/C_2^+/C^+/C^+/C/C/C$	1.4	13
$C_3/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	1.6	12
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C/C/C/C$	0.3	22
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C/C/C$	1.7	12
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C$	2.2	12
$C_2/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C$	0.5	20
$C_3^{++}/C^+/C/C/C/C/C/C$	0.001	783
$C_3^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	0.8	16
$C_3/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	0.8	15
$C_2^+/C_2^+/C^+/C/C/C/C/C$	0.8	16
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	3.3	10
$C_2/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	1.5	13
$C_2^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C/C$	1.4	14
$C_2/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	2.2	11
$C^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C/C/C$	1.1	15

Tableau A.24 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système

C_{10}^{3+} .

A.5 Tableaux des rapports de branchement des voies de fragmentation des agrégats quadruplement chargés C_n^{4+} (n=5-10)

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_4^{++}/C^{++}	Non observée	--
$C_3^{++}/C^+/C^+$	1.0	17
$C_3^{++}/C^{++}/C$	0.01	106
$C_3^+/C^{++}/C^+$	0.4	23
$C_3/C^{++}/C^{++}$	0.02	77
$C_2^+/C_2^+/C^{++}$	0.1	39
$C_2^+/C^+/C^+/C^+$	16.9	9
$C_2/C^{++}/C^+/C$	1.4	15
$C_2/C^{++}/C^{++}/C$	0.01	106
$C_2/C^{++}/C^+/C^+$	0.6	22
$C^+/C^+/C^+/C^+/C$	69.1	8
$C^{++}/C^+/C^+/C/C$	10.6	13
$C^{++}/C^{++}/C/C/C$	0.02	168

Tableau A.25 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_5^{4+}

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_5^{++}/C^{++}	Non observée	--
C_3^{++}/C_3^{++}	Non observée	--
$C_4^{++}/C^+/C^+$	0.6	35
$C_4^{++}/C^{++}/C$	Non observée	--
$C_4/C^{++}/C^{++}$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C^{++}$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_2^+/C^+$	0.5	27
$C_3^{++}/C_2/C^{++}$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C^{++}$	Non observée	--
$C_3^{++}/C^{++}/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C^{++}/C^+/C$	0.2	83
$C_3^+/C^{++}/C^+/C$	Non observée	--
$C_3^+/C^+/C^+/C^+$	7.6	13
$C_3/C^{++}/C^{++}/C$	Non observée	--
$C_3/C^{++}/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+$	6.8	14
$C_2^+/C_2^+/C^{++}/C$	0.04	76
$C_2^+/C_2/C^{++}/C^+$	0.02	105
$C_2/C_2/C^{++}/C^{++}$	Non observée	--
$C_2^+/C^{++}/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_2^+/C^+/C^+/C^+/C$	25.8	10
$C_2/C^{++}/C^{++}/C/C$	Non observée	--
$C_2/C^{++}/C^+/C^+/C$	0.08	115
$C_2/C^+/C^+/C^+/C^+$	5.3	15
$C^{++}/C^{++}/C/C/C/C$	Non observée	--
$C^{++}/C^+/C^+/C/C/C$	0.8	27
$C^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	52.5	9

Tableau A.26 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_6^{4+} .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_4^{++}/C_3^{++}	Non observée	--
$C_5^{++}/C^+/C^+$	0.9	17
$C_4^{++}/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^{++}/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C^+$	0.2	36
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+$	0.04	54
$C_4^{++}/C^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C^+/C^+$	3.2	11
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C^+$	0.04	73
$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+$	6.3	9
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+$	1.3	17
$C_3^{++}/C^+/C^+/C/C$	0.07	51
$C_3^+/C^+/C^+/C^+/C$	7.1	9
$C_3/C^+/C^+/C^+/C^+$	1.3	18
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C$	7.7	9
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C^+$	5.3	10
$C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	22.3	7
$C_2/C^+/C^+/C^+/C^+/C$	8.8	9
$C^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	35.6	7

Tableau A.27 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_7^{4+} .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_5^{++}/C_3^{++}	0.02	61
C_4^{++}/C_4^{++}	Non observée	--
$C_6^{++}/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2^+/C^+$	0.3	19
$C_4^{++}/C_3^{++}/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C^+$	0.1	30
$C_4^{++}/C_2^+/C_2^+$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^{++}/C_2$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C_2^+$	0.06	43
$C_5^{++}/C^+/C^+/C$	0.07	37
$C_5^+/C^+/C^+/C^+$	2.3	9
$C_4^{++}/C_2^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C^+/C^+$	2.2	9
$C_3^{++}/C_3^{++}/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C^+/C$	0.2	23
$C_3^{++}/C_3/C^+/C^+$	0.04	42
$C_3^+/C_3^+/C^+/C^+$	4.2	7
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C$	0.02	61
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C^+$	0.01	200
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C^+$	2.2	9
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+$	0.08	38
$C_4^{++}/C^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C^+/C^+/C$	1.5	10
$C_4/C^+/C^+/C^+/C^+$	0.09	34
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C/C$	0.05	44
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C^+/C$	0.05	42
$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+/C^+$	3.0	8
$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+/C$	6.3	7

Annexe du chapitre 5

$C_3/C_2^+/C^+/C^+$	2.1	9
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C$	1.5	11
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+$	2.2	9
$C_3^{++}/C^+/C^+/C/C/C$	0.01	111
$C_3^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	5.2	7
$C_3/C^+/C^+/C^+/C^+/C$	2.3	9
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C$	6.9	7
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C$	8.6	6
$C_2/C_2/C^+/C^+/C^+/C^+$	1.1	12
$C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	15.9	6
$C_2/C^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	10.5	6
$C^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	20.8	5

Tableau 5.28 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_8^{4+} .

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_6^{++}/C_3^{++}	Non observée	--
C_5^{++}/C_4^{++}	Non observée	--
$C_7^{++}/C^+/C^+$	1.1	19
$C_6^{++}/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3^{++}/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3^+/C^+$	0.5	24
$C_5^+/C_3^{++}/C^+$	0.08	56
$C_5^{++}/C_2^+/C_2^+$	0.05	55
$C_4^{++}/C_4^{++}/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_4^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^{++}/C_2$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^+/C_2^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C_2^+$	0.01	105
$C_3^{++}/C_3^{++}/C_3$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C_3^+$	0.1	38
$C_6^{++}/C^+/C^+/C$	Non observée	--

Annexe du chapitre 5

$C_6^+/C^+/C^+/C^+$	1.5	16
$C_5^{++}/C_2^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2/C^+/C^+$	0.01	169
$C_5^+/C_2^+/C^+/C^+$	1.7	16
$C_4^{++}/C_3^{++}/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C^+/C$	0.1	42
$C_4^+/C_3^+/C^+/C^+$	2.6	14
$C_4/C_3^{++}/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2^+/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2^+/C_2^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2^+/C^+$	0.5	26
$C_3^{++}/C_3^{++}/C_2/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C_2^+/C$	0.1	42
$C_3^{++}/C_3^+/C_2/C^+$	0.04	78
$C_3^{++}/C_3/C_2^+/C^+$	0.01	169
$C_3^+/C_3^+/C_2^+/C^+$	2.2	14
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C_2$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+$	0.1	56
$C_5^{++}/C^+/C^+/C/C$	0.01	105
$C_5^+/C^+/C^+/C^+/C$	0.8	22
$C_5/C^+/C^+/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2/C^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C^+/C^+/C$	1.8	16
$C_4^+/C_2/C^+/C^+/C^+$	0.9	20
$C_4/C_2^+/C^+/C^+/C^+$	0.07	83
$C_3^{++}/C_3^{++}/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3/C^+/C^+/C$	0.05	55
$C_3^+/C_3^+/C^+/C^+/C$	2.7	14

Annexe du chapitre 5

$C_3^+/C_3/C^+/C^+/C^+$	2.5	14
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C$	2.4	14
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+$	3.0	14
$C_3/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+$	1.2	19
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C$	1.1	44
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C$	0.4	30
$C_4^{++}/C^+/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	0.9	20
$C_4/C^+/C^+/C^+/C^+/C$	0.1	42
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C/C/C$	0.04	62
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C^+/C/C$	0.03	75
$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C$	5.0	12
$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C$	4.2	12
$C_3/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C$	2.7	14
$C_3/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C^+$	0.8	23
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C/C$	0.9	23
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C$	3.6	13
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C^+$	1.5	16
$C_3^{++}/C^+/C^+/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	3.1	14
$C_3/C^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	1.6	18
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C/C$	5.7	11
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	9.0	10
$C_2/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C$	2.1	16
$C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	11.1	10
$C_2^+/C^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	9.1	10
$C^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	11.8	10

Tableau A.29 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système C_9^{4+} .

Annexe du chapitre 5

VOIE	RAPPORT DE BRANCHEMENT (%)	ERREUR RELATIVE (%)
C_9^{+++}/C^+	0.2	56
C_7^{++}/C_3^{++}	0.02	105
C_6^{++}/C_4^{++}	Non observée	--
C_5^{++}/C_5^{++}	Non observée	--
$C_8^{++}/C^+/C^+$	1.0	21
$C_7^{++}/C_2^+/C^+$	0.01	399
$C_6^{++}/C_3^{++}/C$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_3^+/C^+$	Non observée	--
$C_6^+/C_3^{++}/C^+$	0.02	146
$C_6^{++}/C_2^+/C_2^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_4^{++}/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_4^+/C^+$	0.2	35
$C_5^+/C_4^{++}/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3^{++}/C_2$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3^+/C_2^+$	0.04	76
$C_5^+/C_3^{++}/C_2^+$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_4^{++}/C_2$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_4^+/C_2^+$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^{++}/C_3$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^+/C_3^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C_3^+$	Non observée	--
$C_4/C_3^{++}/C_3^{++}$	Non observée	--
$C_7^{++}/C^+/C^+/C$	0.03	164
$C_7^+/C^+/C^+/C^+$	0.5	32
$C_6^{++}/C_2^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_6^{++}/C_2^+/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_6^+/C_2^+/C^+/C^+$	0.4	34
$C_5^{++}/C_3^{++}/C/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_3^+/C^+/C$	Non observée	--

Annexe du chapitre 5

$C_5^{++}/C_3/C^+/C^+$	0.09	50
$C_5^+/C_3^{++}/C^+/C$	0.02	105
$C_5^+/C_3^+/C^+/C^+$	3.4	15
$C_5/C_3^{++}/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2^+/C_2^+/C$	0.003	784
$C_5^{++}/C_2^+/C_2^+/C^+$	0.003	784
$C_5^+/C_2^+/C_2^+/C^+$	0.2	66
$C_4^{++}/C_4^{++}/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_4^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_4/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_4^+/C^+/C^+$	0.7	25
$C_4^{++}/C_3^{++}/C_2/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^+/C_2^+/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^+/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C_2^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C_2^+/C^+$	0.003	784
$C_4^+/C_3^+/C_2^+/C^+$	1.7	19
$C_4/C_3^{++}/C_2^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2^+/C_2^+/C_2$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+$	0.03	171
$C_3^{++}/C_3^{++}/C_3/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C_3^+/C$	0.02	105
$C_3^{++}/C_3^+/C_3^+/C^+$	0.08	68
$C_3^+/C_3^+/C_3^+/C^+$	1.1	20
$C_3^{++}/C_3^{++}/C_2/C_2$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C_2^+/C_2$	0.04	76
$C_3^{++}/C_3/C_2^+/C_2^+$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C_2^+/C_2^+$	0.5	31
$C_6^{++}/C^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_6^+/C^+/C^+/C^+/C$	0.4	29
$C_6/C^+/C^+/C^+/C^+$	Non observée	--

Annexe du chapitre 5

$C_5^{++}/C_2^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_5^{++}/C_2/C^+/C^+/C$	0.02	105
$C_5^+/C_2^+/C^+/C^+/C$	0.5	36
$C_5^+/C_2/C^+/C^+/C^+$	0.5	28
$C_3/C_2^+/C^+/C^+/C^+$	0.02	105
$C_4^{++}/C_3^{++}/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_3/C^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_3^{++}/C^+/C/C$	0.04	76
$C_4^+/C_3^+/C^+/C^+/C$	1.4	21
$C_4^+/C_3/C^+/C^+/C^+$	0.5	34
$C_4/C_3^{++}/C^+/C^+/C$	Non observée	--
$C_4/C_3^+/C^+/C^+/C^+$	0.1	50
$C_4^{++}/C_2^+/C_2^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2^+/C_2/C^+/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2/C_2/C^+/C^+$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C$	0.6	30
$C_4^+/C_2^+/C_2/C^+/C^+$	0.7	25
$C_4/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+$	0.04	105
$C_3^{++}/C_3^{++}/C_2/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C_2^+/C/C$	0.02	105
$C_3^{++}/C_3^+/C_2/C^+/C$	0.08	63
$C_3^{++}/C_3/C_2^+/C^+/C$	0.02	105
$C_3^{++}/C_3/C_2/C^+/C^+$	0.02	105
$C_3^+/C_3^+/C_2^+/C^+/C$	1.9	18
$C_3^+/C_3^+/C_2/C^+/C^+$	1.8	19
$C_3^+/C_3/C_2^+/C^+/C^+$	2.5	16
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C_2/C$	0.02	105
$C_3^{++}/C_2^+/C_2/C_2/C^+$	Non observée	--
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C$	0.3	45
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C_2/C^+$	1.5	19
$C_3/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+$	0.4	33

Annexe du chapitre 5

$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2$	0.03	164
$C_5^{++}/C^+/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_5^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	0.4	33
$C_5/C^+/C^+/C^+/C^+/C$	0.06	63
$C_4^{++}/C_2^+/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^{++}/C_2/C^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C$	1.0	22
$C_4^+/C_2/C^+/C^+/C^+/C$	0.7	28
$C_4/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C$	0.1	54
$C_4/C_2/C^+/C^+/C^+/C^+$	0.02	146
$C_3^{++}/C_3^{++}/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3^+/C^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_3/C^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C_3^+/C^+/C^+/C/C$	1.6	19
$C_3^+/C_3/C^+/C^+/C^+/C$	1.8	18
$C_3/C_3/C^+/C^+/C^+/C^+$	0.4	32
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_2^+/C_2^+/C^+/C/C$	0.01	558
$C_3^{++}/C_2/C_2^+/C^+/C/C$	0.06	63
$C_3^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C/C$	1.8	19
$C_3^+/C_2^+/C_2/C^+/C^+/C$	4.8	13
$C_3^+/C_2/C_2^+/C^+/C^+/C^+$	0.9	24
$C_3/C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C$	1.4	20
$C_3/C_2^+/C_2/C^+/C^+/C^+$	1.3	20
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C/C$	0.2	39
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C$	1.2	20
$C_2^+/C_2^+/C_2/C_2^+/C^+/C^+$	0.9	21
$C_4^{++}/C^+/C^+/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_4^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	0.5	32
$C_4/C^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	Non observée	--
$C_3^{++}/C_2^+/C^+/C/C/C/C$	0.02	105
$C_3^{++}/C_2/C^+/C^+/C/C/C$	0.02	146

Annexe du chapitre 5

$C_3^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C/C$	3.4	15
$C_3^+/C_2/C^+/C^+/C^+/C/C$	3.1	16
$C_3/C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	2.5	16
$C_3/C_2/C^+/C^+/C^+/C^+/C$	1.0	24
$C_2^+/C_2^+/C_2^+/C^+/C/C/C$	1.4	21
$C_2^+/C_2^+/C_2/C^+/C^+/C/C$	4.3	15
$C_2^+/C_2/C_2/C^+/C^+/C^+/C$	2.2	18
$C_2/C_2/C_2/C^+/C^+/C^+/C^+$	0.2	46
$C_3^{++}/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	Non observée	--
$C_3^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	2.4	17
$C_3/C^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	1.4	20
$C_2^+/C_2^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	3.9	15
$C_2^+/C_2/C^+/C^+/C^+/C/C/C$	6.9	13
$C_2/C_2/C^+/C^+/C^+/C^+/C/C$	2.3	18
$C_2^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C$	7.4	13
$C_2/C^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C$	7.5	12
$C^+/C^+/C^+/C^+/C/C/C/C/C/C$	7.3	13

Tableau A.30 : Mesures des rapports de branchement pour la fragmentation du système

C_{10}^{4+} .

Conclusion

Nous avons étudié la fragmentation des agrégats C_n^{q+} ($n=5-10$, $q=0-4$) formés par capture électronique, excitation électronique et ionisation simple et multiple dans la collision $C_n^+ \rightarrow He$. La détection des produits neutres de la fragmentation a été rendue possible par la cinématique inverse. C'est à dire avec l'agrégat comme projectile et l'atome d'hélium comme cible. Le faisceau d'agrégats incident C_n^+ a une énergie de 2MeV/carbone.

L'identification du processus d'excitation et la résolution de toutes les voies de fragmentation d'agrégats de taille inférieure à dix atomes ont été réalisées par le biais d'une technique novatrice basée sur l'analyse de la forme des signaux de courant générés par des détecteurs à semi-conducteur suite à l'impact des fragments. Dans cette technique, on étudie non seulement la charge créée dans le détecteur, mais aussi, et c'est nouveau, la manière dont elle est extraite dans le temps.

Des mesures de sections efficaces absolues des processus électroniques d'excitation, d'ionisation simple, double triple et quadruple ont été réalisées pour les systèmes $C_n^+ \rightarrow He$ ($n=1-10$). L'évolution des sections efficaces d'excitation électronique et d'ionisation en fonction de la taille n d'agrégat est raisonnablement bien reproduite par le modèle AEI. Nous avons observé des structures sur les courbes d'évolutions des sections efficaces relatives DI/SI , TI/SI et QI/SI en fonction de n . Des expériences avec des agrégats ou molécules de formes connues seront nécessaires pour déterminer si ces structures sont dues à un effet de la forme géométrique des agrégats (taux relatif de l'isomère cyclique et linéaire) comme le prédit le modèle AEI.

Nous avons mesuré les rapports de branchement de toutes les voies de fragmentation des agrégats de carbone neutres et chargés C_n^{q+} ($n=5-10$, $q=0-4$). Nous avons aussi réalisé une étude en nombre de fragments émis (multiplicité). Une multi-fragmentation importante a été observée ainsi que l'émission très prédominante des fragments C_3 et C_3^+ . Nous avons mis en évidence des alternances paires-impaires dans l'évolution de la multiplicité 1 (taux de projectiles intacts, part non dissociative des processus électroniques) et des multiplicités 2 et 3 en fonction de n . Nous avons aussi discuté les rapports de branchement en nombre de

Conclusion

fragments à l'aide de la théorie statistique MMMC. En ce qui concerne les rapports de branchement de toutes les voies, l'accord expérience-théorie MMMC est très bon pour le cas de la fragmentation des agrégats neutres et moins bon pour les résultats préliminaires du C_5^+ . Pour l'excitation électronique, les distributions d'énergie déposée calculées par le modèle AEI ont été utilisées pour calculer des rapports de branchement théoriques. On a vu que la forme de ces distributions ne permet pas de reproduire l'expérience tout en fournissant une distribution d'énergie moyenne convenable. D'une manière générale, la connaissance que l'on a des processus mis en jeu dans la collision est relativement bonne et permet de comprendre qualitativement les profils de fragmentation. Nos résultats peuvent servir pour le développement de modèles de fragmentation.

Les pistes futures à explorer par l'équipe sur ce sujet sont la relaxation par émission de photons (bien que prédite faible) et l'énergie cinétique des fragments. Compte tenu de l'efficacité du détecteur AGAT à rendre compte de la fragmentation d'agrégats, il est intéressant d'étaler le champ d'investigation vers d'autres espèces moléculaires. L'équipe prévoit d'étudier les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH).

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur l'étude des processus d'excitation, d'ionisation et de fragmentation d'agrégats de carbone monochargés C_n^+ ($n \leq 10$) lors de collisions avec un atome d'hélium. Les collisions ont lieu à haute vitesse (2.6u.a.) pour laquelle le mécanisme d'excitation électronique et d'ionisation de l'agrégat domine. Les processus collisionnels (excitation électronique, ionisation simple et multiple, fragmentation) sont étudiés par le biais d'une nouvelle technique basée sur l'analyse de la forme des signaux de courant délivrés par des détecteurs à semi-conducteur sous l'impact des fragments rapides. Elle permet de résoudre sans ambiguïté les empilements de masses dans les détecteurs. La détection en coïncidence sur plusieurs voies permet de collecter tous les fragments issues de la collision (100% d'efficacité). Ainsi, le processus électronique survenu est identifié, la voie de fragmentation aussi. Les sections efficaces absolues d'excitation électronique, de simple, double, triple et quadruple ionisation sont mesurées et comparées aux prédictions d'un modèle à atomes et électrons indépendants (AEI). Les rapports de branchement de toutes les voies de fragmentation des agrégats C_n^{q+} ($n = 5-10$, $q = 0-4$) sont mesurés et interprétés dans le cadre de la théorie statistique MMMC (Microcanonical Metropolis Monte Carlo).

Mots clés : Agrégat de carbone, collision atomique, excitation électronique, ionisation, fragmentation, dépôt d'énergie, détection en coïncidence, analyse du signal.

Abstract :

The present work is devoted to the study of the excitation, ionisation and fragmentation of monocharged carbon clusters C_n^+ ($n \leq 10$) induced by high velocity (2.6a.u.) collision on helium gas. For this velocity regime the electronic mechanisms of excitation and ionisation are dominant. The collision processes (electronic excitation, simple and (multi) ionisation, fragmentation) are investigated thanks to a new tool based on the shape analysis of current pulses delivered by semiconductor detectors upon the impact of fragments issued from the collision. All fragments are detected in coincidence with 100% efficiency. The electronic process and fragmentation patterns are identified. Absolute cross sections of electronic excitation and simple, double, triple and quadruple ionisation are measured and compared to the predictions of an independent atom and electron model (IAE). Branching ratios for all fragmentation channels of C_n^{q+} clusters ($n=5-10$, $q=0-4$) are measured and analysed in the frame of the MMMC statistical theory (Microcanonical Metropolis Monte Carlo).

Key words : Carbon cluster, atomic collision, electronic excitation, ionisation, fragmentation, deposited energy, multichannel detection, pulse shape analysis.