



**HAL**  
open science

**Simulation de la dissociation d'agrégats  
d'hydrogène  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 39$ ) induite par collision avec  
un atome d'hélium à haute vitesse ( $V > V_{Bohr}$ ).**

Khalid Samraoui

► **To cite this version:**

Khalid Samraoui. Simulation de la dissociation d'agrégats d'hydrogène  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 39$ ) induite par collision avec un atome d'hélium à haute vitesse ( $V > V_{Bohr}$ ). Physique [physics]. Faculté des Sciences Ben M'sick de Casablanca, 2008. Français. NNT: . tel-00392739v1

**HAL Id: tel-00392739**

**<https://theses.hal.science/tel-00392739v1>**

Submitted on 8 Jun 2009 (v1), last revised 13 Oct 2011 (v2)

**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.



## THESE

Présentée devant la Faculté des Sciences Ben M'sik  
pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

(Spécialité : Physique des agrégats et nanosystèmes)

Par

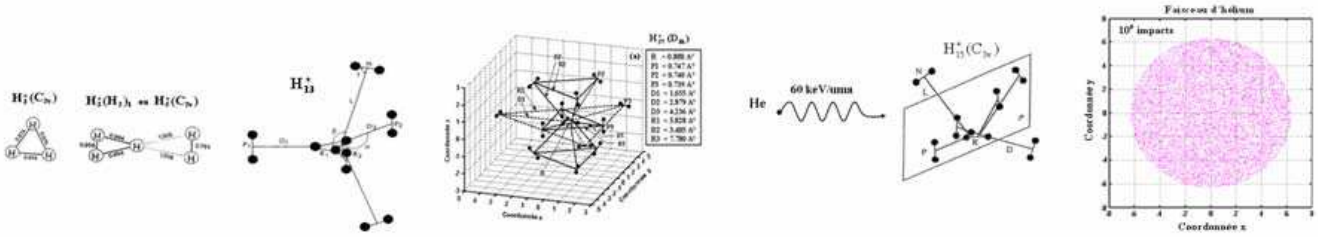
**Khalid SAMRAOUI**

Intitulée

**Simulation de la dissociation d'agrégats d'hydrogène  $H_n^+$   
( $5 \leq n \leq 39$ ) induite par collision avec un atome d'hélium à  
haute vitesse ( $V > V_{Bohr}$ )**

Soutenue le 16 Juillet 2008 devant le jury composé de

Mr. A. Fahli	Professeur et chercheur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik	Président
Mr. M. Farizon	Professeur et chercheur à l'IPNL-UCBL	Rapporteur-Examineur
Mr. J. Ellis	Professeur et chercheur au CERN	Rapporteur
Mr. R. El Mrabet	Chercheur au CNESTEN	Examineur
Mr. Eh. Sayouty	Professeur et chercheur à la Faculté des Sciences Aïn Chok	Rapporteur-Examineur
Mr. H. Chakir	Professeur et chercheur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik	Rapporteur
Mr. S. Ouaskit	Professeur et chercheur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik	Directeur de thèse



# THESE

Présentée devant la Faculté des Sciences Ben M'sik  
pour l'obtention du diplôme de

# DOCTORAT

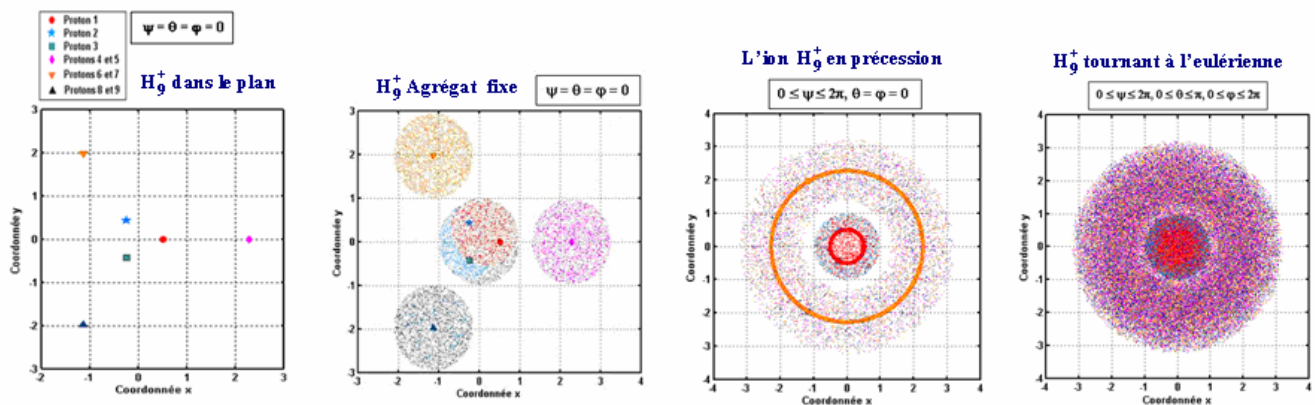
(Spécialité : Physique des agrégats et nanosystèmes)

Par

**Khalid SAMRAOUI**

Intitulée

**Simulation de la dissociation d'agrégats d'hydrogène  $H_n^+$   
( $5 \leq n \leq 39$ ) induite par collision avec un atome  
d'hélium à haute vitesse ( $V > V_{Bohr}$ )**



---

## Remerciements

Tout d'abord, je voudrai bien remercier conjointement Monsieur **M. Farizon**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, et Madame **B. Farizon**, Responsable et Chargée de Recherche au CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), de m'avoir accueilli au sein du groupe IPM (Interaction Particule-matière) à l'IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon), pour leur soutien, leur aide et bons conseils durant les périodes des stages à Lyon ou durant les rencontres faites à Casablanca. Je tiens surtout à saluer M. Farizon pour son aide précieuse et fructueuse apportée à ce travail, son encouragement et sa sympathie.

Je voudrai tout particulièrement remercier Monsieur **S. Ouaskit**, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca, pour la direction de cette thèse et pour toute son aide que ce soit sur le plan matériel ou moral, sa disponibilité, ses conseils et sa reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur **H. Chakir**, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca, pour son encouragement, ses conseils et son aide sur tous les plans et également pour la formation sur les accélérateurs effectuée auprès du CERN (Centre Européen pour la Recherche Nucléaire) et surtout pour son amitié et sa fraternité.

Je remercie et de façon très spéciale Monsieur **A. Fahli**, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca, d'avoir accepté de présider ce jury, pour son encouragement, son aide très pertinente et son côté sociable et je tiens à lui exprimer mon haute considération.

Je remercie Monsieur **Eh. Sayouty**, Professeur à la Faculté des Sciences Aïn Chok de Casablanca, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur de thèse.

Je remercie Monsieur **R. El Mrabet**, Chercheur au CNESTEN (Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires) de Maâmoura à Kénitra, d'avoir accepté de faire partie des membres de jury.

Dernièrement et pas en dernier, je remercie Monsieur **J. Ellis**, Professeur et Chercheur au CERN (Centre Européen pour la Recherche Nucléaire) à Genève, d'avoir accepté de prendre part de ce jury et venir partager ces moments avec nous.

J'adresse aussi mes remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Je remercie tous les enseignants du Département de Physique de notre Faculté pour leur soutien ainsi que tout le staff administratif de la Faculté.

Je voudrai, avant de finir, remercier spécialement ma famille, mes proches et tous mes amis.

Finalement, un très grand merci encore et toute ma gratitude à **ma Mère** qui m'a beaucoup donné et continue à donner. Je tiens à lui dire ceci : Je n'en serais pas là sans toi.

A mon père

## Résumé

La fragmentation d'agrégats atomique et moléculaire suite à un dépôt d'énergie représente un intérêt fondamental pour la physique d'interaction particule-matière ou rayonnement-matière. Des expériences réalisées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon ont montré que cette fragmentation se fait selon plusieurs canaux, incluant l'évaporation, la dissociation ou la multifragmentation. Ces différents canaux mettent en jeu plusieurs mécanismes selon le degré d'excitation ou d'ionisation ou de multi-ionisation, qui révèlent un caractère individuel (Excitation rotationnelle ou vibrationnelle des constituants de l'agrégat) ou un caractère collectif tel que la réactivité intramoléculaire.

Dans cette thèse, nous avons élaboré et développé un code de simulation Monte Carlo dans le but d'étudier ces différents canaux et mécanismes de dissociation des agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  ( $1 \leq m \leq 18$ ) par impact d'atomes d'hélium à une énergie de 60 keV/uma. Cette simulation est basée au préalable sur la connaissance des structures géométriques des agrégats et des sections efficaces de dissociation individuelle des constituants  $H_3^+$  et  $H_2$ .

L'interaction est étudiée dans le centre de masse de l'agrégat grâce à une approche par cinématique inverse.

Les résultats obtenus permettent de remonter aux sections efficaces totales de dissociation ainsi qu'aux sections efficaces partielles de quelques canaux tels que : La capture électronique, la simple ionisation et la multi-ionisation.

Cette simulation peut aussi servir à l'étude de l'évaporation et de la multifragmentation en incluant des routines tenant compte de ces phénomènes.

## Abstract

The fragmentation of atomic and molecular clusters induced by energy deposition represents a fundamental interest for the physics of particle-matter or radiance-matter interactions. Experiences carried out at the IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon) demonstrated that this fragmentation is made according to several channels including evaporation, dissociation or multi-fragmentation. These different channels undergoing several mechanisms according to the degree of excitation or ionization or multi-ionization that reveal an individual character (Rotational or vibrational excitation of the constituent of the cluster) or a collective character such as the intermolecular reactivity which can explain multi-fragmentation process.

In this work, we elaborated and developed a Monte Carlo simulation code in order to study these different channels and mechanisms of dissociation of clusters  $H_3^+(H_2)_m$  ( $1 \leq m \leq 18$ ) by impact of helium atoms at the energy of 60 keV/amu. This simulation is based both on the knowledge of the geometrical structures of the clusters and the individual dissociation cross sections of the constituent  $H_3^+$  and  $H_2$ .

The interaction is studied in the center of mass of the cluster using an inverse kinematic approach.

The obtained results allowed to go back up to the total cross sections of dissociation as well as the partial cross sections of some channels such as : electron capturing, simple ionization and multi-ionization.

This simulation can be also used for the study of the evaporation and to the multi-fragmentation by including routines taking into account these phenomena.

## Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>10</b>
 <b>Chapitre I : Les agrégats d'hydrogène</b>	
<b>I. La physique des agrégats.....</b>	<b>12</b>
I.1. Introduction.....	12
I.2. Différents types d'agrégats.....	12
<b>II. Interactions dipolaires.....</b>	<b>13</b>
II.1. Dipôle électrique et moment dipolaire permanent.....	13
II.2. Interactions moléculaires.....	14
II.2.a. Interaction dipôle-dipôle (ou forces de Keesom).....	15
II.2.b. Interaction ion-dipôle.....	15
II.2.c. Interactions ion-dipôle induit et dipôle-dipôle induit (ou forces de Debye).....	15
II.2.d. Interactions dipôle induit-dipôle induit (ou de dispersion, ou de London).....	16
II.2.e. Conséquences des forces de Van der Waals.....	17
<b>III. Agrégats d'hydrogène.....</b>	<b>18</b>
<b>A. L'hydrogène.....</b>	<b>18</b>
A.1. La molécule $H_2$ .....	18
A.2. L'interaction $H_2-H_2$ .....	18
A.3. L'état condensé de l'hydrogène.....	19
<b>B. Les agrégats d'hydrogène.....</b>	<b>20</b>
<b>C. Principe des sources d'agrégats.....</b>	<b>20</b>
<b>IV. Structures géométriques des agrégats d'hydrogène.....</b>	<b>21</b>
 <b>Références bibliographiques</b>	
 <b>Chapitre II : Dissociation d'agrégats d'hydrogène</b>	
<b>I. Interaction des particules chargées avec la matière.....</b>	<b>28</b>
<b>II. Interaction des particules chargées lourdes avec la matière (protons, deutérons, alphas, ions lourds).....</b>	<b>28</b>
II.1. Nature de l'interaction.....	28
II.2. Pouvoir de ralentissement ou pouvoir d'arrêt.....	29
II.2.1. Pertes d'énergie par collisions inélastiques.....	30
II.2.2. Pertes d'énergie par collisions élastiques.....	31
II.2.3. Comparaison des contributions nucléaire et électronique au pouvoir d'arrêt.....	31
<b>III. Fragmentation d'agrégats d'hydrogène.....</b>	<b>32</b>

<b>IV. Collision des agrégats moléculaires d'hydrogène avec un atome d'hélium à très grande vitesse – Dissociation.....</b>	<b>37</b>
<b>V. Collisions d'un ion <math>H_3^+</math> et de la molécule <math>H_2</math> (constituants de l'agrégat d'hydrogène) avec un atome d'hélium à haute vitesse.....</b>	<b>40</b>
V.1. Introduction.....	40
V.2. Processus de changement de charges entre un proton et un atome d'hydrogène avec un atome d'hélium.....	41
a. Processus de changement de charges entre un proton d'hydrogène et un atome d'hélium.....	42
b. Processus de changement de charges entre un atome d'hydrogène et un atome d'hélium.....	42
V.3. Collision de la molécule d'hydrogène avec un atome d'hélium à haute vitesse.....	44
V.4. Collision d'un ion $H_3^+$ avec un atome d'hélium à haute vitesse.....	45
<b>VI. Conclusion.....</b>	<b>47</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Chapitre III : Description de la simulation</b>	
<b>I. Position du problème.....</b>	<b>51</b>
<b>II. Calcul des sections efficaces.....</b>	<b>52</b>
II.1. Approximation de Born sur la base des ondes planes (PWBA, Plane Wave Born Approximation).....	52
II.2. Approximation de Born sur la base des ondes perturbées (DWBA, Distored Wave Born Approximation).....	57
II.3. Modèle de paramètre d'impact avec couplage des canaux de sortie.....	58
<b>III. Modélisation de la collision <math>H_n^+ - He</math> à 60 keV/uma.....</b>	<b>60</b>
<b>IV. Modélisation du faisceau d'atomes d'hélium.....</b>	<b>61</b>
IV.1. Modélisation et tests du faisceau d'atomes d'hélium.....	61
IV.2. Valeur moyenne du nombre d'impact sur différents carrés.....	62
IV.3. Fluctuation du nombre d'impact dans un carré donné.....	65
IV.4. Conclusion.....	66
<b>V. Modélisation d'une cible d'agrégats d'hydrogène.....</b>	<b>66</b>
V.1. Etude bibliographique.....	66
V.2. Calcul des positions des protons pour différents agrégats.....	67
V.3. Modélisation d'une cible d'agrégats d'hydrogène.....	67
V.3.a. Les rotations d'Euler.....	67
V.3.b. Test de la rotation d'Euler.....	69
V.4. Conclusion.....	82
<b>VI. Modélisation des collisions <math>H_3^+ - He</math> et <math>H_2 - He</math> à 60 keV/uma – Dissociations.....</b>	<b>83</b>
VI.1. Introduction.....	83
VI.2. Détermination des paramètres des ellipsoïdes.....	83



VI.2.1. Pour la molécule $H_2$ .....	83
VI.2.2. Pour l'ion $H_3^+$ .....	86
VI.3. Validation du programme.....	91
VI.3.1. Application de l'algorithme sur l'ion $H_7^+$ .....	91
VI.3.2. Application de l'algorithme sur l'ion $H_9^+$ .....	95
VI.4. Conclusion.....	98

## Références bibliographiques

## Chapitre IV : Comparaison entre l'expérience et la simulation

### I. Multifragmentation des agrégats moléculaires d'hydrogène.....100

I.1. Les différents canaux de fragmentation observés.....	100
I.2. Mesure des sections efficaces des différents canaux de dissociation.....	101
I.3. Caractéristiques de la fragmentation des agrégats d'hydrogène.....	101
I.3.a. Interactions entre l'atome et des constituants moléculaires de l'agrégat.....	101
I.3.b. La fragmentation induite par collision à haute vitesse : Deux échelles de temps.....	102
I.4. Modélisation de la collision atomique avec les constituants de l'agrégat.....	102

### II. Dissociation des agrégats $H_n^+$ ( $3 \leq n \leq 35$ ) par impact sur un atome d'hélium à 60 keV/u – Section efficace totale de dissociation.....102

II.1. Section efficace totale de dissociation – Expérience de Lyon.....	102
II.2. Simulation de la section efficace totale de dissociation des agrégats.....	104
II.2.a. Modèle brut : à partir des sections efficaces expérimentales des $H_2$ et $H_3^+$ .....	104
II.2.b. Résultats de la simulation – Modèle corrigé.....	107

### III. Ionisation des agrégats $H_n^+$ ( $3 \leq n \leq 35$ ) par impact d'un atome d'hélium à 60 keV/uma - Section efficace totale d'ionisation.....108

III.1. Fragmentation induite par ionisation de l'agrégat - Expérience de Lyon.....	108
III.2. Résultats de la simulation de la collision $H_n^+ - He$ à 60 keV/u – Ionisation.....	110

### IV. Capture électronique sur un atome d'hélium par les agrégats $H_n^+$ ( $3 \leq n \leq 35$ ) à 60 keV/uma - Section efficace de capture électronique.....113

IV.1. Fragmentation induite par capture électronique - Expérience de Lyon.....	113
IV.1.1. Introduction.....	113
IV.1.2. Mesure des sections efficaces absolues de capture électronique.....	113
IV.1.2.1. Signature expérimentale du processus de capture électronique.....	113
IV.1.2.2. Mesure de la section efficace de capture.....	115
IV.2. Simulation Monte Carlo de la capture électronique sur un atome d'hélium des agrégats $H_n^+$ ( $3 \leq n \leq 39$ ) à 60 keV/u.....	117

### V. Sections efficaces partielles.....120

V.1. Production d'ions $H_2^+$ .....	120
V.1.1. Simple production d'ions $H_2^+$ .....	120

V.1.2. Double production d'ions $H_2^+$ .....	123
V.2. Production d'ions $H_3^+$ .....	124
V.2.1. Simple production d'ions $H_3^+$ .....	125
V.2.2. Double production d'ions $H_3^+$ .....	126
V.3. Résultats de la simulation - Sections efficaces partielles.....	126
V.3.1. Comparaison entre les différentes structures .....	126
<b>VI. Dépendance de la section efficace de dissociation totale en fonction des paramètres géométriques de l'agrégat.....</b>	<b>128</b>
<b>VII. Conclusion.....</b>	<b>130</b>

## Références bibliographiques

### Chapitre V : Application aux agrégats d'intérêts biologiques

<b>I. Interactions des particules chargées lourdes avec la matière biologique dans le domaine des vitesses de pic de Bragg.....</b>	<b>133</b>
<b>II. Impact des protons sur les molécules biologiques (eau, uracile).....</b>	<b>136</b>
II.1. Impact des protons sur la molécule d'eau à une vitesse comprise entre 20 et 150 keV.....	136
II.2. Impact des protons sur l'uracile (base de l'ARN) à une énergie comprise entre 20 et 150 keV.....	137
<b>III. Processus de perte d'énergie dans la matière biologique : Pic de Bragg .....</b>	<b>138</b>
III.1. Parcours.....	138
III.2. Ionisation spécifique - Courbe de Bragg.....	140
<b>IV. Agrégats d'intérêts biologiques.....</b>	<b>141</b>
IV.1. But et motivations.....	141
IV.2. Dispositif expérimental.....	142
IV.3. Source d'agrégats mixtes.....	142
IV.4. Sélection en taille des agrégats.....	143
IV.5. Système de détection des produits de l'interaction.....	143
<b>V. Simulation et perspective.....</b>	<b>143</b>
a. Structure géométrique de la molécule d'uracile.....	144
b. Modélisation de la cible d'uracile.....	145
b.1. Test du mouvement de précession.....	145
b.2. Test du mouvement de la nutation.....	147
b.3. Test du mouvement de la rotation propre.....	148
c. Simulation de la collision d'un faisceau de protons sur une molécule d'uracile à 100 keV/u (Etude de la capture électronique) : Premier essai.....	149

## Références bibliographiques

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>151</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>153</b>

## Introduction

Les agrégats atomique ou moléculaire sont des assemblages constitués de quelques atomes jusqu'à des milliers d'atomes, et de cet effet peuvent être considérés comme un maillon entre l'état atomique (ou moléculaire) et l'état condensé. Leurs propriétés physico-chimiques sont aussi intermédiaires entre les propriétés de ces deux états ce qui exige de nouvelles approches expérimentales et théoriques tenant compte aussi bien de l'aspect microscopique que l'aspect macroscopique. En effet, l'étude des agrégats a révélé des propriétés physiques fortement dépendantes des structures et de la taille de ces derniers. La mise en évidence de ces propriétés nécessite des outils expérimentaux et numériques très puissants. Dans ce cadre, le groupe IPM (Interaction Particule Matière) de l'IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon) a réalisé une série d'expériences concernant la dissociation des agrégats d'hydrogène par impact d'atomes d'hélium à des vitesses voisines de celle de Bohr. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis pour la première fois de mettre en évidence plusieurs canaux d'excitation et de dissociation caractérisés essentiellement par une grande réactivité intramoléculaire conduisant à des effets collectifs tels que l'évaporation unimoléculaire, la multifragmentation en plus des effets individuels tels que l'excitation et l'échange de charges des constituants de l'agrégat.

Plusieurs travaux sur la fragmentation d'agrégats ont été réalisés, la fragmentation pouvant être induite par diverses excitations : Absorption de photons, collision avec un électron ou un atome. En effet, l'étude des mécanismes conduisant à la fragmentation de ces systèmes atomiques ou moléculaires apporte des informations essentielles quant à la compréhension de la stabilité et de la structure de ces agrégats mais aussi sur la dynamique après irradiation dans la matière.

Plus particulièrement, les travaux du groupe IPM-IPNL sur la collision agrégat-atome à haute vitesse ( $\sim c/100$ ) ont mis en évidence la multifragmentation d'agrégats d'hydrogène chargés ( $H_n^+$  ou  $H_3^+(H_2)_m$ ) : La fragmentation de l'agrégat, multi-ionisé lors de la collision, s'accompagne d'un réarrangement conduisant à la production de fragments ne préexistant pas dans cet agrégat.

Ces travaux nous ont permis de modéliser de telles collisions et de participer à la compréhension des effets conduisant à la fragmentation.

Dans le but de pouvoir séparer et interpréter les différentes voies d'interaction, nous avons réalisé, dans le cadre d'une collaboration entre le groupe IPM-IPNL et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca (FSBM), une simulation de l'interaction des agrégats d'hydrogène avec un atome d'hélium. Cette simulation a pour but essentiellement la détermination des sections efficaces partielles d'échange de charges et la section efficace totale de dissociation de l'agrégat en fonction de la taille et pour différentes structures des agrégats.

Ce travail se compose de cinq chapitres :

Le premier chapitre fait l'objet d'une présentation des agrégats en général puis des agrégats d'hydrogène chargés, des interactions dipolaires et des structures géométriques avec lesquelles se font leurs nucléations.

Le second chapitre décrit la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Il parle des interactions des particules chargées avec la matière, de la dissociation de ces agrégats par impact d'atomes d'hélium

à 60 keV/u. On est allé plus loin en décrivant les interactions  $H_3^+ - He$ ,  $H_2 - He$ ,  $H^+ - He$ , qui sont des interactions des constituants essentiels de l'agrégat d'hydrogène avec un atome d'hélium. Ces résultats sont d'une grande importance pour la compréhension des mécanismes conduisant à la multifragmentation des agrégats moléculaires et sont nécessaires pour introduire notre simulation.

Cette simulation est décrite dans le troisième chapitre qui commence par poser le problème de calcul de la section efficace en décrivant les approches de la mécanique quantique concernant essentiellement la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la théorie de la diffusion. Ce chapitre décrit ensuite la modélisation du faisceau d'hélium puis celle de la cible d'agrégats d'hydrogène, ensuite des tests qui ont été effectués et de la validation de l'algorithme élaboré.

Dans le quatrième chapitre, on trouve les résultats de notre simulation. On s'est intéressé aux sections efficaces de dissociation, d'ionisation, de capture électronique et d'autres sections efficaces telle que celle de toucher une molécule  $H_2$  seule par exemple.

Dans le dernier chapitre, on a commencé par une introduction sur les interactions de particules chargées avec la matière (biologique) dans le domaine de vitesse de pic de Bragg. On a aussi décrit le dispositif d'irradiation d'agrégats biologiques en phase gazeuse, développé par le groupe IPM-IPNL, pour étudier les mécanismes qui résultent de l'ionisation dans un système biomoléculaire: Fragmentation, capture électronique dissociative, réactivité. On a montré les premiers résultats obtenus avec la molécule d'eau par impact de protons (80 keV), d'électrons (200 keV) et d'ions carbone (48 keV), réalisés respectivement par IPM-IPNL, Innsbruck et Groningen. Et, on a fini ce chapitre par parler des difficultés et perspectives de la simulation.

L'ensemble de ce travail sur les agrégats d'hydrogène a été réalisé de manière plus fine afin de donner une première vision sur la dissociation de ces agrégats. D'autres agrégats d'intérêts biologiques font actuellement l'objet de recherches expérimentales par plusieurs instituts européens. Le groupe IPM-IPNL s'intéresse actuellement à la fragmentation d'agrégats biologiques (bases de l'ADN ou de l'ARN) par impact de protons à la vitesse de pic de Bragg. Il s'agit d'associer les développements de la physique des agrégats à ceux de l'étude des molécules biologiques en phase gazeuse. Il est possible de produire et de caractériser en laboratoire des agrégats de molécules biologiques entourées d'un nombre donné de molécules d'eau. L'enjeu est de comprendre l'interaction entre les molécules sous l'action des rayonnements ionisants.

L'utilisation des techniques récentes permet la mesure de nombreuses grandeurs nécessaires pour augmenter la fiabilité des simulations. Ces mesures constitueront un point d'appui solide pour l'identification des mécanismes dominants.

La simulation nécessite la connaissance des structures des agrégats à partir des données bibliographiques en plus de celles qui sont actuellement en cours d'étude au sein du groupe IPM-IPNL. Les sections efficaces relatives à la dissociation de la molécule d'eau et de la molécule d'uracile vont servir de base de validation de la simulation de la même manière que les sections efficaces de la molécule  $H_2$  et de l'ion  $H_3^+$  dans le cas des agrégats  $H_n^+$  vu que les agrégats biologiques d'uracile-eau s'écrivent sous la forme  $(U_m^+)(H_2O)_n$ .

Il faut mentionner que ce travail est le fruit d'une convention entre le CNRS-Français et le CNRST-Marocain et plus précisément entre Monsieur S. Ouaskit, professeur et chercheur à la Faculté des Sciences Ben M'sik et les professeurs et chercheurs Monsieur Michel Farizon et Madame Bernadette Farizon de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Il faut également souligner le soutien financier du CNRST marocain.

# Chapitre I

## Les agrégats d'hydrogène

### I. La physique des agrégats

#### I.1. Introduction

La physique atomique ou moléculaire traite de particules en phase gazeuse, en faible interaction les unes avec les autres, pour en décrire les propriétés intrinsèques. La physique de la matière condensée s'intéresse à des systèmes pour lesquels ces propriétés intrinsèques sont très fortement modifiées par l'interaction des atomes avec des voisins nombreux et proches.

Comment évoluent les propriétés atomiques ou moléculaires lors du passage de la phase gazeuse à la phase condensée? Varient-elle de façon continue, présentent-elles des seuils? Y a-t-il apparence de propriétés spécifiques en phase intermédiaire ?

C'est à ces questions que tente de répondre la physique des agrégats.

**Définitions :** Du point de vue atomique, un agrégat est un ensemble lié de quelques unités à quelques centaines d'atomes. En physique du solide, un agrégat est un minuscule amas de matière condensée.

En ces temps où l'on parle de plus en plus de multidisciplinarité, la physique des agrégats vise à établir un lien entre la physique atomique ou moléculaire et la physique de la matière condensée, autrement entre le microscopique et le macroscopique. Il apparaît également des parallèles très intéressants avec la physique nucléaire [1].

#### I.2. Différents types d'agrégats

Les agrégats dont les constituants sont d'atomes ou de molécules tous identiques, sont dit homogènes. Autrement, ils sont dits hétérogènes. Les agrégats sont classés ou définis selon le type ou la nature de la force stabilisant leurs composants.

**Les agrégats ioniques :** L'interaction entre les différentes composantes de l'agrégat est de nature ionique sachant que les électrons restent localisés sur les atomes ou les molécules. Les forces entre les sites chargés positivement et ceux chargés négativement dans la particule sont de type coulombien. L'énergie de liaison est de l'ordre de quelques eV. Un exemple type est le  $(\text{NaCl})_n$  [6,7].

**Les agrégats covalents :** La liaison est de type covalent et comme pour les semi-conducteurs les électrons sont partiellement délocalisés. Cette liaison est forte et est de 1 à 5 eV [8-10].

**Les agrégats métalliques :** Comme dans les métaux, leur cohésion est assurée par l'interaction électrostatique entre les électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat et les atomes ionisés. L'énergie de liaison varie de 0.5 eV pour les alcalins [11-14] à quelques eV pour des métaux polyvalents [15-17].

**Les agrégats de Van der Waals :** Ce sont des amas de particules liées par des forces dispersives ou dipolaires (dipôle induit-dipôle induit) dites de Van der Waals d'où leur nom. Les électrons sont parfaitement localisés sur les atomes ou les molécules. On cite l'exemple d'agrégats de gaz rares ou d'agrégats moléculaires, dont les énergies de liaison sont typiquement de l'ordre de 0.01 à 0.1 eV [2-5].

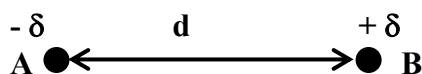
Nous nous sommes intéressés, parmi autres, à cette dernière catégorie d'agrégats et en particulier aux agrégats moléculaires d'hydrogène. Dans ce cas, le constituant de base est la molécule  $H_2$  qui est la forme la plus stable sous laquelle l'hydrogène peut exister dans tous ses états. Mais, avant de continuer, on a proposé de faire un bref aperçu sur les interactions dipolaires.

## II. Interactions dipolaires

Lorsque deux molécules neutres s'approchent l'une de l'autre, différentes interactions entre les électrons et noyaux d'une molécule et les électrons et noyaux de l'autre molécule génèrent une énergie potentielle d'interaction. A de très grandes distances de séparation entre les molécules, là où il n'y a pas d'interaction, on peut arbitrairement définir l'énergie potentielle du système à zéro. Lorsque les molécules s'approchent l'une de l'autre, des interactions de différente nature se font sentir (attractives et/ou répulsives) de sorte que l'énergie potentielle d'interaction est non nulle. Par convention, l'énergie d'interaction attractive est négative et l'énergie d'interaction répulsive est positive. L'énergie d'interaction totale est donnée par la somme de toutes les contributions i.e. interactions attractives et répulsives. La nature des différentes forces intervenant peut être diverse (Van der Waals, électrostatique, liaison hydrogène, hydrophobe, etc...). On va essayer de parler des interactions entre molécules et en l'occurrence celles de Van der Waals.

### II.1. Dipôle électrique et moment dipolaire permanent

Dans une molécule dépourvue de centre de symétrie, par exemple une molécule diatomique A-B, de longueur  $d$ . Si A est plus électronégatif que B, le nuage électronique est plus dense vers A. Tout se passe comme si A était chargé avec  $-\delta$  et B avec  $+\delta$  ( $\delta < e$ , la liaison n'est pas ionique). Le barycentre des charges positives ne correspond pas au barycentre des charges négatives : La molécule est alors équivalente à un dipôle électrique c'est à dire deux charges  $+\delta$  et  $-\delta$  distantes de  $d$ .



On caractérise alors ce dipôle électrique par son vecteur moment dipolaire orienté du moins vers le plus et de norme :  $\mu = \delta d$

Unité du SI : C.m, unité usuelle : Le debye (symbole D),  $1 D = 3.336 \cdot 10^{-30} C \cdot m$ .

**Remarque :** Lorsqu'on a plusieurs liaisons polarisées dans une molécule, on fait la somme vectorielle de tous les moments dipolaires des liaisons pour trouver le moment dipolaire de la molécule. Plus  $\mu$  est grand, plus la molécule est polaire.

**Exemple :** En se reportant à la géométrie des molécules suivantes, on peut déterminer si la molécule est polaire ou non, ce que l'on vérifie expérimentalement par la mesure du moment dipolaire.

**a. Moment dipolaire permanent :** Il résulte d'une asymétrie dans la distribution des charges électroniques au sein d'une molécule. Dans le cas d'une molécule linéaire, le dipôle permanent

résulte de la différence d'électronégativité entre les deux atomes ce qui entraîne l'apparition d'un pôle négatif sur l'atome le plus électronégatif et un pôle positif, égal en valeur absolue, sur l'atome le moins électronégatif. L'exemple le plus classique est la molécule d'HCl.

Le terme moment dipolaire permanent est surtout utilisé dans le contexte des forces intermoléculaires. Il ne doit pas être confondu avec le dipôle instantané qui se produit à un moment donné dans un atome ou une molécule suite à une déformation du nuage électronique.

Molécule	Moment dipolaire en debye	Remarque
H <sub>2</sub> O	1.86	polaire
HCl	1.03	polaire
H <sub>2</sub>	0	apolaire
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	apolaire
CCl <sub>4</sub>	0	apolaire
Tableau I-1 : Moments dipolaires de quelques molécules.		

**b. Dipôle instantané :** Il possède un moment électrique intrinsèque non nul, dû à une asymétrie de densité électrique. On distingue le pôle électrophile, chargé positivement, et le pôle nucléophile, chargé négativement.

**c. Moment dipolaire induit :** Sous l'effet d'un champ électrique (créé par le voisinage d'un ion, d'une molécule,...), le nuage électronique d'un ion ou d'une molécule peut se déformer temporairement. Il apparaît donc un moment dipolaire temporaire dit induit  $\mu_{\text{ind}}$  qui dépend du champ électrique E appliqué et de la nature du nuage déformé :  $\mu_{\text{ind}} = \alpha \epsilon_0 E$ . Le coefficient de proportionnalité  $\alpha$  est d'autant plus grand que le nuage est facile à déformer :  $\alpha$  est appelé polarisabilité de la molécule, son unité dans le SI est le m<sup>3</sup> (voir Tableau I-2).

Les molécules apolaires peuvent être polarisées et présenter un moment dipolaire induit temporairement de même que les molécules polaires permanentes.

## II.2. Interactions moléculaires

Les forces d'interactions moléculaires ou ioniques qui s'exercent au sein des milieux liquides ou solide peuvent être modélisées de la façon suivante : Interactions coulombiennes (charge électrique/charge électrique) ou interactions dipolaires dites forces de Van der Waals.

**Force de Coulomb :** La force coulombienne,  $F = \frac{q q'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$ , dépend de la constante diélectrique du

milieu : Plus un solvant est polaire,  $\epsilon_r$  grand, plus cette force est faible. On peut comprendre alors que dans un solvant fortement polaire, les cations et les anions d'un sel que l'on dissout ont des interactions faibles facilitant leur dispersion.

Autre illustration : Un acide AH est plus fort dans un solvant plus polaire (Exemple : HNO<sub>3</sub> est un acide fort dans l'eau, faible dans le méthanol qui est moins polaire).

Ce ne sont cependant pas les seules interactions intervenant lors de la dissolution ou dissociation.

**Forces de Van der Waals :** Les forces de Van der Waals, d'intensité faible, sont cependant d'une importance considérable pour expliquer la plupart des comportements de ces produits vu leur

nombre très important. Elles sont de diverses natures. Elles sont en  $\frac{1}{r^6}$ , ce qui veut dire qu'elles diminuent rapidement avec la distance. On peut comparer leur importance en exprimant l'énergie qu'il faudrait fournir pour rompre ces interactions.

### II.2.a. Interaction dipôle-dipôle (ou forces de Keesom)

Une interaction de type dipôle-dipôle (ou plus précisément dipôle permanent-dipôle permanent) a lieu entre des molécules polaires qui sont des molécules qui possèdent des moments dipolaires permanents. Considérons l'interaction entre deux dipôles  $\mu_A$  et  $\mu_B$  séparés par une distance  $r$ . Il existe deux cas extrêmes i.e. lorsque les deux dipôles sont alignés où l'énergie potentielle d'interaction est attractive et maximale. Cependant, dans un système macroscopique, toutes les orientations sont possibles. On pourrait alors s'attendre à ce que la valeur moyenne de l'énergie potentielle d'interaction soit nulle. Mais, même sous les conditions de rotation libre dans un liquide ou un gaz, les orientations qui génèrent une plus faible énergie potentielle sont favorisées, en accord avec la loi de distribution de Boltzmann. La moyenne ou l'énergie «nette» d'interaction entre deux dipôles permanents est donnée par :

$$E_p = -\frac{2 \mu_A^2 \mu_B^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{1}{K_B T} \quad (\text{I-1})$$

où  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue. Cette équation montre que l'énergie potentielle  $E_p$  est inversement proportionnel à  $r^6$ , ce qui signifie que l'énergie d'interaction diminue très vite avec une augmentation de la distance de séparation. De plus,  $E_p$  est également inversement proportionnel à  $T$ . A hautes températures, la moyenne de l'énergie cinétique des molécules est plus importante ce qui diminue la tendance des dipôles à s'aligner dans des conditions favorables pour une attraction. En d'autres mots, l'interaction dipôle-dipôle s'atténue graduellement, i.e. tend vers zéro, lorsque la température augmente.

### II.2.b. Interaction ion-dipôle

L'énergie potentielle d'interaction entre un ion de charge  $q$  distant de  $r$  d'un dipôle  $\mu$  est donnée par :

$$E_p = -\frac{q \mu}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{I-2})$$

Cette équation est valide seulement lorsque l'ion et le dipôle sont sur le même axe. Ce type d'interaction attractive est responsable du phénomène de dissolution des composés ioniques dans des solvants polaires.

### II.2.c. Interactions ion-dipôle induit et dipôle-dipôle induit (ou forces de Debye)

Pour des molécules ou atomes neutres et non polaires, comme l'hélium, la densité d'électrons est «sphériquement» symétrique autour du noyau. Si un objet chargé électriquement, comme un ion positif, est amené au voisinage immédiat de l'atome d'hélium, l'interaction électrostatique causera une redistribution de la densité de charge autour du noyau de l'hélium. L'atome d'hélium acquiert donc un moment dipolaire induit par la particule chargée.



L'amplitude du moment dipolaire induit,  $\mu_{\text{ind}}$ , est directement proportionnelle à la force du champ électrique causé par la particule chargée.

L'énergie d'interaction entre un ion et un dipôle induit est :

$$E_p = -\frac{\alpha q^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} \quad (\text{I-3})$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité. De façon qualitative, la polarisabilité mesure la facilité qu'ont les électrons à se redistribuer sous l'effet d'un champ électrique. De façon générale, plus le nombre d'électrons est grand autour d'un noyau et plus la couche d'électrons est diffuse, plus la polarisabilité est grande (voir Tableau I-2).

Atome	Polarisabilité en $10^{-30} \text{ m}^3$	Molécule	Polarisabilité en $10^{-30} \text{ m}^3$
He	0.20	H <sub>2</sub>	0.8
Ne	0.40	N <sub>2</sub>	1.74
Ar	1.66	CO <sub>2</sub>	2.91
Kr	2.54	NH <sub>3</sub>	2.26
Xe	4.15	CH <sub>4</sub>	2.61
I	4.95	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10.4
Cs	42.0	CCl <sub>4</sub>	11.7

Tableau I-2 : Polarisabilité de quelques atomes et molécules.

Et l'énergie d'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit est :

$$E_p = -\frac{\alpha \mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (\text{I-4})$$

En général, les interactions dipôle permanent-dipôle induit et ion-dipôle induit sont plus faibles que les interactions ion-dipôle. C'est la raison pour laquelle les composés ioniques comme le NaCl et les molécules polaires comme les alcools ne sont pas solubles dans les solvants non polaires comme le benzène ou le tétrachlorure de carbone.

### II.2.d. Interactions dipôle induit-dipôle induit (ou de dispersion, ou de London)

Les différents types d'interaction considérés jusqu'à maintenant faisaient appel à au moins un ion chargé ou un dipôle permanent. Parce que les molécules gazeuses non polaires, comme l'hélium et l'azote, peuvent se condenser, l'on peut donc se poser la question : Quel type d'interaction attractive existe-t-il entre les molécules non polaires ?

Lorsqu'on parle d'une distribution symétrique de la densité d'électrons autour d'un noyau, cela signifie qu'elle est moyennée sur une certaine échelle de temps (par exemple un temps suffisamment long pour réaliser une mesure expérimentale). Si on pouvait prendre des photos instantanées des différentes configurations de chaque atome d'hélium à différents temps, on

trouverait différentes déviations de la distribution symétrique. Ce qui signifie qu'à chaque instant une distribution non symétrique induit un dipôle dans la molécule ou l'atome qui peut interagir avec une autre molécule ou atome créant ainsi une interaction "nette" attractive entre les molécules ou atomes. Une analyse basée sur la mécanique quantique réalisée par le physicien Fritz London a permis d'établir une relation exprimant l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules ou atomes identiques non polaires :

$$E_p = -\frac{3 \alpha^2 I}{4 r^6} \quad (\text{I-5})$$

où I est la première énergie d'ionisation de la molécule ou de l'atome. Pour deux molécules ou atomes non polaires et différents, l'équation devient :

$$E_p = -\frac{3 \alpha_A \alpha_B I_A I_B}{4 (I_A + I_B) r^6} \quad (\text{I-6})$$

Les différentes interactions entre molécules non chargées, dipôle-dipôle (Energie = 0.5 à 3 kJ/mol), dipôle permanent-dipôle induit (Energie = 0.02 à 0.5 kJ/mol) et dipôle induit-dipôle induit (Energie = 0.5 à 30 kJ/mol), forment collectivement les interactions de Van der Waals. Ces interactions sont responsables de la déviation du comportement des gaz parfaits [18].

### II.2.e. Conséquences des forces de Van der Waals

L'une des conséquences de ces forces est la cohésion dans les solides moléculaires. On cite quelques exemples dans le Tableau I-3 suivant :

Solide	Energie de cohésion (kJ/mol)	T <sub>Fusion</sub> (°K)	Solide	Energie de cohésion (kJ/mol)	T <sub>Fusion</sub> (°K)
Dihydrogène	1	14	Néon	2.5	24
Dioxygène	8.6	54	Argon	8.5	84
Dichlore	31	172	Krypton	12	117
-----	-----	-----	Xénon	16	161

Tableau I-3 : Conséquence des forces de Van der Waals : Energie de cohésion.

De H<sub>2</sub> à Cl<sub>2</sub> ou de Ne à Xe : Nuage électronique de plus en plus gros ⇒ polarisabilité de plus en plus forte ⇒ interaction dipôle induit-dipôle induit de plus en plus forte.

Il faut aussi dire que ces forces de Van der Waals sont responsables de la cohésion des agrégats d'hydrogène.

### III. Agrégats d'hydrogène

#### A. L'hydrogène

##### A.1. La molécule H<sub>2</sub>

Elle représente le système le plus simple et en conséquence le mieux étudié théoriquement. La résolution numérique de l'équation de Schrödinger, relative à un système constitué de deux électrons en mouvement dans un potentiel de deux protons fixes selon l'approximation adiabatique, donne les états électroniques ainsi que les niveaux d'énergie correspondants. Le premier travail, considéré pionnier, de James et Coolidges [19] a permis de déterminer avec succès les états  $^1\Sigma_g^+$   $(1s\sigma)^2$  et  $^3\Sigma_u^+(1s\sigma 2p\sigma)$  qui correspondent aux plus basses énergies. La succession de plusieurs travaux a permis de déterminer aussi avec une grande précision le spectre en énergie des niveaux électroniques ainsi que les niveaux vibrationnels et rotationnels relatifs à chaque état électronique [20-23] et qui sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux de spectroscopie.

Entre autres, ces travaux ont permis de déterminer différentes constantes microscopiques telles que les moments multipolaires, les fréquences des vibrations propres, le potentiel d'ionisation et l'énergie de dissociation. Les principales grandeurs énergétiques sont groupées dans le tableau suivant :

Energie de liaison	Energie d'ionisation	Energie de dissociation	Energie de vibration	Energie de rotation
31.96 eV	15.42 eV	4.74 eV	0.53 eV	0.0073 eV

Tableau I-4 : Principales grandeurs énergétiques de la molécule H<sub>2</sub> .

On remarque que les énergies d'excitation possibles de la molécule H<sub>2</sub> vont de quelques millièmes d'eV dans le cas d'une excitation rotationnelle jusqu'à quelques dizaines d'eV pour l'ionisation.

##### A.2. L'interaction H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>

La figure I-1 illustre une courbe typique du potentiel d'interaction entre deux molécules [24] avec une classification des différents types d'interaction en fonction de la distance intermoléculaire R.

Le domaine intermédiaire des distances intermoléculaires,  $4a_0 < R < 15a_0$  ( $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  est le rayon de Bohr), correspond au minimum de Van der Waals pour lequel les forces attractives sont contrebalancées par les forces répulsives dues au recouvrement entre les densités électroniques des deux molécules. Dans la plupart des cas, ce domaine correspond à un puits de potentiel très profond se traduisant par une grande probabilité d'échange électronique entre les molécules en interaction. Les forces de cohésion entre les molécules d'hydrogène à l'état condensé sont donc de type Van der Waals.

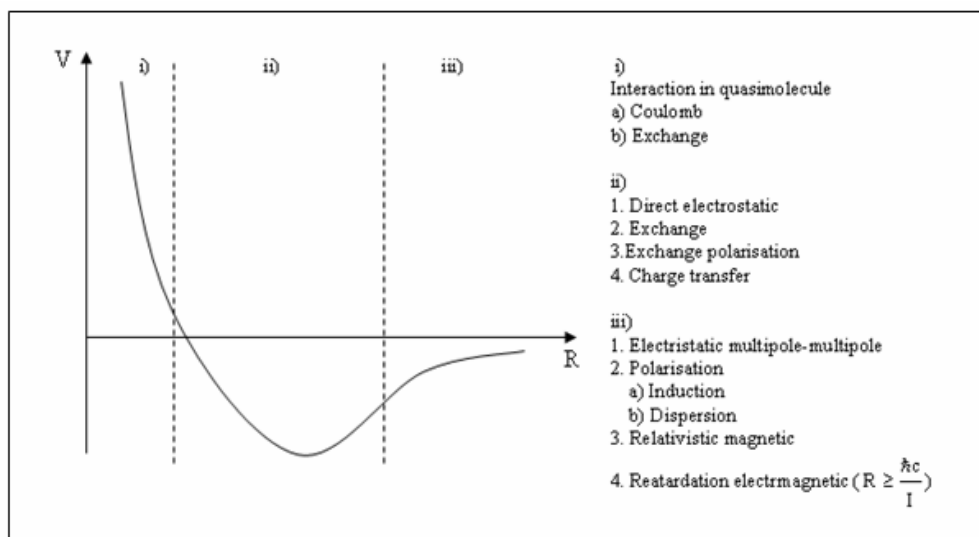


Figure I-1 : Classification des différents types d'interaction entre deux molécules en fonction de la distance intermoléculaire R (avec I le potentiel d'ionisation de la molécule).

Cependant, la molécule  $H_2$  ne possède pas de moment dipolaire permanent du fait qu'elle est homonucléaire et dans ce cas les forces d'attraction entre les molécules résultent de la corrélation instantanée des densités électroniques. Ces forces sont plus faibles car le terme principal, dit de dispersion [24], varie en  $\frac{1}{R^6}$  et correspondent à l'interaction mutuelle des dipôles instantanés. Ce type d'interaction correspond à de faibles probabilités d'échange électronique et en conséquence à de faibles forces de liaison intermoléculaire.

### A.3. L'état condensé de l'hydrogène

La figure I-2 décrivant le diagramme de phases de l'hydrogène naturel montre que l'on ne trouve l'état condensé qu'à des grandes pressions et des basses températures c'est pourquoi l'hydrogène a été considéré pendant longtemps comme un gaz seulement. Ses points critique et triple sont parmi les plus bas [25].

- Point triple :  $T_t = 13.95 \text{ °K}$ ,  $P_t = 0.071 \text{ atm}$ ,  $d_t(\text{liquide}) = 0.0383$  et  $d_t(\text{solide}) = 0.04301$ .
- Point critique :  $T_c = 33.18 \text{ °K}$ ,  $P_c = 12.98 \text{ atm}$ ,  $d_c = 0.01494$ .

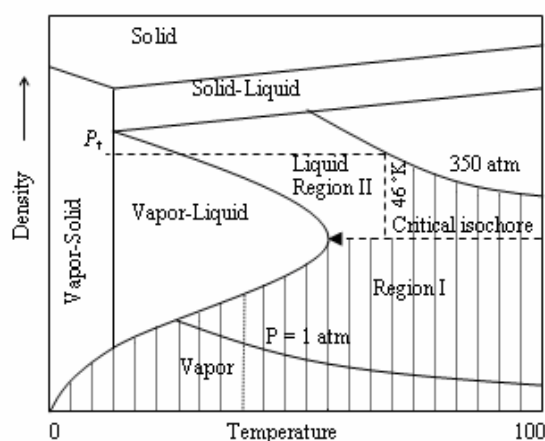


Figure I-2 : Diagramme de phases de l'hydrogène naturel.

La faible densité de l'état condensé de l'hydrogène se traduit par des distances intermoléculaires  $R(\text{H}_2-\text{H}_2) = 3.44 \text{ \AA}$  et qui est 5 fois plus grande que la distance intramoléculaire  $R(\text{H}-\text{H}) = 0.74 \text{ \AA}$ . Cette grande différence entre les séparations intermoléculaire et intramoléculaire, au niveau de la structure, se traduit elle aussi par une différence encore plus importante au niveau des forces de liaison. Sur ce, l'énergie de liaison intramoléculaire  $E(\text{H}-\text{H}) = 4.47 \text{ eV}$  est plus grande que l'énergie de liaison intermoléculaire  $E(\text{H}_2-\text{H}_2) = 2.78 \text{ meV}$  représentant l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction intermoléculaire dans l'hydrogène liquide ou solide. Cet aperçu sur les états moléculaire et condensé de l'hydrogène nous permet d'introduire un état intermédiaire qui est l'agrégat d'hydrogène.

## B. Les agrégats d'hydrogène

Un agrégat atomique ou moléculaire est un assemblage d'atomes ou de molécules dont la taille peut varier de quelques atomes jusqu'à quelques millions d'atomes. Les propriétés physico-chimiques de ces entités diffèrent d'une manière significative des propriétés macroscopiques habituelles (gaz, liquide ou solide) de telle manière que l'agrégat peut être considéré comme un quatrième état de la matière [26].

**Les agrégats moléculaires d'hydrogène :** Les agrégats d'hydrogène peuvent existés sous deux formes avec des structures très différentes : Les agrégats neutres et les agrégats chargés.

La molécule  $\text{H}_2$  est le constituant de base des agrégats d'hydrogène neutres. Les forces d'interaction  $\text{H}_2-\text{H}_2$  assurent la cohésion de l'agrégat. Le potentiel décrivant ces interactions est du type Van der Waals  $V = V_{\text{répulsif}} + V_{\text{attractif}}$  en prenant en compte la contribution simultanée :

- des forces répulsives de courte portée,  $V_{\text{répulsif}} = e^{(\alpha-\beta r-\gamma r^2)}$  ( $\alpha, \beta, \gamma$  sont des constantes) (I-7),

- des forces d'interaction attractive (multipôle-multipôle) et de longue portée,

$$V_{\text{attractif}} = \frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^8} + \frac{c}{r^{10}} \quad (a, b, c \text{ sont des constantes}) \quad (\text{I-8}).$$

La liaison est due à l'interaction électrostatique instantanée (la molécule  $\text{H}_2$  ayant un moment dipolaire nul). Cette interaction d'attraction est faible et de courte portée. D'où l'on envisage une structure compacte pour les agrégats de ce type.

Pour les agrégats chargés, la présence de la charge positive conduit à la polarisation des molécules  $\text{H}_2$  (d'où de l'interaction dipôle-dipôle) et également à la création de dipôles induits (d'où l'interaction ion-dipôle) ce qui leur donne une plus grande stabilité [27].

## C. Principe des sources d'agrégats

En général, les petits agrégats sont produits par condensation tronquée d'une vapeur. Le plus simple principe est celui qui permet la production d'une détente supersonique d'une vapeur ou d'un gaz d'une zone de haute pression vers une zone de très basse pression à travers une buse de faible diamètre et de forme adaptée. La détente produit un refroidissement brutal et le début de condensation de la matière. Cette technique est utilisée aussi bien pour les agrégats de gaz rares et de molécules que pour les métaux et les semi-conducteurs.

La pression partielle de la vapeur à condenser est obtenue par chauffage dans un four ou par vaporisation laser [28,29] dans le cas des éléments réfractaires.

Certaines sources produisent la détente en présence d'un gaz porteur qui contribue à refroidir les agrégats en train de se condenser. Cette technique de jet ensemencé permet d'obtenir des agrégats plus gros avec une pression partielle plus faible et donc un chauffage plus facile [30].

D'autres montages obtiennent la condensation non pas par détente supersonique mais par diffusion d'une vapeur à travers un gaz thermalisant froid. Les collisions avec ce gaz refroidissent et stabilisent les agrégats formés par les collisions. Cette technique de source à thermalisation gazeuse a été développée par Sattler et al. [31]. Elle permet de produire des agrégats d'atomes pour des matériaux dont la pression de vapeur saturante est trop faible pour réaliser une détente supersonique.

Un autre principe de formation d'agrégats utilise un intermédiaire entre la condensation d'une vapeur et l'arrachement de microparticules de la surface d'un solide ou d'un liquide. L'extraction est produite par un champ électrique intense ou par le bombardement d'une surface avec un faisceau d'ions. Ces techniques sont utilisées pour des métaux et des semi-conducteurs réfractaires. Elles produisent des agrégats neutres ou chargés [32-34].

Pour les agrégats d'hydrogène, on produit des uns gros par détente adiabatique d'hydrogène gazeux à basse température puis ionisés par impact électronique à l'IPNL : La source d'agrégats est constituée d'une enceinte contenant de l'hydrogène gazeux à une pression  $P_0$  ( $100 \leq P_0 \leq 300$  Torrs) et à une température constante  $T_0$  comprise entre 27 °K et 30 °K sachant que la température de liquéfaction de l'hydrogène est 20 °K. On obtient cette température en liquéfiant un gaz auxiliaire (néon) lui-même refroidit dans un échangeur grâce à un pompage de vapeur d'hélium du réservoir contenant de l'hélium liquide à 4 °K. Puis, on réalise une détente adiabatique à travers une buse conique de 10° d'ouverture, de 25 mm de longueur et possédant un orifice de 0.17 mm de diamètre, induisant une variation brutale de la pression du gaz éjecté de quelques centaines de Torrs au millième du Torr. La taille des agrégats produits dépend des conditions thermodynamiques initiales ( $P_0$ ,  $T_0$ ). Dans ces expériences, le flux d'agrégats neutres obtenu est de l'ordre de  $10^{15}$  agrégats/cm<sup>2</sup>s. Ces agrégats neutres sont ensuite ionisés par impact électronique.

Quelque soit le mode de production d'agrégats chargés  $H_n^+$ , les résultats expérimentaux ont montré que le nombre d'agrégats de taille impaire est très grand devant celui de taille paire, notamment dans la production d'agrégats par impact électronique sur une cible d'hydrogène solide réalisée par Clampitt et Gowland [35] qui ont proposé la formule générale  $H_3^+(H_2)_m$  où  $m$  est le nombre de molécules d'hydrogène ou dans les jets supersoniques [36,37]. La proportion d'agrégats de taille impaire est  $10^3$  à  $10^4$  fois plus importante que celle de taille paire. Raison pour laquelle nous sommes intéressés aux agrégats de taille impaire.

#### IV. Structures géométriques des agrégats d'hydrogène

Des calculs ab initio Self-consistent-field (SCF) Hartree-Fock (HF), Configuration-Interaction en introduisant toutes les excitations simple et double (CISD) et Moller-Plesset quatrième ordre (MP4) ont permis d'obtenir la structure de l'état fondamental de quelques agrégats  $H_n^+$  ( $3 \leq n \leq 21$ ) [38,39].

L'étude théorique de ces agrégats a été faite par une méthode d'approximation de la chimie quantique : Selon la théorie quantique, l'énergie et les propriétés d'un état stationnaire sont obtenues par résolution de l'équation de Schrödinger  $H(\psi) = E(\psi)$  où  $\psi$  est la fonction d'onde caractérisant l'état moléculaire, qui ne peut pas être réalisée de manière exacte. Les calculs sont donc effectués dans le cadre de modèles correspondant aux différentes approximations utilisées. D'après l'approximation de Born-Oppenheimer (ou l'approximation adiabatique), on considère

que la distribution des électrons dépend seulement des positions instantanées des noyaux et pas de leurs vitesses car le mouvement des protons est beaucoup plus lent que celui des électrons vu le rapport des masses des noyaux à celle d'un électron. Le problème se ramène alors à l'étude du mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes à une position donnée et ensuite à l'étude des noyaux compte tenu de la distribution électronique correspondant à chaque position. La fonction d'onde électronique dépendra donc des coordonnées des électrons et des coordonnées des noyaux  $R$ . La résolution de l'équation pour différentes positions des noyaux conduit à la fonction  $E(R)$  appelée surface de potentiel de la molécule.

Ensuite, une optimisation des structures d'agrégats d'hydrogène est faite : Le principe du calcul consiste à rechercher les minima de la surface de potentiel d'un agrégat  $H_n^+$  donné. L'optimisation de la géométrie, pour un type de calcul et un ensemble donné de fonctions de base, s'effectue ainsi : Fixant une géométrie de départ, l'énergie totale et la fonction d'onde correspondante sont déterminées par un calcul Hartree-Fock (méthode variationnelle) éventuellement avec interaction de configuration. A l'aide de cette fonction d'onde, on calcule le gradient de l'énergie (i.e. les dérivées premières de l'énergie totale par rapport aux déplacements des noyaux); si ce gradient est inférieur à une limite donnée au préalable alors la structure de départ est, dans la limite fixée, un extremum de la surface d'énergie potentielle de l'agrégat considéré. Sinon, on modifie la géométrie de départ et on calcule de nouveau la fonction d'onde, l'énergie totale et son gradient pour la nouvelle position des noyaux.

Les résultats pour les agrégats  $H_n^+$  sont comparés à d'autres [40-42] obtenues avec différents ensembles de fonctions de base (voir annexe I). Comme les agrégats d'hydrogène sont constitués d'atomes ayant un seul électron, donc l'ensemble de fonctions de base minimum est constitué d'une fonction de type s centrée sur un proton. Et puisque cet ensemble est insuffisant, on introduit donc les ensembles DZ, TZ, QZ, SZ, ..., (double dzéta, triple dzéta, ...) constitués de 2, 3, 4, 6, ..., fonctions de type s centrées sur chaque proton de l'agrégat. L'ensemble de fonctions DZ est formé de fonctions gaussiennes contractées de type s avec deux fonctions centrées sur chaque proton. Lorsqu'on utilise un tel ensemble de fonctions de base de type s uniquement, on aura nécessairement une densité électronique sphérique autour des noyaux d'où l'introduction des fonctions de symétrie différentes appelées fonctions de polarisation afin de palier à cette difficulté. L'ensemble DZ auquel on ajoute, pour chaque proton de l'agrégat, un groupe de trois fonctions de type p ( $P_x, P_y, P_z$ ) de même exposant forme l'ensemble de fonctions de base DZP. Il est de même pour l'ensemble TZP [38].

Les structures géométriques issues des calculs effectués pour les agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  ( $0 \leq m \leq 12$ ) sont reportées en annexe I. Ces structures ont été complètement optimisées. Pour les agrégats de petite taille, inférieure à 9, la structure est une nucléation de molécules  $H_2$  autour du cœur  $H_3^+$ . Les agrégats de taille supérieure à 9 peuvent être décrits comme une nucléation de molécules  $H_2$  autour d'un cœur  $H_3^+$  faiblement déformé.

Les structures des agrégats  $H_{11}^+$ ,  $H_{13}^+$  [38,43],  $H_{15}^+$  [38,44] et  $H_{17}^+$ ,  $H_{19}^+$ ,  $H_{21}^+$  [38] sont également calculées par un calcul ab initio niveaux TZP SCF et TZP CISD (annexe I).

D'autres études allemande (Diekmann et al.) [45] ( $3 \leq n \leq 25$ ), philippino-japonaise (Ignacio et al.) [46] ( $3 \leq n \leq 23$ ), brésilienne (Barbati et al.) [47,48] ( $13 \leq n \leq 27$ ) et espagnolo-russe (Prosmi et al.) [49,50] ( $3 \leq n \leq 11$ ), ont été faites sur les agrégats d'hydrogène concernant les structures géométriques et les énergies de dissociation ainsi que la vibration et ont confirmé de telles

structures et trouvé d'autres différentes. Nous avons regroupé la majorité de ces structures en annexe I. Il faut noter qu'il y a un accord total de tous les auteurs sur les structures géométriques des agrégats  $H_n^+$  pour ( $3 \leq n \leq 11$ ) (voir figures I-3 et I-6).

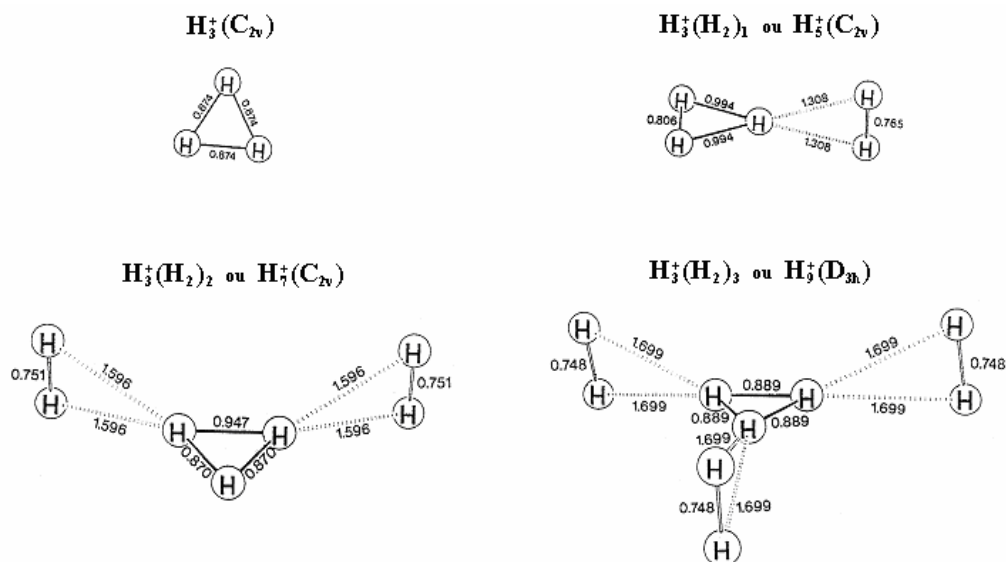


Figure I-3 : Géométries des ions  $H_3^+$ ,  $H_5^+$ ,  $H_7^+$  ( $C_{2v}$ -symétrie) et  $H_9^+$  ( $D_{3h}$ -symétrie) optimisées avec MP2/6-311G\* (Voir annexe I). Les distances sont en  $\text{\AA}$  [46].

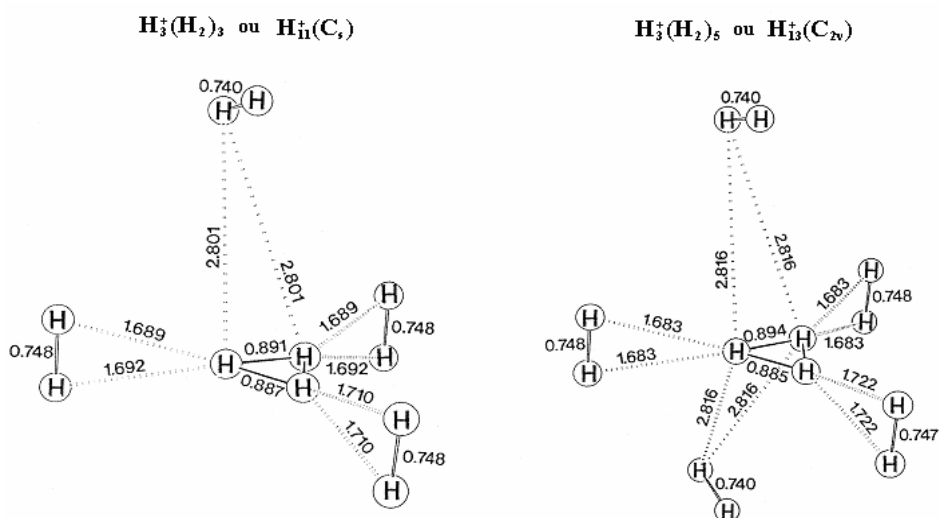


Figure I-4 : Géométries des cations  $H_{11}^+$  ( $C_s$ -symétrie) et  $H_{13}^+$  ( $C_{2v}$ -symétrie) [6].

Récemment, les calculs de ces structures ont été confirmés par une méthode de Monte Carlo quantique par Stich et al. [51,52] et étendus à des agrégats de plus grande taille.

La confirmation de telles structures a été établie à la suite des expériences de spectroscopie infrarouge et d'un calcul ab initio : Okumura et al. [53,54] ont observé le spectre de vibration des agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  ( $1 \leq m \leq 6$ ) par spectroscopie infrarouge. L'énergie d'excitation des modes de vibration de  $H_3^+$  et de  $H_2$  dans l'agrégat est supérieure à l'énergie de dissociation de l'agrégat.



Donc, le principe de leur expérience est basé sur l'absorption d'un photon par une molécule  $H_2$ , qui impliquera la dissociation de l'agrégat. La figure I-5 contient les fréquences absorbées par les molécules d'hydrogène de l'agrégat en fonction de sa taille.

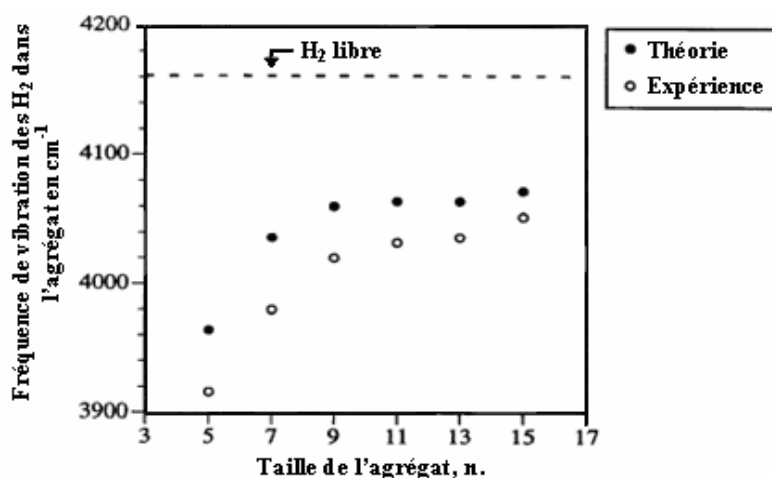
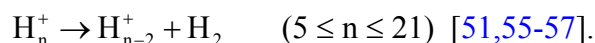


Figure I-5 : Fréquence d'absorption des molécules  $H_2$  (associée aux molécules  $H_2$  les plus proches du cœur  $H_3^+$ ) en fonction de n (taille des agrégats  $H_n^+$ ). • Valeurs théoriques [38,39,43,44], ○ valeurs expérimentales [53,54] et trait en pointillé est la fréquence de la molécule  $H_2$  isolée.

Ces résultats peuvent être interprétés par la structure géométrique prédite par les calculs ab initio, indiquant que les molécules  $H_2$  se lient en premier lieu aux angles du cœur triangulaire  $H_3^+$ . La même figure I-5 regroupe également les valeurs théoriques obtenues par un calcul ab initio (niveau SCF) effectué par les Farizon [38,39,43,44]. On remarquera qu'elles suivent la même allure que les résultats expérimentaux. Ainsi les fréquences obtenues expérimentalement sont alors attribuées aux fréquences de vibration des molécules  $H_2$  entourant l'ion  $H_3^+$  pour lesquelles l'influence de la charge est plus grande. La première molécule  $H_2$  de l'agrégat  $H_5^+$  est la plus liée puisqu'elle est la seule à ressentir la charge de l'ion. Elle est fortement perturbée : La fréquence observée pour la molécule  $H_2$  dans cet agrégat est la plus petite. Pour les agrégats de taille supérieure à 9, les molécules  $H_2$  les plus proches de l'ion  $H_3^+$  vibrent à la même fréquence, fréquence identique à celle observée dans  $H_9^+$  ( $4000\text{ cm}^{-1}$ ), confirmant la structure des plus gros agrégats en une nucléation de molécules  $H_2$  autour d'un cœur  $H_3^+$  faiblement déformé.

La fréquence supplémentaire associée aux molécules  $H_2$  situées autour du cœur  $H_3^+$  est supérieure à la précédente et très peu inférieure à celle de la molécule isolée ( $4161\text{ cm}^{-1}$ ). Les molécules  $H_2$  supplémentaires sont donc peu perturbées par la charge du cœur (écranage des trois premières molécules).

D'autre part, les énergies de dissociation correspondant à la perte d'une molécule ont été déduites des expériences basées sur les mesures de l'enthalpie des réactions :



Hiraoka suggère que la formation des agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  se fait par la formation successive de couches formées de molécules  $H_2$  pour  $m = 3, 6, 8$  et  $10$  ( $H_9^+$ ,  $H_{15}^+$ ,  $H_{19}^+$  et  $H_{23}^+$ ) avec des couches fermées correspondant à des configurations plus stables [57].

Les valeurs expérimentales (0.4 eV ( $H_5^+$ ) et 0.02 eV ( $H_{21}^+$ )) [51,55-57] et théoriques (niveaux HF et B(3H)) [38,39,43,44,58] sont reportées dans la figure I-6.

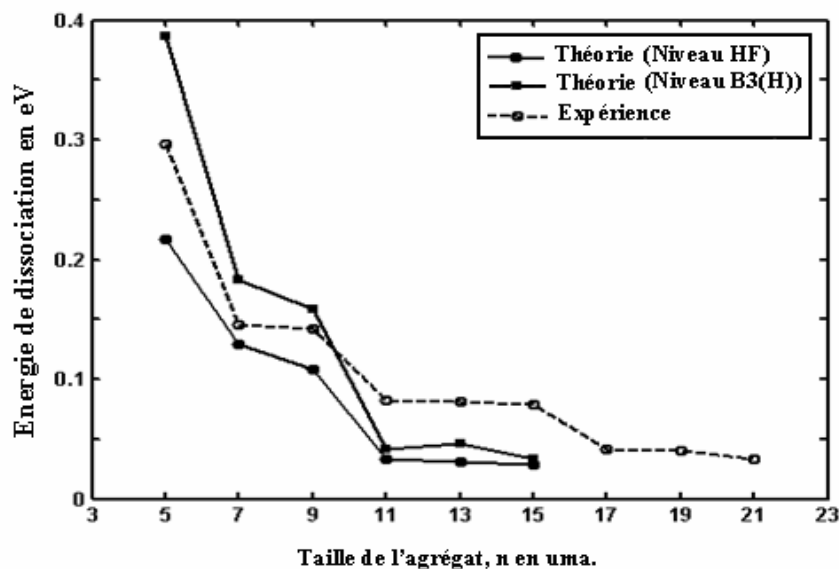


Figure I-6 : Valeurs théoriques (niveaux HF et B(3H)) [38,39,43,44,58] et valeurs expérimentales [51,55,56,57] des énergies de dissociation des agrégats en fonction de la taille de l'agrégat.

Les résultats théoriques suivent qualitativement l'allure des résultats expérimentaux notamment l'écart entre les énergies de dissociation du groupe de taille  $5 \leq n \leq 9$  et entre celles du groupe de taille  $11 \leq n \leq 15$ , confirmant la description des structures théoriques des agrégats d'hydrogène ionisés.

Bae et al. [59] ont détecté que les agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  se forment sur les ions  $H_3^+$  avec des couches complètes de molécules  $H_2$  pour  $m = 3$  et  $6$  ( $H_9^+$  et  $H_{15}^+$ ). Okumura et al. [53,54] trouve l'effet de couches pour  $m = 3$  ( $H_9^+$ ). Toutefois, par un calcul ab initio avec CI, Diekmann et al. [45] ont trouvé que la saturation de couches se produit pour  $m = 3, 5$  et  $9$  ( $H_9^+$ ,  $H_{13}^+$  et  $H_{21}^+$ ).

Hirao et Yamabe [60] ont identifié, par un calcul ab initio (niveau SCF avec CI) pour un ensemble d'agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  ( $1 \leq m \leq 5$ ), que l'ion  $H_{13}^+$  ( $m = 5$ ) est particulièrement stable.

Concernant l'existence de nombres magiques, plusieurs auteurs ont formulé différentes hypothèses basées soit sur des calculs théoriques, soit sur des données thermodynamiques et collisionnelles. Voici quelques propositions de nombres magiques pour des ions  $H_n^+$  :  $n = 3, 6, 9, 12$  et  $15$  ( $H_9^+$ ,  $H_{15}^+$ ,  $H_{21}^+$ ,  $H_{27}^+$  et  $H_{33}^+$ ) [61];  $9$  et  $21$  ( $H_9^+$  et  $H_{21}^+$ ) [46];  $9, 15$ , et  $27$  ( $H_9^+$ ,  $H_{15}^+$  et  $H_{27}^+$ ) [62];  $9, 15, 19$ , et  $23$  ( $H_9^+$ ,  $H_{15}^+$ ,  $H_{19}^+$  et  $H_{23}^+$ ) [57].

Après avoir donné un aperçu sur les agrégats d'hydrogène, on peut passer au chapitre II dans lequel on va parler de la dissociation de ces agrégats et présenter l'expérience de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon issue de la collision avec un atome d'hélium à 60 keV/uma.

## Références bibliographiques

- [1] J. Leygnier, Thèse de doctorat, Centre d'Orsay, Paris (1989).
- [2] O.F. Hagen, W. Obert, *J. Chem. Phys.* 56 1793 (1972).
- [3] G. Gspann, K. Korting, *J. Chem. Phys.* 59 4726 (1973).
- [4] K. Stephan, T. D. Mark, *Chem. Phys. Lett.* 90 51 (1982).
- [5] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, *J. Chem. Phys.* 78 5067 (1982).
- [6] K. Sattler, J. Muhlbach, O. Echt, P. Pfau, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 47 160 (1981).
- [7] R. Pflaum, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. B* 33 1522 (1986).
- [8] S. C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 87 4074 (1986).
- [9] J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *Chem. Phys* 83 5520 (1985).
- [10] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* 81 3322 (1984).
- [11] M. M. Kappes, M. Schâr, P. Radi, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* 84 1863 (1986).
- [12] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Solid State Physics*, vol 40, p 27 (1987).
- [13] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux, *J. Chem. Phys.* 87 229 (1987).
- [14] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner, *Z. Phys. D* 12 199(1989).
- [15] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* 99 161 (1983).
- [16] P. J. Brucat, L. S. Zheng, C. L. Pettiette, S. Yang, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 84 3078 (1986).
- [17] U. Ray, M. F. Jarrold, J. E. Bower, J. S. Kraus, *Chem. Phys. Lett.* 159 221 (1989).
- [18] PHM 1131, Pharmacie physico-chimique 1, Chapitre 3, Interactions moléculaires, chapitre 16, R. Chang, Automne 2004.
- [19] H. M. James, A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* 1 825 (1933).
- [20] W. Kolos, C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* 32 219 (1960).
- [21] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nost. Comp., Inc., Princeton, 1950).
- [22] E. F. Mc Cormack, E. E. Eyler, *Phys. Rev. Lett.* 66 219 (1991).
- [23] A. Balakrishnan, V. Smith, B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.* 68 2149 (1992).
- [24] I.G. Kaplan, *Theory of Molecular Interactions*, in *Studies in Phys. & Theor. Chem.*, Trans. Ed. S. Fraga, M. Klobukowski, Elsevier, Oxford 1989.
- [25] H. M. Roder, L. A. Weber, R. D. Goodwin, *Thermodynamics and related properties of PH<sub>2</sub>*, National bureau of standards, Washington, (1965).
- [26] G. D. Stein, *Physics Teacher* november 503 (1979).
- [27] S. Ouaskit, Thèse de doctorat, Casablanca II (1988).
- [28] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* 99 161 (1983).
- [29] P. J. Brucat, L. S. Zheng, C. L. Pettiette, S. Yang et R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 84 3078 (1986).
- [30] W. D. Knight, K. Klemmenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 52 2141 (1984).
- [31] K. Sattler, J. Muhlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 45 821 (1980).
- [32] P. Fayet, J-P. Wolf, L. Wöste, *Phys. Rev. B* 33 6792 (1987).
- [33] W. Begemann, S. Dreihöfer, G. Ganteför, M. R. Siekmann, K. M. Meiwes-Browers, p 269 ref [3].
- [34] P. Joye, J. Van de Walles, *c.r. Ac. Sc. Paris* 301 251 (1985).
- [35] R. Clampitt, L. Gowland, *Nature*, 223 815 (1969).
- [36] K. Buchheit, W. Henkes, *Z. Angew. Phys.* 24 191 (1968).
- [37] A. Van Deursen, J. Reuss, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 11 483 (1973).
- [38] M. Farizon, thèse de doctorat, Lyon 1 (1988).
- [39] M. Farizon, B. Farizon-Mazuy, N.V. de Castro Faria, H. Chermette, *Chem. Phys. Lett.* 177 451 (1991).
- [40] Y. Yamaguchi, J.F. Gaw, R.B. Remington, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 86, 9(1987).
- [41] Y. Yamaguchi, J.F. Gaw, R.B. Remington, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 86 5072 (1987).
- [42] K. Hirao, S. Yamabe, *Chem. Phys.* 80 237 (1983).
- [43] M. Farizon, H. Chermette, B. Farizon-Mazuy, *J. Chem. Phys.* 96 (2) (1992).
- [44] B. Farizon, M. Farizon, H. Razafinjanahary, H. Chermette, *Phys. Rev. B* 60 6 (1999-II).
- [45] B. Diekmann, P. Borrmann, E. R. Hilf, *Sup. Rev. Lett.* 3, 253 (1996).

- 
- [46] E.W. Ignacio, S. Yamabe, Chem. Phys. Lett. 287 563-569 (1998).  
[47] M. Barbati, G. Jalbert, M.A.C. Nascimento, J. Phys. Chem. 113 (10) (2000).  
[48] M. Barbati, G. Jalbert, M.A.C. Nascimento, J. Phys. Chem. 114 (16): 7066-7072 (2001).  
[49] R. Prosimiti, A.A. Buchachenko, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, Theor. Chem. Acc. 106, 426-433 (2001).  
[50] R. Prosimiti, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, J. Phys. Chem. A 107, 4768-4772 (2003).  
[51] I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, Phys. Rev. Lett. 78 3669 (1997).  
[52] I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, J. Chem. Phys. 107 9482 (1997).  
[53] M. Okumura, L.I. Yeh, Y.T. Lee, J. Phys. Chem. 83, 3703 (1985).  
[54] M. Okumura, L.I. Yeh, Y.T. Lee, J. Phys. Chem. 88, 79 (1988).  
[55] K. Hiraoka et P. Kebarle, J. Chem. Phys. 62 2267 (1975).  
[56] K. Hiraoka, J. Chem. Phys. 87 4048 (1987).  
[57] K. Hiraoka and T. Mori, Chem. Phys. Lett. 157 467 (1989).  
[58] H. Chermette, H. Razafinjanahary and L. Carrion, J. Chem. Phys. 107, 10 643 (1997).  
[59] Y.K. Bae, P.C. Cosby, and D.C. Lorents, Chem. Phys. Lett. 159, 214 (1989).  
[60] K. Hirao and S. Yamabe, Chem. Phys. 80, 237 (1983).  
[61] U. Nagashima, K. Morokuma and H. Tanaka, J. Phys. Chem. 96, 4294 (1992).  
[62] A. Van Lumig and J. Reuss, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 27, 197 (1978).

## Chapitre II

# Dissociation d'agrégats d'hydrogène

### I. Interaction des particules chargées avec la matière

Une particule chargée qui passe au voisinage d'un atome peut interagir en lui conférant une partie de son énergie cinétique. L'interaction peut avoir lieu soit avec le cortège électronique, soit avec le noyau.

Dans le cas de particules chargées lourdes, c'est-à-dire à partir du proton, de masse  $m_p$ , très grande devant la masse de l'électron  $m_e$  ( $\frac{m_p}{m_e} = 1836$ ) et pour des énergies cinétiques supérieures au MeV

par nucléon, on observe un ralentissement des particules sans déviation sauf le cas beaucoup moins probable d'interaction avec un noyau du milieu, ce qui a quand même permis à Ernest Rutherford de prouver l'existence du noyau atomique !). On en conclut que la particule perd progressivement son énergie en la transférant aux électrons du milieu. Ce transfert d'énergie peut se faire par excitation (lorsqu'il est inférieur au potentiel d'ionisation) ou par ionisation des atomes du milieu.

### II. Interaction des particules chargées lourdes avec la matière (protons, deutérons, alphas, ions lourds)

Ces particules ont différentes origines : En radioactivité, ce sont les particules  $\alpha$  émises par des noyaux lourds dans la gamme d'énergie comprise entre 4 et 9 MeV. Auprès des accélérateurs de particules, ce sont, soit des ions accélérés ( $\alpha$ , p, d, ions lourds), soit des particules chargées produites par réactions nucléaires. L'énergie de ces produits ne dépassant pas quelques MeV/nucléon peuvent être considérés comme non relativistes.

Une particule chargée passant au voisinage d'un atome peut interagir avec un des électrons ou avec le noyau de l'atome. Le transfert d'énergie s'accompagne d'une perte d'énergie cinétique  $\Delta E$  pour la particule incidente. Cette énergie se retrouve sous la forme d'un éventuel changement d'état de l'atome cible (ionisation, excitation) et de l'émission éventuelle de rayonnements électromagnétiques assurant un bilan énergétique équilibré.

#### II.1. Nature de l'interaction

Une particule chargée, pénétrant dans un milieu, interagit avec les atomes du milieu et subit un ralentissement. Le ralentissement de ces ions se fait par des collisions élastiques ou inélastiques avec les électrons et les noyaux de la cible. Les calculs sont assez complexes et ne seront pas détaillés ici.

Lors de cette interaction, la force coulombienne est la plus dominante entre la particule incidente et les électrons atomiques du milieu. Les interactions avec les noyaux, que ce soit par l'intermédiaire des forces coulombiennes ou des forces nucléaires, sont exceptionnelles (environ  $10^8$  fois moins fréquentes qu'avec les électrons) et peuvent être négligées dans le processus de ralentissement. On distingue alors trois processus d'interaction majoritaires :

- Si l'interaction est assez intense, le transfert d'énergie peut être suffisant pour arracher un électron de son atome : C'est l'ionisation. Il y a création d'une paire d'ions (ion positif et électron) dans le milieu.
- Si l'interaction est insuffisante pour créer une ionisation, il y a seulement excitation : L'électron change d'état quantique et passe d'un état initial (état fondamental) d'énergie de liaison  $E_0$ , à un état final moins lié (état excité) d'énergie  $E_1$ . La particule cède au milieu une énergie  $\Delta E = E_0 - E_1$ .
- Un troisième type de processus concerne la capture électronique au cours de laquelle le projectile capture, sur une de ses orbitales externes, un électron de l'atome cible.

Dans le cas où l'énergie transférée est notablement supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, celui-ci peut être à son tour responsable d'autres excitations ou ionisations. Ces électrons secondaires énergétiques sont appelés rayons delta, et représentent une façon indirecte pour la particule chargée de transférer son énergie au milieu.

Pour les particules chargées lourdes, l'ionisation et l'excitation des atomes ou des molécules sont pratiquement les seules causes du ralentissement. Elles s'accompagnent d'un changement d'état des atomes concernés : Ce sont des collisions inélastiques.

L'énergie  $\Delta E$  transférée à l'électron lors d'une collision peut être comprise entre zéro et une valeur  $\Delta E_{\max}$ , observée dans un choc frontal et calculée en exprimant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, dans le cadre de l'approximation d'un électron au repos. Cette énergie est donnée par la formule :

$$\Delta E_{\max} = \frac{4m_0M_1E_1}{(m_0 + M_1)^2} \quad (\text{II-1})$$

où  $m_0$  est la masse au repos de l'électron,  $E_1$  l'énergie cinétique et  $M_1$  la masse au repos de la particule incidente. Comme la masse de la particule lourde est très supérieure à celle de l'électron ( $\frac{M_1}{m_0} > 10^3$ ), on peut écrire :

$$\Delta E_{\max} \cong \frac{4m_0E_1}{M_1} \quad (\text{II-2})$$

Pour une particule  $\alpha$  d'énergie incidente  $E_\alpha = 5 \text{ MeV}$ ,  $\Delta E_{\max} = 2.7 \text{ keV}$  ce qui est environ 2000 fois inférieur. En fait, les très faibles transferts d'énergie sont beaucoup plus probables que les transferts d'énergie voisins de  $\Delta E_{\max}$  car la probabilité de transfert varie comme l'inverse de  $(\Delta E)^2$ .

En conclusion, le ralentissement des particules chargées lourdes s'effectue donc au cours d'un très grand nombre d'interactions à faible transfert d'énergie et leurs trajectoires peuvent être considérées comme rectilignes. Le ralentissement est un phénomène de nature statistique. La force coulombienne, dépendant de l'inverse du carré de la distance, a une portée infinie : Il en résulte que la particule interagit simultanément avec un grand nombre d'électrons et perd ainsi graduellement et continûment de l'énergie le long de sa trajectoire. Cette propriété permet de traiter le ralentissement des particules chargées comme un phénomène continu.

## II.2. Pouvoir de ralentissement ou pouvoir d'arrêt

L'effet produit par un rayonnement sur un échantillon irradié (biologique ou non) dépend de la quantité d'énergie cédée au milieu, et plus précisément de la densité d'énergie absorbée.

Cependant, on remarque qu'à quantité égale d'énergie absorbée, l'effet produit dépend également de l'énergie du rayonnement et de sa nature : L'effet biologique est par exemple différent lorsque l'on considère des électrons ou des particules  $\alpha$ . Une manière de quantifier le transfert d'énergie d'une particule consiste à définir son pouvoir de ralentissement (ou d'arrêt) du milieu ou TEL (Transfert d'Énergie Linéique) : Cette notion représente l'énergie moyenne transférée à la matière par unité de longueur de la trajectoire de la particule et s'exprime en MeV/cm ou en keV/ $\mu\text{m}$ . Le TEL se définit donc comme :  $\text{TEL} = -\frac{dE}{dx}$ , et dépend d'une part des caractéristiques de la particule (son énergie, son nombre de masse  $A_{\text{ion}}$  et son numéro atomique  $Z_{\text{ion}}$  si c'est un ion) et d'autre part de la nature du milieu traversé. La figure II.1 représente les variations du TEL en fonction de la vitesse de l'ion ( $V_{\text{ion}}$ ) [1,2].

### II.2.1. Pertes d'énergie par collisions inélastiques

On constate que, suivant le régime de vitesse considéré, la densité d'énergie (ou TEL) s'exprime différemment [3] :

**A grande vitesse**, un traitement en perturbation au premier ordre donne un résultat satisfaisant : Le pouvoir d'arrêt des ions est donné par la fameuse formule de Bethe :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi N Z_{\text{ion}}^2 Z_{\text{cible}}}{m_e V_{\text{ion}}^2} \ln \frac{2m_e V_{\text{ion}}^2}{I} \quad (\text{II-3})$$

où  $I$  est un potentiel moyen d'ionisation présentant des oscillations avec  $Z_{\text{cible}}$ , sa valeur moyenne est de l'ordre de 10 eV par unité de  $Z_{\text{cible}}$ . La formule de Bethe impose les conditions suivantes pour être valide : L'ion doit être totalement nu dans la matière. Il faut pour cela que  $V_{\text{ion}} \gg V_{\text{électrons de l'ion}}$  et que  $V_{\text{ion}} \gg V_{\text{électrons de la cible}}$ .

Dans un modèle de Thomas-Fermi, cela impose  $V_{\text{ion}} \gg V_b Z_{\text{ion}}^{2/3}$  et  $V_{\text{ion}} \gg V_b Z_{\text{cible}}^{2/3}$ . (où  $V_b = \frac{e^2}{\hbar} = 2.2 \cdot 10^8$  cm/s, est la vitesse de Bohr).

**A vitesse intermédiaire** ( $V_{\text{ion}} \cong V_b Z_{\text{ion}}^{2/3}$ ), l'ion n'est plus totalement nu. Sa charge devient  $Z_{\text{ion}}^* e < Z_{\text{ion}} e$  ( $Z_{\text{ion}}^* e$ , charge effective) et par conséquent  $\frac{dE}{dx}$  est plus faible que ne le laisse penser la formule de Bethe. De plus, l'énergie de l'ion diminue ainsi que l'énergie maximale transmise à un électron et de plus en plus d'électrons de la cible ne peuvent être ionisés, le TEL passe donc par un maximum. A cet ordre de grandeur de vitesses, l'état de charge de l'ion fluctue.

**A faible vitesse** ( $V_{\text{ion}} \ll V_b Z_{\text{ion}}^{2/3}$ ), l'ion possède un grand nombre d'électrons. Lors d'une interaction ion-atome, il peut y avoir réarrangement des niveaux électroniques et formations d'une quasimolécule. Des électrons peuvent passer de l'ion incident à l'atome de la cible et réciproquement : Il y a échange de quantités de mouvement d'électrons proportionnel à  $V_{\text{ion}}$ . Il en résulte un TEL proportionnel à  $V_{\text{ion}}$  (Modèle de Lindhard).

### II.2.2. Pertes d'énergie par collisions élastiques

Les collisions élastiques ion-atome sont décrites dans la théorie de Lindhard [64]. Elle utilise une description statistique de l'atome du type Thomas-Fermi, qui introduit un potentiel d'interaction du type :

$$U(r) = \frac{Z_{\text{ion}} Z_{\text{cible}} e}{r} \varphi_{\text{TF}}\left(\frac{r}{a}\right) \tag{II-4}$$

avec  $a = \frac{0.8853 a_b}{\sqrt{Z_{\text{ion}}^{2/3} + Z_{\text{cible}}^{2/3}}}$ , rayon d'écran ( $a_b = 0.529 \text{ \AA}$  est le rayon de Bohr)

avec  $\frac{Z_{\text{ion}} Z_{\text{cible}} e}{r}$ , partie coulombienne et  $\varphi_{\text{TF}}\left(\frac{r}{a}\right)$ , fonction d'écran.

A partir de là, on peut calculer les sections efficaces du processus. On ne fera pas le calcul mais il est par contre très intéressant de comparer les contributions nucléaire et électronique de la perte d'énergie.

### II.2.3. Comparaison des contributions nucléaire et électronique au pouvoir d'arrêt

La figure II-1 donne une comparaison schématique des pouvoirs d'arrêt. Nous avons représenté la contribution des pertes d'énergie dues aux collisions inélastiques (de type ion-électron et on parle de pouvoir d'arrêt électronique noté  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e$ ) et également la contribution des pertes d'énergie dues aux collisions élastiques (de type ion-noyau et on parle de pouvoir d'arrêt nucléaire noté  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_v$ ). Nous pouvons donc essayer de prévoir quel serait le parcours typique d'un ion de quelques MeV. Nous définirons la notion de parcours plus loin dans ce mémoire (chapitre V).

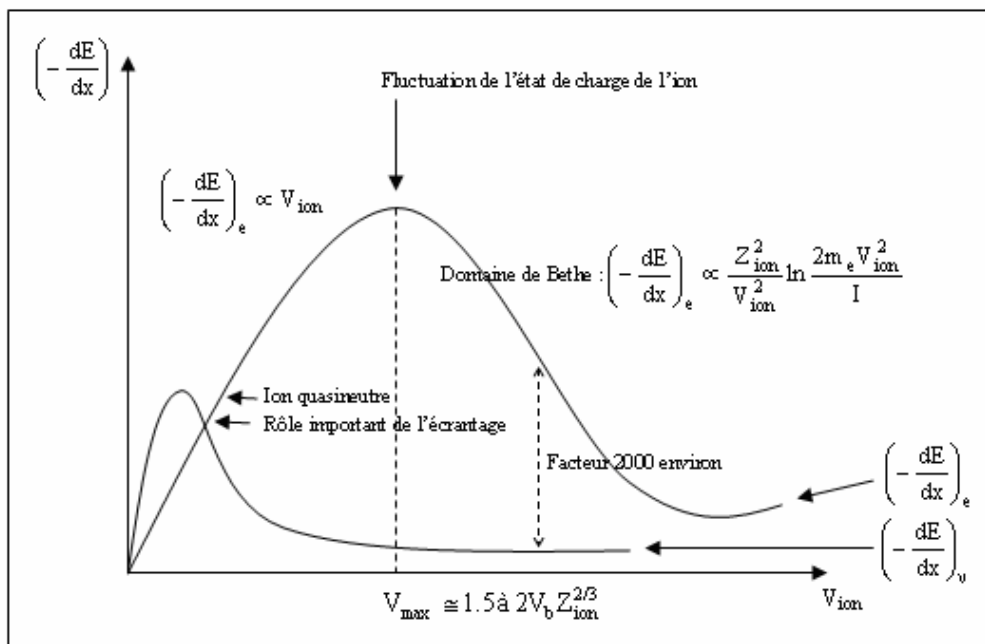


Figure II-1 : Comparaison des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie de l'ion incident [1,5].



A haute énergie, le pouvoir d'arrêt électronique est supérieur de plus de trois ordres de grandeur au pouvoir d'arrêt nucléaire, mais ce processus ne conduit qu'à des transferts de quantité de mouvement très faible, vue la désadaptation des masses, ainsi l'ion incident aura une trajectoire rectiligne.

Lorsque l'ion a perdu suffisamment d'énergie, les collisions élastiques des ions avec les atomes de la cible deviennent importantes et provoquent de fortes déviations de l'ion, son parcours devient alors chaotique.

On constate que les pertes d'énergie par collisions élastiques dominent le ralentissement de l'ion uniquement dans le régime des très faibles vitesses ( $V_{\text{ion}} \ll V_b Z_{\text{ion}}^{2/3}$ ), et deviennent négligeables au-delà. Elles sont plus précisément prépondérantes dans la région où la vitesse tend vers zéro.

### III. Fragmentation d'agrégats d'hydrogène

Lors du déplacement d'une particule massique (masse supérieure ou égale à celle du proton et de charge électrique quelconque) dans un milieu donné (solide, liquide ou gazeux), elle perd son énergie cinétique tout au long de son parcours de façon progressive. Les pertes d'énergie d'une particule massique chargée dans la matière sont illustrées par le pouvoir d'arrêt (ou Stopping Power) (voir figure II-2).

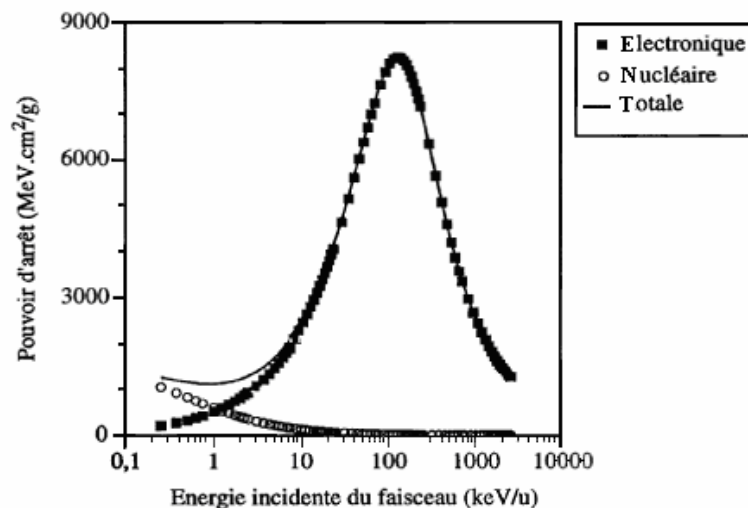


Figure II-2: Pouvoir d'arrêt d'un ion  $\text{He}^{2+}$  en fonction de son énergie incidente dans un gaz d'hydrogène d'après le programme ASTAR [6]. Le pouvoir d'arrêt total (trait plein) est constitué de deux composantes, une électronique (carré noir) et une nucléaire (cercles).

Les pertes d'énergie cinétique dans le milieu traversé sont dues au très grand nombre d'interactions entre le projectile et les atomes ou molécules du milieu avec un faible échange d'énergie chacune (quelques eV).

Microscopiquement, la particule incidente (projectile) cède ou dépose son énergie dans la matière (cible) par deux types de collisions.

- des collisions inélastiques impliquant des électrons de la cible et/ou ceux du projectile et conduisant à l'ionisation ou l'excitation des deux. Ces processus électroniques interviennent pour de grandes énergies incidentes du projectile et donnent lieu au maximum du pouvoir d'arrêt.
- des collisions élastiques sur les atomes de la cible sans modification de l'état du projectile ou de la cible. Ces processus collisionnels interviennent à plus basse énergie incidente.

Macroscopiquement, outre le ralentissement voire l'arrêt du projectile, les conséquences de ces processus sont multiples et dépendent de la nature du milieu. Dans un solide, ces processus physiques s'effectuent de manière extrêmement rapide ( $< 10^{-12}$  s) et sont à l'origine de défauts voire de profondes modifications de phase structurale [7]. Dans un liquide, elles peuvent, sur des échelles de temps plus longues ( $> 10^{-12}$  s), induire des modifications des propriétés chimiques du système (observations de corps ne préexistant pas dans le milieu après radiolyse des liquides) [8]. Pour un milieu organique, ce sont les propriétés biologiques qui peuvent être affectées sur une échelle de temps  $> 1$  s voire plusieurs années (application à la protonthérapie ou à l'hadronthérapie) [9].

La compréhension des divers mécanismes physiques, chimiques voire biologiques, intervenant à la suite d'interactions entre particules massives et matière reste un enjeu de la communauté scientifique. Les systèmes finis (en l'occurrence les agrégats) sont des systèmes particulièrement bien adaptés pour l'étude et la compréhension des tous premiers processus physiques qui ont lieu, à l'échelle moléculaire, lors de l'interaction d'un rayonnement ionisant avec la matière. En effet, après une collision avec un atome, l'étude de l'excitation et de la relaxation d'agrégats pourrait apporter des informations pouvant établir un lien entre les connaissances portant sur les collisions atomiques et celles portant sur les propriétés macroscopiques des milieux après irradiation.

Les agrégats d'hydrogène ioniques et neutres ont un intérêt très important puisqu'ils représentent l'exemple le plus simple d'agrégation moléculaire. De plus, les mécanismes de croissance et de fragmentation des agrégats  $H_n^+$  sont applicables dans de nombreux domaines de la physique appliquée. Ces cations d'hydrogène jouent un rôle significatif dans la stratosphère [10] où les molécules forment une nucléation autour des ions grâce aux forces attractives de longue portée. Comme  $H_3^+$  est l'ion dominant dans les décharges d'hydrogène et dans les plasmas c'est pourquoi il est supposé être abondant dans le milieu interstellaire [11]. La présence de ces ions fournit une première semence pour la formation des agrégats  $H_n^+$ .

La structure des agrégats d'hydrogène chargés positivement diffère de manière significative de celle des agrégats neutres. Ces derniers constituent un ensemble compact de molécules  $H_2$  faiblement lié par le biais des interactions de Van der Waals [12] tandis que les agrégats ioniques d'hydrogène positivement chargés se caractérisent par deux effets additionnels : La délocalisation de la charge électrique et la polarisation des molécules  $H_2$  due aux forces de dispersion de London. Le proton supplémentaire crée un défaut de charge ce qui tend à augmenter la stabilité du système.

Les études sur la stabilité et sur les structures sont les premiers travaux de recherche effectués sur ces agrégats. C'est en étudiant la réponse de tels systèmes à une perturbation donnée que l'on caractérise ces propriétés. Différentes méthodes expérimentales, se caractérisent par les procédés utilisés pour déposer de l'énergie dans l'agrégat, ont été développées : Impact électronique [13,14], absorption de photons [15,16], collision avec un atome à basse vitesse [17-22] et à haute vitesse [23-29].

La fragmentation de l'agrégat est due à l'excès d'énergie apporté par ces perturbations (un exemple de résultats est illustré dans la figure II-5). Des groupes de recherche se sont orientés très rapidement vers l'étude des processus conduisant à la fragmentation de ces systèmes et l'on constate que ce phénomène est caractérisé par différents processus : Dissociation unimoléculaire séquentielle [30,31], fission [15,16,20], multifragmentation [23,24,27,32,33], multiionisation [25,27,28], dissociation après capture électronique [29].

Plusieurs études de la fragmentation d'agrégats d'hydrogène par collision avec un atome d'hélium à haute vitesse (60 keV/uma) ont été faites à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) (entre autres [34-36]). L'interprétation des données permettant la caractérisation de cette

fragmentation nécessite la connaissance des mécanismes conduisant à l'excitation de l'agrégat d'où le choix de cette vitesse relative de collision ( $\sim c/100$ ). En effet, les interactions entre atomes et molécules à cette vitesse sont essentiellement d'ordre électronique et l'on peut négliger celles conduisant à des transferts de quantité de mouvement. Ces excitations électroniques peuvent être conséquentes et conduire à l'ionisation de la molécule. En outre, à 60 keV/uma la fragmentation de l'agrégat excité peut être décrite en deux étapes : L'excitation quasi-instantanée lors de la collision de l'agrégat avec l'atome suivie de la relaxation de l'agrégat excité.

Ces études ont été rendues possibles grâce au développement du dispositif expérimental de l'IPNL. L'originalité du dispositif réside dans l'accélération des agrégats de Van der Waals, la collision étant réalisée en cinématique inverse (les agrégats sont accélérés et la cible fixe étant l'hélium dans le référentiel du laboratoire), ce qui a permis de détecter tous les fragments issus de l'interaction qu'ils soient neutres ou chargés.

Après collision à haute vitesse avec l'atome d'hélium, l'agrégat d'hydrogène incident  $H_n^+$  se fragmente en atomes, molécules, ions atomiques, ions moléculaires ou agrégats fils (taille plus petite). L'analyse des fragments chargés [23,24] a montré que les fragments  $H_p^+$  produits sont de taille  $p$  impaire comprise entre 1 et  $(n-2)$  à l'exception de l'ion moléculaire  $H_2^+$ . Pour l'ensemble des agrégats, la distribution en taille des sections efficaces de production des fragments chargés a une même structure bimodale en forme de U (figure II-3) [24].

Les distributions en taille des différents fragments suivent une loi d'échelle et présentent toutes la structure bimodale. Dans la partie gauche (fragments de taille intermédiaire,  $\frac{p}{n} \leq 0.5$ ), la section efficace de production de fragments pour les agrégats incidents  $H_{21}^+$ ,  $H_{25}^+$ , et  $H_{31}^+$  suit une loi de puissance en  $\left(\frac{p}{n}\right)^{-2.6}$  (figure II-4) [24].

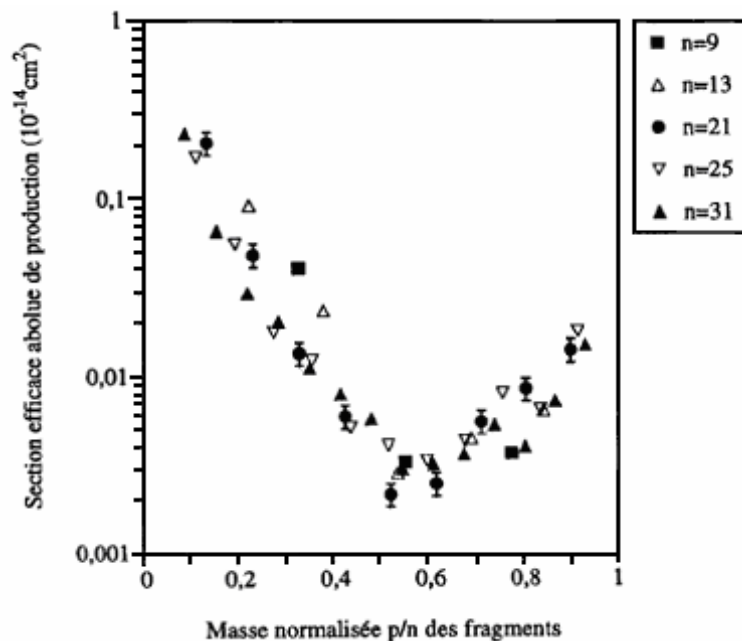


Figure II-3 : Sections efficaces absolues de production des fragments  $H_p^+$  ( $3 \leq p \leq n-2$ , impair) issus de la fragmentation des agrégats  $H_9^+$ ,  $H_{13}^+$ ,  $H_{21}^+$ ,  $H_{25}^+$ ,  $H_{31}^+$  induite par collision avec un atome d'hélium à 60 keV/u en fonction de  $p/n$  (taille du fragment normalisée à celle de l'agrégat incident) Ouaskit et al. [24].

Toujours dans le cadre de la fragmentation d'agrégats d'hydrogène, différentes distributions en taille ont été observées (voir figure II-5). Les distributions en taille présentent des profils qui dépendent des conditions expérimentales qui conduisent à des dépôts d'énergie plus ou moins importants dans l'agrégat.

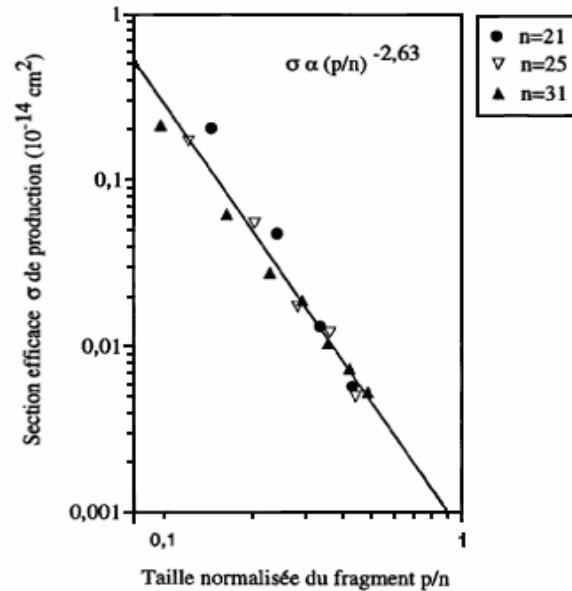


Figure II-4 : Sections efficaces absolues de production des fragments chargés  $H_p^+$  en fonction de la taille des fragments normalisée à la taille de l'agrégat incident (échelle logarithmique). La courbe correspond à l'ajustement des données par une loi de puissance en  $(p/n)^{-\tau}$  avec  $\tau = 2.63$  Ouaskit et al. [24].

Pour des collisions avec un atome à basse vitesse, les dépôts d'énergie sont généralement faibles (figure II-2). La fragmentation induite par ces faibles dépôts d'énergie est habituellement décrite en terme de système en évaporation séquentielle [18,37]. La distribution en taille de la fragmentation de ces systèmes est représentée par la courbe 1 (figure II-5).

Pour des collisions à plus haute vitesse, les dépôts d'énergie deviennent plus importants (correspondant à un pouvoir d'arrêt maximal, figure II-2); la distribution en taille observée est bimodale en général (courbe 2, figure II-5). La modification de la forme de la distribution en taille met en évidence un nouveau processus appelé multifragmentation. Les mécanismes de la multifragmentation ne sont, à ce jour, pas encore compris. Cette distribution a été observée expérimentalement pour d'autres types d'agrégats [32].

Pour de très grands dépôts d'énergie, le système initial est complètement désintégré et donne lieu seulement à des fragments de petites tailles (courbe 4, figure II-5). Par exemple, après la collision d'agrégats d'hydrogène à 60 keV/u sur une feuille de carbone, il ne reste plus que des protons et des atomes d'hydrogène, et la distribution en taille est similaire à celle de la courbe 4 [38].

Ces distributions caractérisent également la fragmentation des noyaux atomiques [40,41]. On observe également un régime intermédiaire entre la structure bimodale et la totale désintégration (courbe 3, figure II-5). Ce régime intermédiaire, caractérisé par une courbe décroissante sur toute la gamme en taille, qui n'était alors pas observé en physique des agrégats, a été mis en évidence pour la fragmentation des agrégats moléculaires d'hydrogène [39]. La distribution en taille correspondante a été observée pour des collisions, toujours à 60 keV/u, mais avec un agrégat de fullerène ( $C_{60}$ ). Sur l'ensemble des événements de fragmentation, l'énergie moyenne déposée est

alors plus conséquente que dans le cas d'une collision avec un atome d'hélium, tout en restant inférieure à l'énergie moyenne déposée lors de collision à haute vitesse sur des cibles solides minces.

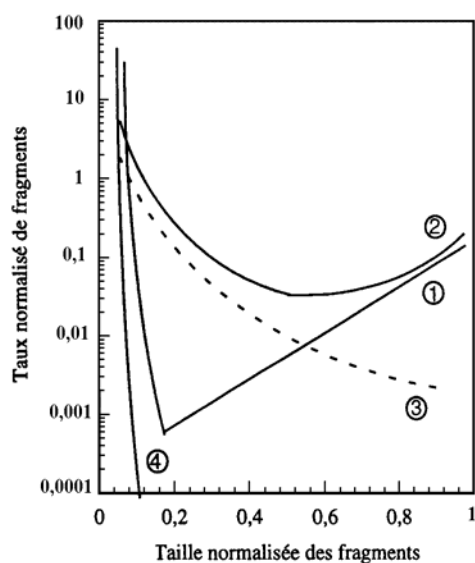


Figure II-5 : Représentation schématique du taux de production des fragments en fonction de la taille normalisée du fragment pour différents régimes de fragmentation: (1) Evaporation pour de faibles dépôts d'énergie [18,37]. (2) Evaporation et multifragmentation; structure bimodale [24,32]. (3) Le régime de multifragmentation [39]. (4) Complète désintégration pour de forts dépôts d'énergie [38].

La Figure II-6 a) représente, dans le cadre de la fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$ , le taux de production en ion  $Y_p$  (c'est-à-dire le nombre d'ions  $H_p^+$  divisé par le nombre total d'agrégats incidents détruits) en fonction de la taille du fragment normalisée à celle de l'agrégat incident (ici  $p/25$ ).

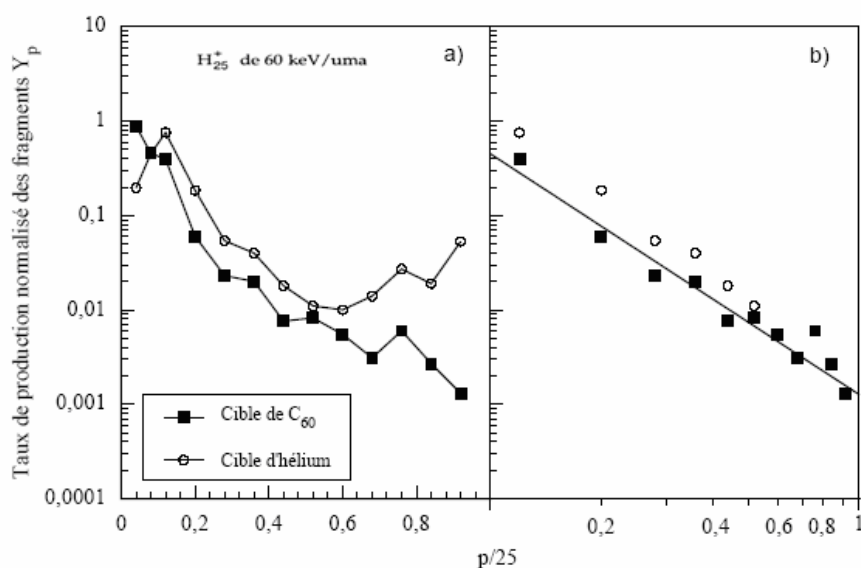


Figure II-6: Taux de production  $Y_p$  des fragments, en fonction de la taille normalisée  $p/25$  des fragments, mesuré pour la fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$  induite par collision à 60 keV/uma avec un atome d'hélium ou un agrégat de fullerène ( $C_{60}$ ). a) représentation semi-logarithmique, b) représentation log-log et loi de puissance [39].

Les deux distributions en taille sont celles observées pour la fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$  induite par une collision à haute vitesse (60 keV/uma) sur deux types de cible : Un atome d'hélium et un agrégat de fullerène ( $C_{60}$ ). Alors que la fragmentation de l'agrégat d'hydrogène sur une cible atomique présente une distribution en taille de structure bimodale, celle induite par une collision avec une cible de fullerène fait apparaître une distribution avec une décroissance monotone. Celle-ci est typique du régime intermédiaire de multifragmentation initialement observé en physique nucléaire.

Plus remarquable est la représentation de cette distribution en taille en échelle log-log (Figure II-6 b). Il apparaît alors que la distribution forme une loi de puissance sur l'ensemble des tailles  $p$  comprises entre  $3 \leq p \leq 23$  et l'exposant  $\tau = 2.56$ . Comme pour la Figure II-6 a), les résultats obtenus pour une cible d'hélium sont également représentés et suivent également une loi de puissance pour la partie de la distribution correspondant aux petites tailles (c'est-à-dire pour les fragments de taille comprise entre 3 et 11 u.a.).

Il apparaît que la présente loi de puissance est très similaire à celle du régime intermédiaire observée dans le cadre de la fragmentation de noyaux atomiques [40,41]. En effet, la distribution en taille des fragments présente alors une loi de puissance avec un exposant de l'ordre de 2.6 et ce également pour des données inclusives (c'est-à-dire l'ensemble des données sans distinction des paramètres d'impact ou des énergies d'excitation).

Pour la fragmentation des noyaux atomiques, le changement de forme de la distribution en taille des fragments et particulièrement les lois d'échelle et la loi de puissance observées, en régime intermédiaire, ont été discutées depuis une dizaine d'années de manière originale en concertation avec la communauté de la physique statistique. Il apparaît que ces caractéristiques pourraient être des conséquences d'un comportement critique associé à la fragmentation du noyau atomique excité [41]. Un changement d'état thermodynamique de la matière nucléaire pourrait être à l'origine d'un tel comportement critique. Ces résultats ont ouverts de nouvelles perspectives pour la physique statistique; particulièrement, il devient nécessaire de reconsidérer les théories des transitions de phase pour les systèmes de taille finie [42].

Les distributions en taille observées dans la fragmentation d'agrégats moléculaires induite par collision avec un atome témoignent de l'existence d'un processus de relaxation de l'agrégat excité autre que l'évaporation ou la totale désintégration de l'agrégat. Ce processus est appelé multifragmentation par analogie avec le régime de fragmentation observé pour les noyaux atomiques. Certaines caractéristiques de ces distributions en taille conduisent à poser la question de l'existence d'un comportement critique et d'un changement d'état associés à la multifragmentation de ces systèmes finis.

#### **IV. Collision des agrégats moléculaires d'hydrogène avec un atome d'hélium à très grande vitesse – Dissociation**

Peu d'expériences ont été réalisées concernant la collision induisant la dissociation des agrégats d'hydrogène ioniques. Van Lumig et Reuss [17-19] ont étudié la dissociation de ces agrégats ioniques d'hydrogène pour différentes cibles (He, Ar,  $N_2$ ) à basses énergies (200-850 eV). Pour la cible d'azote  $N_2$ , ils ont observé une augmentation de la section efficace de dissociation des agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  ( $m \leq 9$ ) en fonction de la taille des agrégats en suivant une loi de puissance  $m^{2/3}$ . Cette dépendance avait une interprétation basée sur des considérations géométriques simples. Pour un agrégat sphérique de densité uniforme, le volume est proportionnel au nombre de molécules et

par la suite le rayon est proportionnel à la racine cubique de  $m$ . Donc, la section efficace géométrique est proportionnelle au carré du rayon et ainsi à  $m^{2/3}$ . Après élargissement des résultats aux agrégats  $H_n^+$  ( $3 \leq n \leq 41$ ), ils ont conclu que la section efficace de dissociation croît linéairement avec la taille de l'agrégat. Il faut noter que pour les agrégats de petite taille ( $n \leq 21$ ), la dépendance en  $m^{2/3}$  diffère peu d'une dépendance linéaire.

Les premières expériences étudiant la fragmentation de ces agrégats moléculaires chargés ont été faites à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon par le groupe Interaction Particule Matière (IPNL-IPM). L'accélérateur d'agrégats de Van der Waals permet à partir d'une source cryogénique, d'accélérer les agrégats d'hydrogène jusqu'à une vitesse de l'ordre de 3 MeV. Leur énergie peut être choisie dans la gamme de 60 à 100 keV. Les agrégats  $H_n^+$  (projectiles de taille  $3 \leq n \leq 35$ ) sont accélérés à une vitesse vertigineuse correspondant à  $3.39 \cdot 10^6$  m/s qui est de l'ordre de la vitesse de Bohr ( $\sim c/137 = 2.2 \cdot 10^6$  m/s) et ensuite collisionnés avec le gaz d'hélium (cible atomique neutre). Dans cette gamme de vitesse, la collision entre un atome d'hélium (cible) et une entité atomique ou moléculaire (projectile) induit de manière prépondérante deux types de phénomènes : La capture électronique (simple ou double) ou l'excitation électronique du projectile pouvant aller jusqu'à la simple ionisation voire double.

L'expérience a été réalisée en cinématique inverse (les agrégats sont accélérés) ce qui permet la détection des fragments neutres et chargés. L'utilisation de techniques de coïncidence a permis de déterminer les différents canaux de fragmentation.

La section efficace de capture d'un électron de la cible par l'agrégat est égale à celle de l'ion  $H_3^+$ , et ce, pour toute la gamme en taille d'agrégats étudiée. De même, la section efficace de dissociation du coeur  $H_3^+$  de l'agrégat ne dépend pas de la taille de l'agrégat. Ces processus de fragmentation sont donc issus de l'interaction entre le coeur  $H_3^+$  de l'agrégat et l'atome d'hélium sans ionisation d'un autre constituant de l'agrégat. En revanche, les sections efficaces de perte d'une, de deux et de trois molécules par l'agrégat et la section efficace de dissociation de l'agrégat en tous ses constituants moléculaires dépendent fortement de la taille de l'agrégat. Cette dépendance avec la taille est très différente de celle mesurée pour l'évaporation spontanée de molécules par l'agrégat. Le processus de perte de molécules induite par collision correspond donc à un mécanisme de dissociation différent. Compte tenu des singularités observées pour la dépendance avec la taille, les agrégats  $H_9^+$ ,  $H_{15}^+$ ,  $H_{19}^+$  et  $H_{29}^+$  pourraient être le coeur des agrégats de plus grande taille. Ces observations sont en accord avec les effets de tailles, plus faibles, observés pour la section efficace de dissociation (ensemble des processus). Les valeurs de la section efficace associée au processus d'au moins une ionisation de l'agrégat montrent qu'environ 80 % des événements de fragmentation résultent de ce processus [35].

Les spectres obtenus ont été mesurés en régime de collision unique. Selon le paramètre d'impact et l'énergie transférée plusieurs voies de dissociation sont possibles et conduisant à différentes configurations de fragments émergents. La superposition de toutes ces configurations pour un grand nombre d'agrégats dissociés conduit à des spectres de nature "inclusive". Seules des mesures de coïncidences entre les fragments pris un par un permettront de remonter à la détermination "exclusive" de chacune des configurations individuelles. Les spectres de masse, obtenus dans le cas

des fragments  $H_p^+$  ( $5 \leq p \leq n-2$ ), sont de nature inclusive. Un exemple de ces spectres, obtenu pour un taux de dissociation de 20 %, est présenté dans la figure II.7 a). Le spectre fait apparaître 11 pics bien séparés d'énergie comprise entre 300 et 1480 keV. Le pic d'énergie maximale correspond à la détection des agrégats transmis non dissociés.

Des spectres similaires ont été obtenus avec des agrégats de différentes masses notamment les agrégats  $H_5^+$ ,  $H_7^+$ ,  $H_9^+$  et  $H_{21}^+$ . La quasi-totalité des fragments produits sont de masse impaire vu que la production des fragments de taille paire est faible.

Dans la figure II.7 b), on présente l'ensemble des résultats obtenus depuis le début de l'expérience "Fragmentation d'agrégats". L'ensemble de ces mesures a été effectué sur la période 1993-1996 après plusieurs montages et démontages de tout le dispositif expérimental. Le calcul des valeurs moyennes montre que la section efficace totale de dissociation augmente avec la taille de l'agrégat ( $3 \leq n \leq 35$ ) et varie entre  $(2.77 \pm 0.11)10^{-16} \text{ cm}^2$  pour l'ion  $H_3^+$  et  $(44.98 \pm 6.75)10^{-16} \text{ cm}^2$  pour l'ion  $H_{35}^+$ .

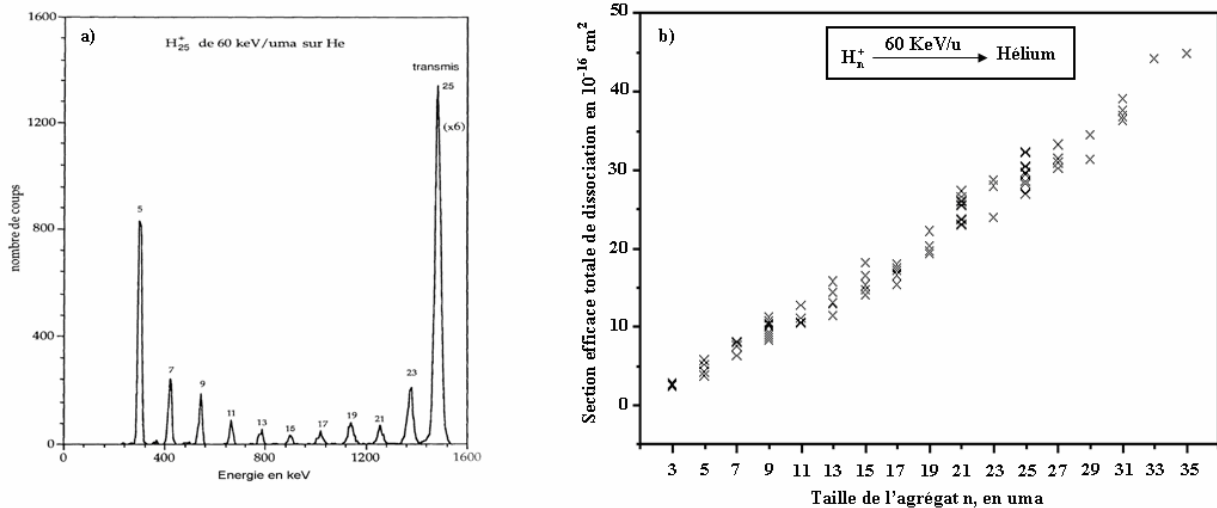


Figure II.7 : a) Spectre de fragments chargés produits par dissociation de l'agrégat  $H_{25}^+$  dans une cible d'hélium d'une épaisseur de  $0.96 \cdot 10^{14} \text{ atomes/cm}^2$  [34]. b) Section efficace totale de dissociation des agrégats  $H_n^+$  ( $3 \leq n \leq 35$ ) par impact sur un atome d'hélium à 60 keV/u [43].

Les résultats de calculs ab initio montrent que les agrégats d'hydrogène  $H_n^+$  peuvent être considérés comme formés d'un coeur ionique  $H_3^+$  autour duquel sont nucléées des molécules d'hydrogène  $H_2$ . Un agrégat moléculaire d'hydrogène peut donc être décrit comme un soluté  $H_3^+$  solvaté par un solvant de dihydrogène pour donner un système moléculaire de formule semi-développée  $H_3^+(H_2)_m$  avec  $m = (n-3)/2$ . Afin d'avoir une idée au préalable sur la collision d'un agrégat avec un atome d'hélium, il est préférable de présenter les expériences réalisées à l'IPNL concernant les collisions des deux entités  $H_3^+$  et  $H_2$  avec un atome d'hélium à 60 keV/u. Nous présentons dans le paragraphe suivant le résumé de cette étude réalisée par F. Gobet [36].



## V. Collisions d'un ion $H_3^+$ et de la molécule $H_2$ (constituants de l'agrégat d'hydrogène) avec un atome d'hélium à haute vitesse

### V.1. Introduction

Une connaissance des processus produits lors des collisions d'un proton et d'un atome d'hydrogène avec un atome d'hélium nous donne des idées premières sur le résultat des collisions d'un atome d'hélium avec les entités moléculaires  $H_3^+$  et  $H_2$  (seuls constituants des agrégats moléculaires d'hydrogène  $H_n^+$ ). Les informations tirées de ces dernières collisions sont déterminantes pour pouvoir comprendre les phénomènes de fragmentation d'agrégats  $H_n^+$  induite par collision avec cette même entité atomique He. Dans la littérature, des études expérimentales et théoriques ont été faites sur les collisions entre un atome d'hélium avec un atome d'hydrogène et également avec un proton [44]. Dans cette même voie, des études sur les collisions des entités  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  et la molécule  $H_2$  avec différentes cibles gazeuses à des énergies comprises entre quelques keV et quelques MeV ont retrouvé un nouvel intérêt aussi bien sur le plan théorique que dans plusieurs domaines (chimie, astrophysique, astrochimie, fusion et en physique des plasmas) [45-53].

Sur le plan théorique, les différentes approches adoptées dépendent de la vitesse incidente du projectile. Trois domaines de vitesse sont distinguables : Basses vitesses, vitesses intermédiaires et hautes vitesses. Le paramètre important qu'on peut comparer à la vitesse orbitale de l'électron actif est la vitesse relative. En effet, la description des processus de capture et d'excitation électroniques dépend du temps d'interaction qu'on peut également comparer au temps de précession de l'électron dans la cible ou le projectile. Les différents modèles actuels rendent plus ou moins compte de la dépendance des sections efficaces des différents processus observés expérimentalement avec la vitesse du projectile incident.

Dans la gamme de vitesses que l'on a utilisée à l'IPNL, la collision entre un atome d'hélium (cible) et une entité atomique ou moléculaire (projectile) induit de manière prépondérante deux types de phénomènes : Une simple capture électronique voire double ou une excitation électronique du projectile pouvant aller jusqu'à une simple ionisation voire double. Une série d'expériences a été effectuée par le groupe IPM de l'IPNL sur les collisions des agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  ( $1 \leq m \leq 14$ ) avec un atome d'hélium à 60 keV/uma [29,35].

L'excitation du cortège électronique peut aboutir soit à la capture électronique, soit à une perturbation du nuage électronique du système sans échange d'électrons entre cible et projectile; par exemple, un ou plusieurs électrons du système peuvent être emmenés par cette perturbation jusqu'à des états du continuum et par conséquent au moins l'un des deux constituants (projectile ou cible) est alors ionisé. Si l'un de ces constituants est de nature moléculaire, l'ionisation de la molécule peut être suivie ou non d'une dissociation de celle-ci. Néanmoins, des excitations électroniques peuvent également induire une dissociation sans ionisation de la molécule.

L'une des caractéristiques de la fragmentation d'agrégats d'hydrogène, induite par collision à haute vitesse avec un atome d'hélium, est la prédominance des processus d'ionisation, qui a été mise en évidence par le groupe IPM-IPNL [37].

Donc, dans cette gamme d'énergies à laquelle on travaille, la fragmentation de l'agrégat est due essentiellement aux excitations électroniques pouvant aller jusqu'à l'ionisation. Des études similaires ont été effectuées sur des agrégats de fullerène ( $C_{60}$ ) [32] et sur de petits agrégats de carbone [54]. La modélisation des processus de capture ou d'excitation électronique est très délicate. La majorité des études théoriques utilisent des modèles ajustés, basés sur ceux décrivant les différents processus à basse et à haute vitesse. D. Belkic utilise un modèle d'électrons

indépendants qui décrit bien la capture électronique d'un proton pour la gamme d'énergie comprise entre 50 keV et 50 MeV sur différentes cibles (He, N et O) [55]. A plus basse vitesse, ses approximations négligeant les interactions électron-électron ne sont plus vérifiées. W. Fritsch et C.D. Lin ont décrit, à partir d'un modèle basse vitesse étendu à une partie du régime intermédiaire, la collision d'un proton avec un atome d'hydrogène pour  $1 \text{ keV} \leq E \leq 20 \text{ keV}$  [56] et les résultats obtenus sont en accord avec les résultats expérimentaux pour des énergies comprises entre 1 et 5 keV. En outre, un accord qualitatif est observé vis-à-vis des excitations électroniques pour des énergies incidentes plus grandes. Ils ont observé en plus une évolution des mécanismes d'excitation quand l'énergie incidente augmente. A basse énergie, l'interaction est due à un couplage rotationnel alors que pour de plus hautes énergies c'est un processus d'excitation électronique qui domine.

Le temps de collision est en fait très court devant le temps caractéristique de mouvement des noyaux dans le système moléculaire ce qui a permis l'exploration de nouvelles voies. Effectivement, dans le régime de vitesses intermédiaires, la vitesse relative entre le projectile et la cible est de l'ordre de la vitesse de Bohr. En conséquence, le temps d'excitation entre les deux corps est très court ( $\sim 10^{-16}$  s) et il est plus petit que la durée caractéristique d'une dissociation ( $\sim 10^{-15}$  s). Ces temps sont très petits devant les périodes de rotation ( $\sim 10^{-13}$  s) et de vibration ( $\sim 10^{-14}$  s) des noyaux d'une entité moléculaire. De ce fait, les mouvements rotationnel et vibrationnel peuvent être considérés comme étant "gelés" durant l'excitation [57] et par la suite les processus dissociatifs d'une molécule peuvent être décrits en deux étapes [58]. En premier lieu, une modification du cortège électronique du système se produit et peut conduire à un processus de capture ou d'ionisation et ce pendant le temps de collision entre le projectile et la cible. En second lieu, les noyaux des entités moléculaires relaxent sous l'effet des modifications du nuage électronique et peuvent conduire à la dissociation de la molécule et ce pendant un intervalle de temps beaucoup plus long.

Sur ces mêmes considérations, des extensions des modèles "basse vitesse" sont développées. Elles consistent à traiter l'interaction en fixant les distances interatomiques des molécules pendant le temps de la collision tout en tenant en compte l'ensemble des constituants (noyaux et électrons). Les études théoriques de M. Bacchus-Montabonel sur la capture électronique de  $B^{3+}$  sur une molécule d'hydrogène donnent des résultats en très bon accord avec les résultats expérimentaux pour des énergies comprises entre 10 et 170 keV [59].

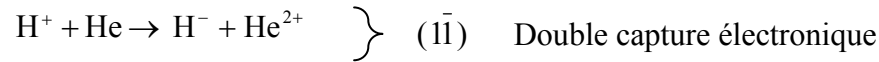
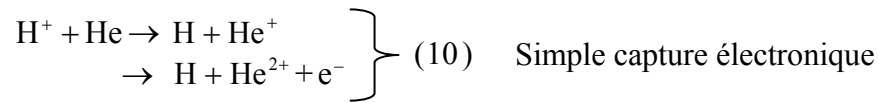
C'est dans cet intervalle que se trouvent les énergies auxquelles ont été faites les dernières études expérimentales des collisions des entités hydrogénées ( $H^+$ , H,  $H_2$ ,  $H_3^+$ ) sur un atome d'hélium notamment à 50 keV/u et à 60 keV/u au sein du groupe IPM-IPNL. Nous allons décrire par la suite le résumé de cette étude très détaillée effectuée par F. Gobet [36].

## V.2. Processus de changement de charges entre un proton et un atome d'hydrogène avec un atome d'hélium

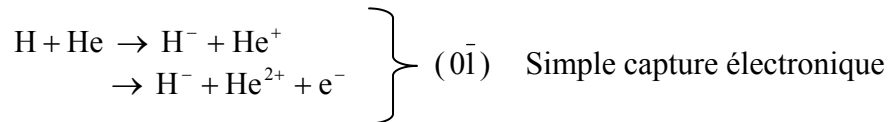
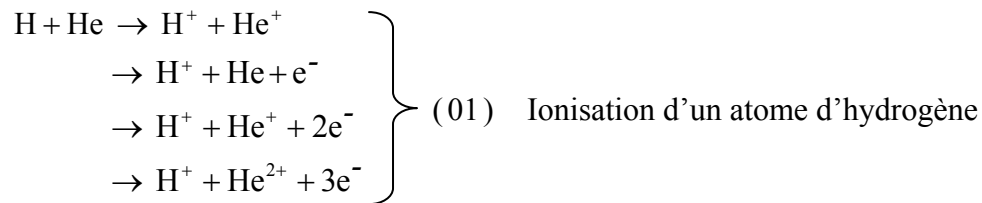
L'étude de la capture électronique ou de l'ionisation des entités atomiques est primordiale pour l'étude de la collision entre un atome et une entité moléculaire. Effectivement, suite à la perturbation du nuage électronique d'une molécule, il se produit un mouvement des noyaux : C'est la relaxation de la molécule excitée.

A l'issue de l'interaction les différents atomes peuvent exister dans des états excités. Les différents canaux qui sont observés pour des collisions  $H^+$  avec He ou H avec He et qui correspondent à un changement de charges du projectile sont les suivants :

### a. Processus de changement de charges entre un proton d'hydrogène et un atome d'hélium



### b. Processus de changement de charges entre un atome d'hydrogène et un atome d'hélium



Le principe de calcul des sections efficaces est basé sur la méthode de variation de l'épaisseur de cible en régime de collision unique ( $\leq 4 \cdot 10^{-14}$  atomes/cm<sup>2</sup>) et en se reportant aux travaux de S. K. Allison [44]. Les valeurs qu'ils ont trouvées sont reportées dans le tableau suivant :

Processus	Section efficace en $10^{-16} \text{ cm}^2$	Energie du faisceau	
		50 keV/uma	60 keV/uma
Simple capture électronique	$\sigma_{10}$	$1.37 \pm 0.21$	$1.15 \pm 0.17$
Double capture électronique	$\sigma_{1\bar{1}}$	$0.0063 \pm 0.00094$	$0.00387 \pm 0.00058$
Ionisation	$\sigma_{01}$	$1.68 \pm 0.25$	$1.48 \pm 0.22$
Simple capture électronique	$\sigma_{0\bar{1}}$	$0.057 \pm 0.009$	$0.048 \pm 0.007$

Tableau II-1 : Sections efficaces de changement de charge pour des faisceaux de protons et d'atomes d'hydrogène à 50 keV et 60 keV [44].

Plusieurs études expérimentales effectuées à des énergies comprises entre quelques keV et plusieurs MeV ont permis de trouver une dépendance en vitesse des sections efficaces de changement de charges. Les résultats de ces études y compris celle effectuée auprès de l'accélérateur SAMES par F. Gobet [36] sont traduits sur la figure II-8.

Pour le processus de simple capture électronique d'un proton (Figure II-8 a) ou d'un atome d'hydrogène (Figure II-8 b), on observe la même dépendance en vitesse (autrement en énergie de particule incidente) à une différence d'ordre de grandeur. On note un maximum de sections

efficaces dans l'intervalle [10 keV, 100 keV] (domaine de vitesses intermédiaires). A très hautes vitesses, on constate une décroissance rapide de la section efficace pour les réactions.

Pour le processus de double capture électronique (Figure II-8.c), on remarque que la courbe devient plus serrée autour d'un maximum de 40 keV (toujours dans le domaine de vitesses intermédiaires). En outre, la section efficace de double capture électronique est 2 à 3 fois plus petite que celle de la simple capture électronique.

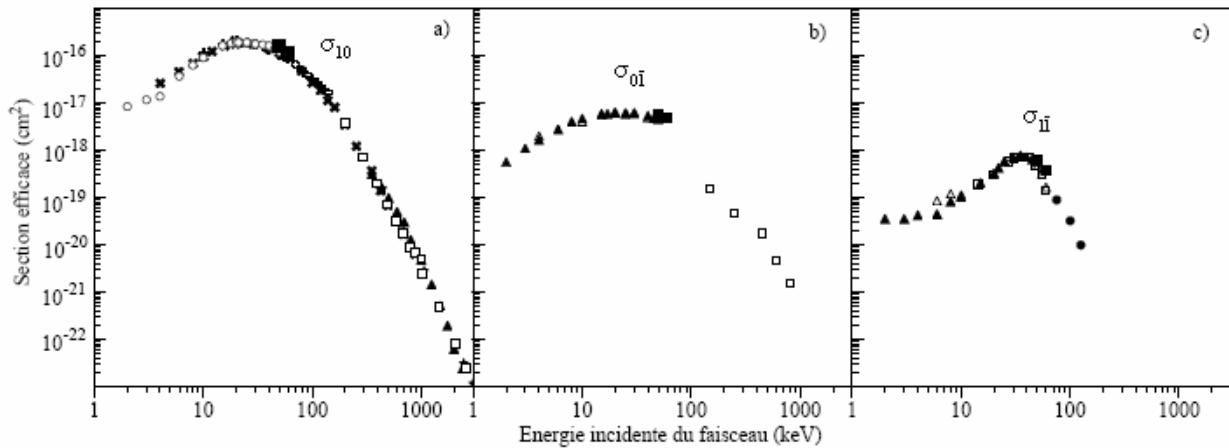


Figure II-8 : Evolution de la section efficace de capture électronique en fonction de l'énergie du faisceau. a)  $\circ$  J. F. Williams et D. N. F. Dunbar [45],  $\times$  P. M. Stier et C. F. Barnett [60,61],  $+$  F. J. de Heer et al. [62],  $\square$  U. Schryber [63],  $\blacktriangle$  J. F. Williams [64],  $\blacksquare$  F. Gobet [36]. b)  $\blacktriangle$  J. F. Williams [65],  $\triangle$  M. Y. M. Fogel et al. [66],  $\square$  U. Schryber [67],  $\blacksquare$  F. Gobet [36]. c)  $\blacktriangle$  J. F. Williams [68],  $\triangle$  M. Y. M. Fogel et al. [69],  $\square$  U. Schryber [67],  $\bullet$  L. H. Toburen et M.Y. Nakai [70],  $\blacksquare$  F. Gobet [36].

Quant à l'ionisation d'un atome d'hydrogène par un atome d'hélium, on trouve plusieurs études dans la même gamme de vitesse [36,44,65,71]. La figure II-9, traduit également une dépendance en énergie avec une décroissance beaucoup plus lente au-delà de 100 keV. Elle présente tout de même un maximum ( $\sim 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) qu'on peut comparer à celui de la simple capture électronique.

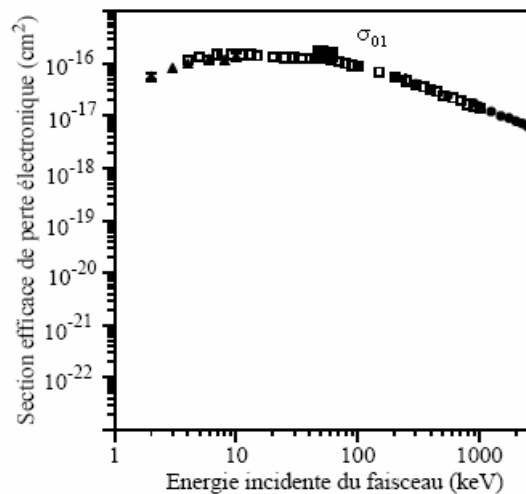


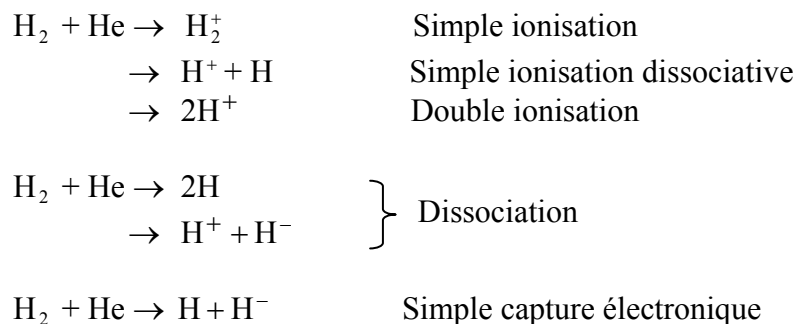
Figure II-9 : Evolution de la section efficace de perte électronique par un atome d'hydrogène en fonction de l'énergie du faisceau.  $\square$  S. K. Allison [44],  $\blacksquare$  F. Gobet [36],  $\blacktriangle$  N. J. F. Williams [65],  $\bullet$  L. H. Toburen et al. [71].

En conclusion, la collision à haute vitesse relative entre un atome d'hélium (cible) et un proton ou un atome d'hydrogène (projectile) conduit à des processus d'échange de charges du projectile : Capture électronique ou ionisation. Pour ces différents processus, les sections efficaces présentent un maximum plus ou moins marqué autour d'une énergie incidente moyenne comprise entre 20 et 40 keV. Les mesures effectuées auprès de l'accélérateur SAMES ont été réalisées pour des faisceaux de 50 et 60 keV. Ces mesures sont en bon accord avec les données obtenues par les autres auteurs. Cette gamme d'énergie correspond à des vitesses relatives du projectile par rapport à la cible de l'ordre de la vitesse de Bohr.

L'ensemble des résultats des travaux qui ont été cités montre, que pour cette gamme d'énergie incidente, les collisions peuvent induire des excitations électroniques pouvant aller jusqu'à l'ionisation. En outre, il apparaît que les canaux d'échanges de charge (capture électronique) sont importants dans cette gamme d'énergie. L'ensemble de ces résultats dans ce domaine d'énergie incidente avait ainsi motivé le développement de l'accélérateur d'agrégats de l'IPNL à 60 keV/u pour l'étude de la fragmentation des agrégats d'hydrogène  $H_n^+$ . Ces systèmes moléculaires étant constitués d'un ion moléculaire  $H_3^+$  et de molécules de dihydrogène, nous nous attacherons dans la prochaine partie à étudier les processus de capture et d'excitation électronique (pouvant aller jusqu'à l'ionisation) de ces entités.

### V.3. Collision de la molécule d'hydrogène avec un atome d'hélium à haute vitesse

Lors de sa collision avec un atome d'hélium, la molécule d'hydrogène peut se dissocier selon des processus différents. L'on énumère les canaux suivants :



De nombreux travaux concernant l'excitation de la molécule  $H_2$  par impact atomique ont été réalisés [51,72]. Par contre, les mesures de sections efficaces de dissociation de la molécule de dihydrogène sont plus rares [73].

Les mesures de ces sections efficaces totales de dissociation de la molécule  $H_2$  pour des faisceaux d'énergies de 50 keV/u et de 60 keV/u ont donné les résultats suivants :

$$\begin{array}{l}
 \text{A 50 keV/u : } \sigma_{\text{Dissociation}}(H_2) = (3.13 \pm 0.47) 10^{-16} \text{ cm}^2 \\
 \text{A 60 keV/u : } \sigma_{\text{Dissociation}}(H_2) = (3.15 \pm 0.47) 10^{-16} \text{ cm}^2
 \end{array}$$

Le tableau II-2 contient les rapports de branchements et les sections efficaces partielles des différents processus mesurés à l'IPNL [36] à 50 et 60 keV/u.

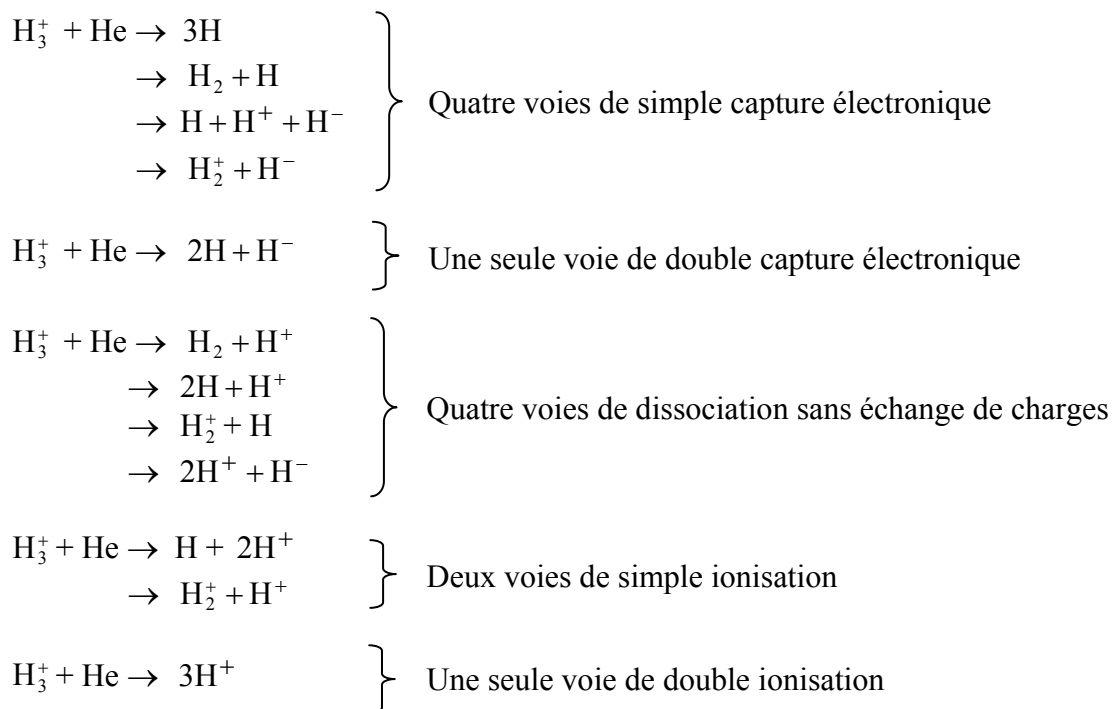
Processus p	Rapport de branchement $R_p$		Section efficace $\sigma_p$ en $10^{-16} \text{cm}^2$	
	50 keV/u	60 keV/u	50 keV/u	60 keV/u
$\text{H}_2^+$ (Simple ionisation)	$0.498 \pm 0.025$	$0.476 \pm 0.024$	$1.56 \pm 0.23$	$1.49 \pm 0.22$
$\text{H} + \text{H}^+$ (Simple ionisation)	$0.294 \pm 0.015$	$0.305 \pm 0.015$	$0.92 \pm 0.14$	$0.96 \pm 0.14$
$2\text{H}$ (Dissociation)	$0.141 \pm 0.007$	$0.158 \pm 0.008$	$0.44 \pm 0.12$	$0.50 \pm 0.13$
$\text{H}^+ + \text{H}^-$ (Dissociation)	$(1.63 \pm 0.08) 10^{-3}$	$(1.52 \pm 0.08) 10^{-3}$	$0.0051 \pm 0.0008$	$0.0048 \pm 0.0007$
$2\text{H}^+$ (Double ionisation)	$0.067 \pm 0.003$	$0.063 \pm 0.003$	$0.21 \pm 0.03$	$0.20 \pm 0.03$
$\text{H}^- + \text{H}$ (Capture électronique)	$(1.02 \pm 0.05) 10^{-3}$	$(0.99 \pm 0.05) 10^{-3}$	$0.0032 \pm 0.0005$	$0.0031 \pm 0.0005$

Tableau II-2 : Rapports de branchement et sections efficaces des différents processus pour des faisceaux d'hélium à 50 et 60 keV/u [36].

#### V.4. Collision d'un ion $\text{H}_3^+$ avec un atome d'hélium à haute vitesse

Les mêmes processus produits par la collision d'un atome d'hydrogène et un atome d'hélium, sont également observés pour la collision  $\text{H}_3^+ - \text{He}$ , notamment ceux de capture et d'excitation électroniques pouvant aller jusqu'à l'ionisation et même à la disparition de cet ion moléculaire. A la suite de ces processus, l'entité moléculaire relaxe et peut se dissocier.

Les différents canaux identifiables sont :



Les atomes d'hydrogène, les ions  $H^-$  ou les molécules de dihydrogène résultant de la dissociation de  $H_3^+$  peuvent se trouver dans des états excités. Chaque canal est caractérisé par une section efficace. La somme de toutes ces sections efficaces, dites partielles, est appelée section efficace totale de dissociation; elle correspond à la dissociation de l'entité moléculaire initiale.

Les mesures de ces sections efficaces totales de dissociation de l'ion moléculaire  $H_3^+$  pour des faisceaux d'énergies de 50 keV/u et de 60 keV/u ont donné les résultats suivants :

$$\text{A } 50 \text{ keV/u : } \sigma_{\text{Dissociation}}(H_3^+) = (3.35 \pm 0.50) 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$\text{A } 60 \text{ keV/u : } \sigma_{\text{Dissociation}}(H_3^+) = (2.77 \pm 0.42) 10^{-16} \text{ cm}^2$$

Plusieurs travaux concernant l'excitation des ions moléculaires  $H_3^+$  lors de la collision avec un atome d'hélium ont été effectués [45-49]. N. de Castro Faria et ses collaborateurs [50,73-76] ont réalisé des travaux importants et sont d'ailleurs les premiers qui ont effectué des mesures de la section efficace totale de dissociation de cet ion moléculaire pour des collisions avec des atomes à des énergies comprises entre 200 et 1300 keV/u.

L'ensemble de ces mesures de la section efficace totale de dissociation de  $H_3^+$  sont reportées sur la figure II-10 en prenant pour l'énergie du faisceau l'énergie par unité de masse atomique. On observe une décroissance continue de la section efficace avec l'énergie du faisceau dans le domaine d'étude. Ce comportement est équivalent à ceux observés précédemment pour les changements de charge du proton ou de l'atome d'hydrogène. Notons que cette section efficace décroît d'un ordre de grandeur dans la gamme d'énergie comprise entre 50 keV/u et 1 MeV/u.

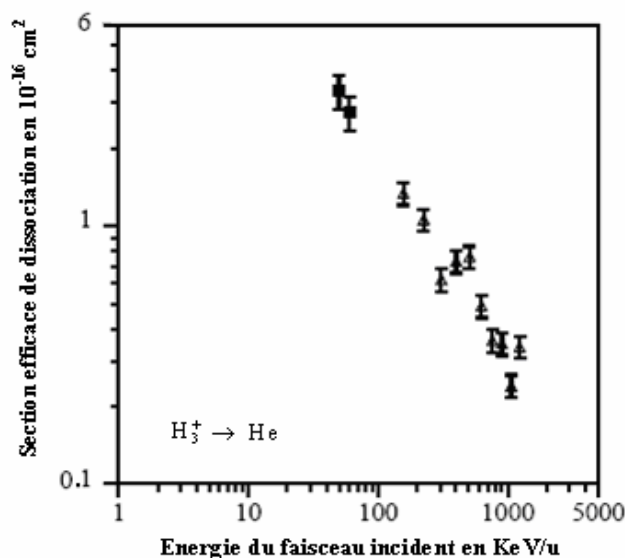


Figure II-10 : Evolution de la section efficace totale de dissociation de l'ion  $H_3^+$  avec l'énergie du faisceau.  $\Delta$  W. Wolff et al. [74],  $\blacksquare$  F. Gobet [36].

Les tableaux II-3 et II-4 contiennent les rapports de branchements et les sections efficaces des différents processus mesurés à l'IPNL [36].

Voies	Rapport de branchement	Section efficace $\sigma_p$ en $10^{-16} \text{cm}^2$
3N (Capture électronique)	$0.267 \pm 0.013$	$0.74 \pm 0.11$
$2\text{H}^+ + \text{N}$ (Simple ionisation) $\text{H}_2^+ + \text{H}^+$ (Simple ionisation)	$0.209 \pm 0.010$ $0.155 \pm 0.008$	$0.58 \pm 0.09$ $0.43 \pm 0.06$
$\text{H}^+ + 2\text{N}$ (Dissociation) $\text{H}_2^+ + \text{N}$ (Dissociation)	$0.173 \pm 0.009$ $0.123 \pm 0.006$	$0.48 \pm 0.07$ $0.34 \pm 0.05$
$3\text{H}^+$ (Double ionisation)	$0.072 \pm 0.004$	$0.20 \pm 0.03$

Tableau II-3: Rapports de branchement et sections efficaces des différents processus pour des faisceaux d'hélium à 60 keV/u [36].

Il faut noter que dans ces tableaux, la dissociation mentionnée est celle concernant la dissociation simple produite sans ionisation ni capture électronique de l'entité moléculaire.

Processus p	Rapport de branchement $R_p$	Section efficace $\sigma_p$ en $10^{-16} \text{cm}^2$
3H $\text{H}_2 + \text{H}$ $\text{H} + \text{H}^+ + \text{H}^-$ $\text{H}_2^+ + \text{H}^-$	$0.028 \pm 0.022$ $0.240 \pm 0.022$ $0.00052 \pm 0.00003$ $0.00027 \pm 0.00001$	$0.092 \pm 0.009$ $0.806 \pm 0.121$ $0.00174 \pm 0.00026$ $0.00090 \pm 0.00014$
$2\text{H} + \text{H}^-$	$0.00041 \pm 0.00002$	$0.00137 \pm 0.00021$
$\text{H}_2 + \text{H}^+$ $2\text{H} + \text{H}^+$ $\text{H}_2^+ + \text{H}$ $2\text{H}^+ + \text{H}^-$	$0.035 \pm 0.002$ $0.149 \pm 0.022$ $0.116 \pm 0.006$ $0.00025 \pm 0.00001$	$0.117 \pm 0.018$ $0.499 \pm 0.075$ $0.388 \pm 0.058$ $0.000837 \pm 0.000126$
$\text{H} + 2\text{H}^+$ $\text{H}_2^+ + \text{H}^+$	$0.230 \pm 0.011$ $0.140 \pm 0.007$	$0.770 \pm 0.115$ $0.468 \pm 0.070$
$3\text{H}^+$	$0.061 \pm 0.003$	$0.205 \pm 0.031$

Tableau II-4: Rapports de branchement et sections efficaces des différents processus pour des faisceaux d'hélium à 50 keV/u [36].

Les données expérimentales pour un faisceau d'énergie de 50 keV/u ont été obtenues auprès de l'accélérateur SAMES, tandis que celles à 60 keV/u ont été réalisées auprès de l'ensemble accélérateur d'agrégats.

## VI. Conclusion

Après collision à haute vitesse avec un atome d'hélium, l'agrégat d'hydrogène incident  $\text{H}_n^+$  se fragmente en atomes, molécules, ions atomiques, ions moléculaires ou agrégats fils (taille plus petite). L'analyse des fragments chargés a montré que les fragments  $\text{H}_p^+$  produits sont de taille p



impair comprise entre 1 et  $(n-2)$  à l'exception de l'ion moléculaire  $H_2^+$ . Pour l'ensemble des agrégats, la distribution en taille des sections efficaces de production des fragments chargés a une même structure bimodale en forme de U. Les distributions en taille des différents fragments suivent une loi d'échelle et présentent toutes la même structure.

Différentes distributions en taille ont été observées. Les distributions en taille présentent des profils qui dépendent des conditions expérimentales qui conduisent à des dépôts d'énergie plus ou moins importants dans l'agrégat. La fragmentation induite par ces faibles dépôts d'énergie est habituellement décrite en terme de système en évaporation séquentielle. Pour des collisions à plus haute vitesse, les dépôts d'énergie deviennent plus importants (correspondant à un pouvoir d'arrêt maximal) et la distribution en taille observée est généralement bimodale. Pour de très grands dépôts d'énergie, le système initial est complètement désintégré et donne lieu seulement à des fragments de petites tailles.

L'étude expérimentale de la section efficace totale de dissociation a été réalisée à l'IPNL. L'ensemble des résultats obtenus depuis le début de l'expérience "Fragmentation d'agrégats" a été effectué sur la période 1993-1996 après plusieurs montages et démontages de tout le dispositif expérimental. Le calcul des valeurs moyennes montre que la section efficace totale de dissociation augmente avec la taille de l'agrégat ( $3 \leq n \leq 35$ ) et varie entre  $(2.77 \pm 0.11)10^{-16} \text{ cm}^2$  pour l'ion  $H_3^+$  et  $(44.98 \pm 6.75)10^{-16} \text{ cm}^2$  pour l'ion  $H_{35}^+$ .

Lors des collisions d'un proton ou d'un atome d'hydrogène avec un atome d'hélium, les processus prédominants sont celui de la capture électronique et l'ionisation et ce dans le domaine des vitesses intermédiaires (énergie incidente comprise entre 10 à 100 keV/u).

On observe également les mêmes processus (capture électronique et ionisation) pour des collisions entre entités d'hydrogène ( $H_3^+$  et  $H_2$ ) et un atome d'hélium dans la même gamme de vitesse. Ces processus sont, en général, suivis d'une dissociation de l'entité moléculaire. Toutefois, la dissociation peut intervenir à la suite d'une excitation électronique sans ionisation de l'entité moléculaire. Le temps d'interaction entre le projectile et la cible est très court ( $10^{-16} \text{ s}$ ) devant les temps caractéristiques du mouvement des noyaux du projectile (toujours dans cette même gamme de vitesse). Aussi les différents processus de dissociation avec ou sans ionisation peuvent-ils être décrits en deux étapes : Une première étape, très courte, correspondant à l'excitation électronique pendant la collision et une seconde étape de relaxation de la molécule pouvant amener à la dissociation de celle-ci.

L'expérience a montré que la capture électronique de l'ion moléculaire  $H_3^+$  sur un atome d'hélium à 50 keV/u est dissociative. Les mesures ont montré que le canal de dissociation en 2 corps  $H_2 + H$  l'emporte sur celui de la dissociation en 3 corps  $H+H+H$ . Ces résultats, sensiblement différents de ceux obtenus dans des collisions avec des électrons libres, conduisent à penser que l'atome cible joue un rôle important lors du processus de capture électronique.

L'étude de la collision  $H_2$  sur He montre que l'énergie déposée dans la molécule couvre un large domaine d'énergie malgré le faible temps d'interaction ( $\sim 10^{-16} \text{ s}$ ) et que l'énergie déposée peut aller de quelques eV (dissociation en deux atomes d'hydrogène) à plusieurs dizaines d'électronvolts (double ionisation).

Finalement, les sections efficaces mesurées et présentées dans les Tableaux II-2, II-3 et II-4 sont importantes pour l'étude de la simulation de la collision d'un agrégat d'hydrogène sur un atome d'hélium que nous allons décrire minutieusement dans le chapitre suivant.

## Références bibliographiques

- [1] C. Champion, Structure des dépôts d'énergie des ions rapides dans l'eau : Application à l'étude par simulation Monte Carlo de l'inactivation cellulaire, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle (1999), Université Paris VII.
- [2] A. De Château-Thierry, J. Safieh, Cours Interrégional de Radioprotection, Saclay, CEA (1994).
- [3] A. Juillard, thèse de doctorat, Paris XI Orsay (1999).
- [4] J. Lindhard et al., Mat. Fys. Medd. DanVid. Selsk, 33, 10-14 (1963).
- [5] A. L'Hoir, Interactions des ions avec la matière, cours de DEA de Microélectronique de l'Université Paris VII (1991).
- [6] M. J. Berger : Stopping-power and range tables for electrons, protons, helium ions, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/contents.html>, Juillet 1999.
- [7] A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Materials under Irradiation, Solid State Phenomena Volumes 30 and 31, Trans Tech Publications, 1993.
- [8] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, A Introduction to Radiation Chemistry, J. Wiley and Sons New York, 3<sup>ème</sup> ed. (1990).
- [9] M. Tubiana, J. Dutreix, A. Dutreix, P. Jockey, Bases physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie, Paris : Masson et Cie, 1963.
- [10] E. E. Ferguson, F. C. Fehnsfeld and D. L. Albritton, in Gas Phase Ion Chemistry, edited by M. T. Bowers (Academic Press, New York, (1979), Vol. 1.
- [11] T. Oka, Rev. Mod. Phys. 64, 1141 (1992).
- [12] Y. K. Bae, P. C. Cosby and D. C. Lorents, Chem. Phys. Lett. 159, 214 (1989).
- [13] T. D. Märk, A. W. Castleman, Adv. Atom. Mol. Phys., 20 65 (1965).
- [14] T. D. Märk, O. Echt, Internal Reactions and Metastable Dissociations, in Springer Verlag, Cluster of atoms, Editor Haberland (1996).
- [15] T. P. Martin, J. Chem. Phys., 81 4426 (1984).
- [16] C. Brechignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, Phys. Rev. Lett., 64 2893 (1990).
- [17] A. Van Lumig, J. Reuss, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 25 137 (1977).
- [18] A. Van Lumig, J. Reuss, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 27 197 (1978).
- [19] A. Van Lumig, J. Reuss, A. Ding, J. Weise, A. Rindtish, Mol. Phys., 38 337 (1979).
- [20] E. E. B. Campbell, R. R. Schneider, A. Hielscher, A. Tittes, R. Ehlich, I. V. Hertel, Z. Phys. D, 22 521 (1992).
- [21] A. J. Stace, P. G. Lethbridge, J. E. Upham, J. Phys. Chem., 93 333 25 (1989).
- [22] J. C. Brenot, H. Dunet, J. A. Fayeton, M. Barat, M. Winter, Phys. Rev. Lett., 77 1246 (1996).
- [23] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, 88 86 (1994).
- [24] S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, A. Chevallier, N. Chevallier, E. Gerlic, M. Stern, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 139 141 (1994).
- [25] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Z. Phys. D, 33 53 (1995).
- [26] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 144 79 (1995).
- [27] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, R. Genre, S. Louc, N. V. de Castro Faria, G. Jalbert, Chem. Phys. Lett., 252 147 (1996).
- [28] K. Wohrer, M. Chabot, J. P. Rozet, D. Gardès, D. Vernhet, D. Jacquet, S. Della Negra, A. Brunelle, M. Nectoux, M. Pautrat, Y. Le Beyec, P. Attal et G. Maynard, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 29 L755 (1996).
- [29] S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, N. Gonçalves, H. Luna, G. Jalbert, N. V. de Castro Faria, M. C. Bacchus-Montabonel, J. P. Buchet, M. Carré, Phys. Rev. A, 58 3802 (1998).
- [30] P. Scheier, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett., 59 1813 (1987).
- [31] C. Brechignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner, J. Chem. Phys., 90 1492 (1989).
- [32] T. Lebrun, H. G. Berry, S. Cheng, R. W. Dunford, H. Esbensen, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, Phys. Rev. Lett., 72 3965 (1994).
- [33] F. Rohmund, E. E. B. Campbell, O. Knospe, G. Seifert, R. Schmidt, Phys. Rev. Lett., 76 3289 (1996).
- [34] S. Ouaskit, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca II (1994).
- [35] S. Louc, Thèse de doctorat, Lyon 1 (1997).
- [36] F. Gobet, Thèse de doctorat, Lyon 1 (2001).

- [37] C. E. Klots, *J. Phys. Chem.*, 92 5864 (1988).
- [38] B. Mazuy, A. Belkacem, M. Chevallier, M. J. Gaillard, J. C. Poizat, J. Remilleux, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B 28 497 (1987).
- [39] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, R. Genre, S. Louc, J. Martin, J. P. Buchet, M. Carré, G. Senn, P. Scheier, T. D. Märk, *Int. J. Spectrom. Ion. Proc.* 164 225 (1997).
- [40] J. E. Finn, S. Agarwal, A. Bujak, J. Chuang, L. J. Gutay, A. S. Hirsch, R. W. Minich, N. T. Porile, R. P. Scharenberg, B. C. Stringfellow, *Phys. Rev. Lett.*, 49 1321 (1982).
- [41] X. Campi, *Nucl. Phys. A*, 495 259c (1989).
- [42] D. H. E. Gross, *Physics Reports* 279 119 (1997).
- [43] S. Eden, J. Tabet, K. Samraoui, S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, T. D. Märk, *Phys. Rev. A* 73, 023201 (2006).
- [44] S. K. Allison, *Rev. Mod. Phys.* 30 1137 (1958).
- [45] J. F. Williams et D. N. F. Dunbar, *Phys. Rev.*, 149 62 (1966).
- [46] G. W. McGlure, *Phys. Rev.*, 130 1852 (1963).
- [47] Y. Suzuki, T. Kaneko, M. Tomita et M. Sakisaka, *J. Phys. Soc. Jap.*, 55 3037 (1986).
- [48] K. H. Berkner, T. J. Morgan, R. V. Pyle et J. W. Stearns, *Phys. Rev. A*, 8 2870 (1973).
- [49] D. Nir, B. Rosner, A. Mann et D. Maor, *Phys. Rev. A*, 16 1483 (1977).
- [50] G. Jalbert, L. F. S. Coelho et N. V. de Castro Faria, *Phys. Rev. A*, 47 4768 (1993).
- [51] T. Tabata et T. Shirai, *At. Data and Nucl. Data Tables*, 76 1 (2000).
- [52] H. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* 62 573 (1979).
- [53] R. K. Janev, *At. Mol. Phys.* 26 83 (1991) et références incluses.
- [54] K. Wohrer, M. Chabot, R. Fossé, D. Gardès, P. A. Hervieux, F. Calvayrac, P. G. Reinhard et E. Suraud, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 146 29 (1998).
- [55] D. Belkic, *Phys. Rev. A*, 37 55 (1988).
- [56] W. Fritch et C. D. Lin, *Phys. Rev. A*, 26 762 (1982).
- [57] R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 47 204 (1967).
- [58] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, A. Macias, L. Mendez, A. Riera, *J. Phys. B*, 30 (1997) 3855
- [59] M. C. Bacchus-Montabonel, *Phys. Rev. A*, 59 3569 (1999).
- [60] P. M. Stier et C. F. Barnett, *Phys. Rev.*, 103 896 (1956).
- [61] C. F. Barnett et P.M. Stier, *Phys. Rev.*, 109 385 (1958).
- [62] F. J. de Heer, J. Schutten et H. Moustafa, *Physica*, 32 1766 (1966).
- [63] U. Schryber, *Helv. Phys. Acta*, 39 562 (1966).
- [64] J. F. Williams, *Phys. Rev.*, 157 97 (1967).
- [65] J. F. Williams, *Phys. Rev.*, 153 116 (1967).
- [66] Y. M. Fogel, V. A. Ankudinov, D. V. Pilipenko et N. V. Topolia, *Soviet Phys. JETP* 7 400 (1958).
- [67] U. Schryber, *Helv. Phys. Acta*, 40 1023 (1967).
- [68] J. F. Williams, *Phys. Rev.*, 150 7 (1966).
- [69] Y. M. Fogel, R. V. Mitin, V. F. Koslov, N. D. Romashko, *Soviet Phys. JETP* 8 390 (1959).
- [70] L. H. Toburen et M. Y. Nakai, *Phys. Rev.*, 177 191 (1969).
- [71] L. H. Toburen, M. Y. Nakai et R. A. Langley, *ORNL TM* 1988 (1968).
- [72] A. Bouliou, M. Sarret et P. Frere, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 296 1377 (1983).
- [73] N.V. de Castro Faria, I. Borges, L.F.S. Coelho, G. Jalbert, *Phys. Rev. A*, 51 3831 (1995).
- [74] W. Wolff, L. F. S. Coelho, H. E. Wolf, N. V. de Castro Faria, *Phys. Rev. A*, 45 2978 (1992).
- [75] N. V. de Castro Faria, M. J. Gaillard, J. C. Poizat et J. Remillieux, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 43 1 (1989).
- [76] G. Jalbert, L.F.S. Coelho et N.V. de Castro Faria, *Phys. Rev. A*, 46 3840 (1992).

## Chapitre III

### Description de la simulation

#### I. Position du problème

L'étude des collisions joue un rôle de première importance en physique moderne car elle fournit de précieux renseignements sur la nature de l'interaction entre les particules qui entrent en jeu ainsi que sur les propriétés du diffuseur et de la particule diffusée lorsque ceux-ci présentent des structures internes complexes.

L'expérience consiste à envoyer un faisceau de  $N$  particules de même nature et d'impulsion bien déterminée sur une cible d'épaisseur  $t$  et à observer les distributions angulaire et énergétique des particules diffusées à l'aide d'un détecteur  $D$  (Figure III-1).

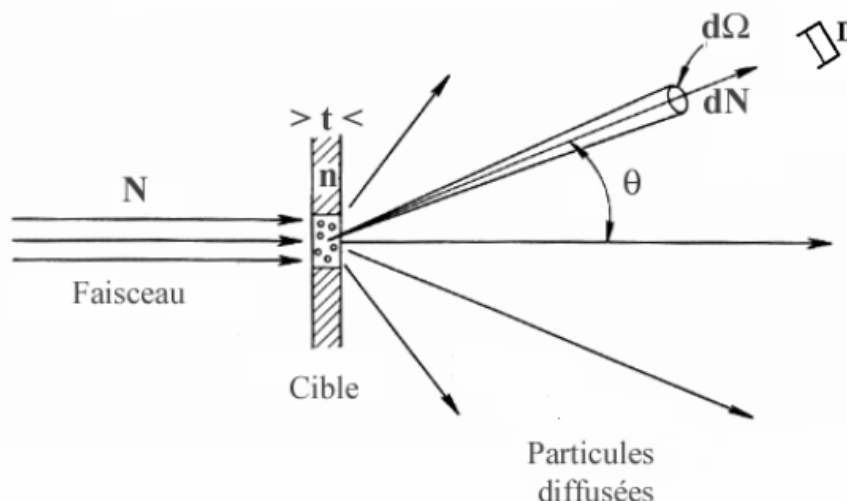


Figure III-1 : Phénomène de collision : Un faisceau de  $N$  particules d'impulsion donnée frappe une cible d'épaisseur  $t$  comportant  $n$  atomes (ensemble d'atomes diffuseurs). Un détecteur  $D$  mesure l'intensité du faisceau de  $dN$  particules diffusées à l'angle  $\theta$  dans un angle solide  $d\Omega$ .

Si celles-ci ont la même nature et la même énergie cinétique que les particules incidentes, lorsqu'on se place dans le système du centre de gravité du système total constitué par la particule incidente et le diffuseur, on dit qu'il s'agit de collision élastique. Ainsi, la collision d'un électron avec un atome isolé est élastique si l'état quantique interne de celui-ci est le même initialement et finalement; elle est au contraire inélastique si une partie de l'énergie cinétique incidente est convertie en énergie d'excitation interne du diffuseur ou de la particule diffusée.

L'approche théorique du phénomène de diffusion consiste à étudier d'abord la diffusion par un diffuseur élémentaire isolé. Il s'agit là d'un problème à plusieurs corps mais, dans une première approximation, on pourra supposer que l'action du diffuseur se ramène à celle d'un certain potentiel fixe, en ce qui concerne la diffusion élastique tout au moins. On pourra, pour l'instant, supposer que le diffuseur possède une masse infinie et que, de ce fait, il ne subit aucun recul sous l'effet de la collision. En fait, on pourra aisément lever cette hypothèse dans la suite en introduisant les coordonnées du centre de gravité et les coordonnées relatives : La seule modification à apporter

alors aux calculs qui vont suivre consistera à remplacer la masse de la particule diffusée par la masse réduite.

Dans de nombreuses expériences, le potentiel diffuseur pourra être supposé central. On introduit le concept de section efficace de diffusion qui décrit l'efficacité du phénomène de diffusion par un potentiel.

## II. Calcul des sections efficaces

Concernant le calcul théorique des sections efficaces d'échange de charge, il n'existe pas de modèle permettant de couvrir différents domaines d'énergies et d'atomes cibles même lorsqu'il s'agit du cas le plus simple de la collision entre protons [1].

Néanmoins, les modèles théoriques existants permettent de distinguer trois domaines de vitesses du projectile :

- A basse énergie ( $v_0 \ll v_e$ ,  $v_e = 2.2 \cdot 10^8$  cm/s étant la vitesse de Bohr de l'électron), le mouvement relatif des projectiles est très lent par rapport au mouvement électronique et le système peut être perçu comme une quasi-molécule qui change d'état adiabatiquement, le mouvement relatif des noyaux est traité comme une perturbation.
- A haute énergie ( $v_0 \gg v_e$ ) et en restant dans le cas non-relativiste, la section efficace d'échange de charges est petite et l'interaction entre les atomes peut être considérée comme une petite perturbation.
- A vitesse intermédiaire ( $v_0 \sim v_e$ ), on passe du régime de basses énergies au régime des hautes énergies et l'interaction change de caractère [2,3]. La section efficace d'échange de charges est souvent grande et les simplifications théoriques supposées soit par un traitement adiabatique ou perturbatif ne peuvent être acceptées.

Les approches de la mécanique quantique concernent essentiellement la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas de la diffusion. Cette résolution concerne la fonction d'onde qui décrit l'état initial du système, le potentiel d'interaction entre le projectile et la cible et la fonction d'onde décrivant l'état final du système après la collision. L'équation de Schrödinger ne peut être résolue que dans le cas d'un système à deux corps d'où l'introduction de certaines approximations. Différents modèles ont été développés pour faire face à ce problème en utilisant différentes hypothèses pour ces approximations. Un bref aperçu de ces modèles et leurs domaines d'application a été fait [2,4,5], la description de ces modèles en détail a été réalisée par Bransden et McDowell [3].

### II.1. Approximation de Born sur la base des ondes planes (PWBA, Plane Wave Born Approximation)

On se place dans le cas le plus simple de la collision d'un électron avec un atome d'hydrogène et qui peut être généralisé facilement lors de l'impact d'un ion rapide en remplaçant la masse  $m_e$  des électrons par la masse réduite  $\mu$  du système projectile-cible ( $\mu \sim m_e$ , dans le cas d'impact de l'électron) et  $e^2$  et remplacé par  $Z'e^2$  avec  $Z'e$  la charge du projectile. Le noyau de l'atome d'hydrogène est supposé au repos durant la collision du fait que le noyau est très lourd par rapport aux électrons (dans le centre de masse du système, la collision peut être vue comme une particule de masse  $\mu$  avec un centre diffuseur fixe).

Soient :

$\vec{r}_c$ , le vecteur position de l'électron de la cible,

$\vec{r}_p$ , le vecteur position de l'électron du projectile,

$r_{cp}$ , la distance séparant les deux électrons.

L'équation de Schrödinger dépendante du temps est donnée par :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_c}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_p}^2 + V(\vec{r}_c, \vec{r}_p) \right] \Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p, t) \quad (\text{III-1})$$

avec  $V(\vec{r}_c, \vec{r}_p) = -\frac{e^2}{r_c} - \frac{e^2}{r_p} + \frac{e^2}{r_{cp}}$ , l'énergie potentielle d'interaction des trois particules.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps tirée de l'équation III-1 après séparation de la variable temps des variables spatiales est :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_c}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_p}^2 + V(\vec{r}_c, \vec{r}_p) \right] \Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p) = E \Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p) \quad (\text{III-2})$$

avec E l'énergie totale du système des trois particules.

La fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p)$  peut être développée en plusieurs termes formés d'un ensemble complet de fonctions  $u_n(\vec{r}_c)$  d'un atome d'hydrogène non perturbé et de fonctions  $F_n(\vec{r}_p)$  représentant le projectile et qui s'écrit ainsi :

$$\Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p) = \sum_n u_n(\vec{r}_c) F_n(\vec{r}_p) \quad (\text{III-3})$$

On tire,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_c}^2 u_n(\vec{r}_c) - \frac{e^2}{r_c} u_n(\vec{r}_c) = E_n u_n(\vec{r}_c) \quad (\text{III-4})$$

$E_n$  est l'énergie de l'atome d'énergie dans son  $n^{\text{ième}}$  état non perturbé. L'équation III-3 prend en compte le cas du spectre discret et également celui du spectre continu des états de l'atome d'hydrogène.

En utilisant les équations III-3 et III-4, l'équation III-2 s'écrit :

$$\sum_n u_n(\vec{r}_c) \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_p}^2 + (E - E_n) \right] F_n(\vec{r}_p) = \left( \frac{e^2}{r_{cp}} - \frac{e^2}{r_p} \right) \Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p) \quad (\text{III-5})$$

En multipliant cette équation des deux côtés par  $u_n^*(\vec{r}_c)$  et en intégrant sur  $\vec{r}_c$ , on obtient :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_p}^2 + (E - E_n) \right] F_n(\vec{r}_p) = \int \left( \frac{e^2}{r_{cp}} - \frac{e^2}{r_p} \right) \Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p) u_n^*(\vec{r}_c) d\vec{r}_c \quad (\text{III-6})$$

$$\vec{r}_p \rightarrow \infty, \quad (\text{III-6}) \rightarrow \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_p}^2 + (E - E_n) \right] F_n(\vec{r}_p) = 0$$

Pour  $\vec{r}_p$  grand de telle sorte que les fonctions  $F_n(\vec{r}_p)$  correspondent aux fonctions d'ondes planes décrivant un électron libre d'énergie  $(E - E_n)$ . La longueur d'onde  $k_n^2 = \frac{2m_e(E - E_n)}{\hbar^2}$  associée est réelle si et seulement si  $E > E_n$ , cela se passe si l'électron possède assez d'énergie pour exciter le  $n^{\text{ième}}$  état de l'atome cible.

L'atome d'hydrogène est supposé être initialement dans son état fondamental, donc  $F_0$  est la somme des ondes planes incidentes représentant l'électron incident par une onde sphérique diffusée élastiquement :

$$F_0 \sim e^{ik_0 z} + \frac{1}{r_0} e^{ik_0 r_p} f_0(\theta) \quad (\text{III-7})$$

où  $z$  est la coordonnée le long de la direction de l'électron incident. L'origine de l'axe  $oz$  étant choisie au centre de la particule cible. Dans ces conditions, les coordonnées polaires  $(r_p, \theta)$  sont les mieux adaptées pour décrire les ondes sphériques diffuses.

$F_n$  représente l'électron projectile diffusé élastiquement après avoir excité l'atome d'hydrogène au  $n^{\text{ième}}$  état.

$$F_n \sim \frac{1}{r_p} e^{ik_n r_p} f_n(\theta) \quad (\text{III-8})$$

Finalement, en introduisant la matrice  $[V_{mn}]_{m,n}$  décrivant l'interaction de l'électron incident avec le noyau et l'électron de l'atome cible. Les éléments de cette matrice sont déterminés comme suit :

$$V_{mn} = \int u_n^*(\vec{r}_c) \left( \frac{e^2}{r_{cp}} - \frac{e^2}{r_p} \right) u_m(\vec{r}_c) d\vec{r}_c \quad (\text{III-9})$$

L'équation III-6 se réécrit :

$$\left( \nabla_{\vec{r}_p}^2 + k_n^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} V_{nn} \right) F_n(\vec{r}_p) = \frac{2m_e}{\hbar^2} \sum_{n \neq m} V_{mn} F_m(\vec{r}_p) \quad (\text{III-10})$$

On a donc un ensemble infini d'équations couplées à résoudre afin d'obtenir une forme asymptotique des fonctions d'onde  $F_n(\vec{r}_p)$ . D'où la nécessité d'une réduction de cette matrice en ne tenant compte que des éléments les plus significatifs.

L'approximation de Born est d'une grande importance dans l'étude d'une collision atomique. Du fait qu'à une énergie incidente assez élevée, l'interaction entre le projectile et la cible

est très faible. L'hypothèse de base est que la déviation du projectile résulte seulement de l'interaction avec l'électron de la cible impliqué dans la collision. En conséquence, l'onde sortante décrivant le projectile est légèrement perturbée durant la collision et le projectile est très faiblement dévié. L'interaction coulombienne et la corrélation entre le projectile et l'électron éjecté sont négligées.

La PWBA suppose que le projectile est bien décrit dans son état initial par une fonction d'onde plane ( $F_0(\vec{r}_p) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p}$ ). En plus, l'hypothèse est faite dans le cas où la transition vers l'état final  $n$  résulte d'une transition directe d'un état initial ( $V_{mn} = 0$  pour  $m \neq 0$  où  $0$  désigne l'état initial). En outre, l'interaction entre le projectile et l'atome dans son état final est considérée faible pour qu'on puisse négliger la distorsion de l'onde diffusée (c.à.d  $V_{nn} = 0$ ).

D'après ces hypothèses (Approximations de Born) :

$$\Psi(\vec{r}_c, \vec{r}_p) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p} u_0(\vec{r}_c) \quad (\text{III-11})$$

Et l'ensemble infini d'équations se réduit à une seule équation lorsque l'excitation se fait vers un état final  $n$  :

$$(\nabla_{\vec{r}_p}^2 + k_n^2) F_n(\vec{r}_p) = \frac{2m_e}{\hbar^2} V_{0n} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p} \quad (\text{III-12})$$

Mott et Massey ont montré que la solution de forme asymptotique s'écrit sous la forme :

$$F_n(\vec{r}) = \frac{m_e e^{ik_0 r}}{2\pi \hbar^2} \int e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{n}_0 + \vec{k}_n \cdot \vec{n}) \cdot \vec{r}_p} V_{0n} d\vec{r}_p = \frac{1}{r} e^{ik_0 r} f_n(\theta) \quad (\text{III-13})$$

D'autre part, le nombre d'électrons (projectiles) par unité de volume à la distance  $r$  de l'atome cible excité vers son  $n^{\text{ième}}$  état est égal à  $\left| F_n(\vec{r}) \right|^2$ . La section efficace différentielle d'excitation de l'atome vers son  $n^{\text{ième}}$  état est :

$$I_{0n} d\Omega = \frac{k_n}{k_0} |f_n(\theta)|^2 d\Omega \quad (\text{III-14})$$

ou encore,

$$I_{0n} d\Omega = \frac{k_n}{k_0} \frac{m_e^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{n}_0 + \vec{k}_n \cdot \vec{n}) \cdot \vec{r}_p} V_{0n} d\vec{r}_p \right|^2 d\Omega \quad (\text{III-15})$$

Soit :  $\vec{K} = k_n \vec{n} - k_0 \vec{n}_0$ ,  $\hbar K$  étant la quantité de mouvement transférée à l'électron diffusé lors de la diffusion dans un angle  $\theta$ .



La section efficace différentielle s'exprime en fonction de  $K$  par :

$$I_{0n}(K) dK = \frac{8\pi m_e^2 e^4}{k_0^2 \hbar^4} \frac{dK}{K} |\varepsilon_{0n}(K)|^2 \quad (\text{III-16})$$

avec 
$$\varepsilon_{0n}(K) = \int e^{iKz} u_n^*(\vec{r}_c) d\vec{r}_c .$$

La section efficace totale d'excitation de l'atome vers son  $n^{\text{ième}}$  état par impact d'électron est obtenue en intégrant sur  $K$  :

$$\sigma_{0n} = \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} I_{0n}(K) dK \quad (\text{III-17})$$

$K_{\max} = k_0 + k_n \approx 2k_0$  (pour  $\theta = 180^\circ$ ) et  $K_{\min} = k_0 - k_n \approx \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{E_n - E_0}{k_0}$  (pour  $\theta = 0$ ) dans le cas de faibles transferts d'énergie et grande énergie cinétique (Approximation de Born).

On peut généraliser cela au cas d'impact d'un ion lourd sur un atome cible à  $N$  électrons et de charge nucléaire  $+Ne$ , en remplaçant aisément  $V_{0n}$  par :

$$V_{0n} = \int \sum_{i=1}^N u_n^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left( \frac{e^2}{r_{pi}} - \frac{Ne^2}{r_p} \right) u_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{III-18})$$

avec 
$$\varepsilon_{0n}(K) = \sum_{i=1}^N \int e^{iKz_i} u_n^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) u_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{III-19})$$

La section efficace d'ionisation peut être déterminée dans le cadre de la première approximation de Born en intégrant sur les états finaux du continuum, en utilisant les fonctions d'onde d'hydrogéoïdes [6]. Toutefois, les équations à résoudre sont compliquées et ne peuvent être déterminées que par calcul numérique. De plus, cette présentation de l'approximation de Born ne tient pas en compte le problème d'indiscernabilité des particules identiques ce qui impliquerait l'ajout d'un terme additionnel d'échange d'amplitude dans la section efficace correspondant au cas d'impact d'électron [5] ce qui doit être pris en compte dans le cas de l'ionisation.

La PWBA paraît simpliste mais elle donne de bons résultats car la grande majorité des collisions qui contribuent à la détermination de la section efficace totale sont des collisions distantes (grand paramètre d'impact) correspondant à de faibles transferts d'énergie et de quantité de mouvement. Dans l'approximation de Born, les sections efficaces d'excitation et d'ionisation dépendent seulement de la charge et de la vitesse du projectile. De plus, on prévoit les mêmes résultats pour les deux cas d'impact de protons ou d'électrons.

L'utilisation des fonctions d'onde de Hartree Fock à la place de celles des ondes hydrogéoïdes permet de décrire convenablement la rétrodiffusion ( $\theta = 180^\circ$ ) pour la double section efficace différentielle mais nécessite une description plus détaillée du système conduisant à des sections efficaces partielles [4]. Le désaccord des résultats dans le cas où  $\theta \approx 0$  vient du fait que l'interaction

électron-projectile est négligeable ce qui exige une amélioration de l'approximation de Born conduisant à la DWBA (Distored Wave Born Approximation).

## II.2. Approximation de Born sur la base des ondes perturbées (DWBA, Distored Wave Born Approximation)

En réalité, quand la vitesse d'impact diminue, l'approximation peut être améliorée en prenant en compte la distorsion de l'onde incidente et de l'onde diffusée par le potentiel de la cible.

Les termes  $V_{nn}$  et  $V_{00}$  sont retenus dans l'ensemble d'équations qui se réduit aux deux équations suivantes :

$$(\nabla_{\vec{r}_p}^2 + k_n^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} V_{00}) F_0(\vec{r}_p) = \frac{2m_e}{\hbar^2} V_{0n} F_n(\vec{r}_p) \quad (\text{III-20})$$

$$(\nabla_{\vec{r}_p}^2 + k_n^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} V_{nn}) F_n(\vec{r}_p) = \frac{2m_e}{\hbar^2} V_{0n} F_0(\vec{r}_p) \quad (\text{III-21})$$

C'est ce qu'on appelle l'approximation de Born sur la base des ondes perturbées (DWBA).

Lorsque le projectile est assez rapide et que le mouvement de l'électron éjecté est lent, le projectile verra un système neutre effectif durant le moment quand il est dans la région de diffusion. L'approximation de Born est justifiée dans le cas où l'énergie incidente est élevée et le transfert d'énergie est faible. Pourtant, l'approximation de Born néglige aussi l'interaction entre l'électron éjecté et le noyau ce qui reste discutable.

Par conséquent, une amélioration du modèle doit être envisagée. Elle consiste à traiter l'électron éjecté comme une onde perturbée par un potentiel coulombien effectif de l'ion atomique considéré au repos. Le modèle DWBA, utilisant l'onde plane pour les états initial et final du projectile rapide et l'onde perturbée pour l'électron éjecté, donne des résultats qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour une large gamme d'énergie et divers atomes cibles [1]. L'état final de l'ion au repos est supposé être le même que celui de l'état initial (temps d'évolution assez bref : Approximation soudaine). Les orbitales trouvées par un calcul Hartree-Fock pour les atomes neutres ont été utilisées pour l'état final. L'orbitale de l'électron actif a été écartée sans modification des autres orbitales. La distribution de charge de l'ion décrite par les orbitales restantes calculées par Hartree-Fock permet d'évaluer le potentiel radial local de l'ion en moyennant sur l'ensemble des directions. Comme on a vu lors du traitement de l'excitation de l'atome d'hydrogène par un électron rapide (PWBA), l'orthogonalité des orbitales est essentielle pour simplifier les calculs. Les orbitales Hartree-Fock ont été orthogonalisées en utilisant une procédure de type Schmidt afin d'assurer l'orthogonalité entre les ondes perturbées décrivant l'électron éjecté et les orbitales de l'ion au repos [1].

La figure III-2 montre le résultat de l'impact des protons sur un atome d'hélium sur la base des hypothèses de l'approximation établie précédemment, comparée avec les résultats expérimentaux [1]. La DWBA est en très bon accord pour une énergie incidente supérieure à 100 keV et le désaccord augmente pour les basses énergies.

Le traitement théorique de l'approximation de Born et d'autres approximations sont exposés de manière détaillée [4,5]. Un travail complémentaire sur le traitement de la DWBA est effectué [1].

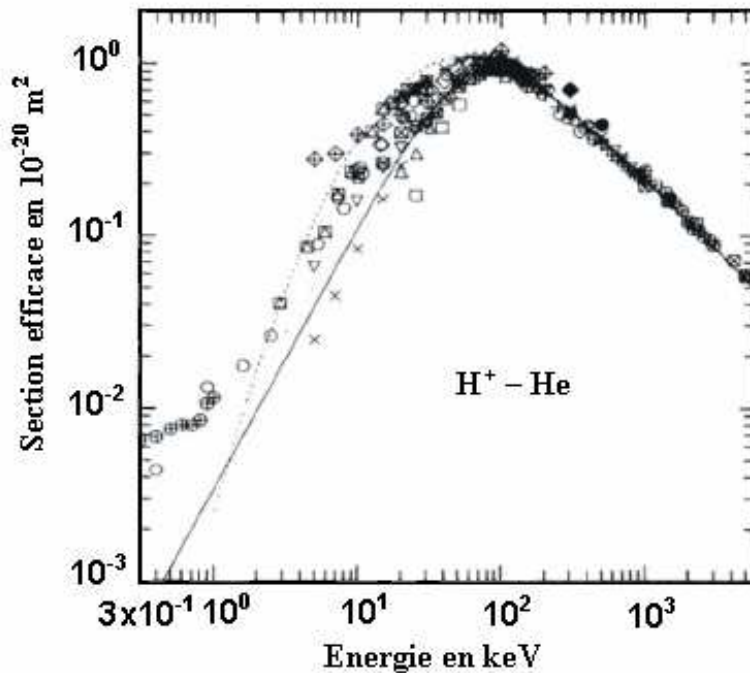


Figure III-2 : Comparaison entre la théorie DWBA et différents résultats expérimentaux sur la section efficace d'éjection d'un électron collectée par Rudd et al. [1].

L'éjection de l'électron lors d'impact de protons sur l'hélium décrite dans la figure III-2 correspond à la somme des sections efficaces de simple et double ionisation de l'hélium par des protons.

En résumé, selon la PWBA la section efficace d'excitation ou d'ionisation dépend seulement de la charge et de la vitesse du projectile. A haute vitesse et pour laquelle l'approximation de Born reste valide, la section efficace d'ionisation d'une cible donnée par impact d'électrons est la même que celle obtenue par impact de protons.

Toutefois, la description de la collision par impact de protons à basses énergies ( $E < 100$  keV) ne peut pas être faite en utilisant l'approximation de Born car la vitesse des ions n'est pas assez élevée pour que l'approximation soit valable et parce qu'aussi la capture d'un électron de la cible par le projectile devient plus probable. Le désaccord entre l'expérience et la théorie DWBA commence à se manifester à partir de la vitesse limite de 100 keV. Il est aussi important de présenter une théorie capable de décrire les collisions inélastiques dans cette gamme d'énergie.

### II.3. Modèle de paramètre d'impact avec couplage des canaux de sortie

Slim et Bransden [7,8,9] ont proposé une description semi-classique dans le domaine d'énergie inférieure à 100 keV. Ce modèle, connu sous le nom de Coupled Channel Impact Parameter, est décrit en détail par Bransden et McDowell [3]. Il permet de décrire en même temps les deux processus d'échange de charge relatifs à la perte et à la capture d'un électron lors de la collision proton-hélium. Cette méthode est déjà utilisable pour la description de l'échange de charge dans le domaine d'énergie de l'ordre du keV. Le modèle du paramètre d'impact est basé sur l'hypothèse que les projectiles ont des trajectoires bien définies.

Pour décrire les sections efficaces de capture électronique (Figure III-3), Slim et Bransden partent du fait que les deux électrons se meuvent dans un champ coulombien créé par le noyau  $H^+$  ( $Z_p = 1$ ) et  $He^{2+}$  ( $Z_c = 2$ ). Les positions des électrons sont repérés par les vecteurs  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ , leurs

distances relatives au noyau d'hélium et au proton sont données respectivement par  $(r_{ic})_{i=1,2}$  et  $(r_{ip})_{i=1,2}$ .

L'équation de Schrödinger dépendante du temps peut être réduite à un système d'équations différentielles couplées d'amplitude de transition  $a_i(b,t)$  et en procédant à une intégration par rapport au temps pour chaque paramètre d'impact  $b$ , on obtient :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (\text{III-22})$$

où

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{i=1}^2 \left( T_i - \frac{Z_c}{r_{ic}} - \frac{Z_p}{r_{ip}} \right) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{III-23})$$

et

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{i=1}^{N_c} a_i(t) \Phi_i^{H_c}(\vec{r}_{1c}, \vec{r}_{2c}) w^c(\vec{r}_1, t) w^c(\vec{r}_2, t) e^{-i\epsilon_i^{H_c} t} \quad (\text{III-24})$$

$$+ \sum_{i=N_c+1}^{N_c+N_p} a_i(t) \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_{i1}^{H_c^+}(\vec{r}_{1c}) \Phi_{i2}^H(\vec{r}_{2p}) w^c(\vec{r}_1, t) w^p(\vec{r}_2, t) + \Phi_{i1}^{H_c^+}(\vec{r}_{2c}) \Phi_{i2}^H(\vec{r}_{1p}) w^c(\vec{r}_2, t) w^p(\vec{r}_1, t)] e^{-i(\epsilon_{i1}^{H_c^+} + \epsilon_{i2}^H) t}$$

L'invariance galiléenne du modèle est assurée en utilisant des facteurs de translation  $w^c$  à base d'ondes planes [3]. Une base formée de  $N_c = 11$  vecteurs d'état est choisie décrivant le noyau de l'atome cible d'hélium et comprenant les orbitales d'ordres  $n = 1$  et  $n = 2$  et les états d'auto-ionisation de  $2s^2$ ,  $2s2p$  et  $2p^2$ . Une autre base formée de  $N_p = 29$  vecteurs d'état est choisie pour décrire l'état atomique d'hydrogène pour les états  $n \leq 4$  auxquels on ajoute les 8 pseudo-états.

Green et al. [10] ont obtenu cependant un meilleur accord avec les résultats expérimentaux en utilisant une base d'orbitales atomiques à 2 états contenant l'orbitale  $\text{He}(1s^2)$  et un produit symétrique des orbitales  $\text{H}(1s)$  et  $\text{He}^+(1s)$ . D'autres descriptions (Kimura et Lin [11]), qui tiennent en compte tous les canaux de capture dans la collision  $\text{H}(n=2) + \text{He}^+(1s)$  et tous les canaux d'excitation dans la collision  $\text{H}^+ + \text{He}(n=2)$ , sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux [12]. Cela montre l'importance du choix de la base dans une description basée sur le couplage des canaux de sortie de la collision.

Kimura et Lin ont utilisé une base à partir des orbitales atomiques et moléculaires OA/OM qui s'est avérée plus adaptée dans le cas des très basses énergies par comparaison à la base formée uniquement d'orbitales atomiques OA proposées par Slim et al. [7] (Plus de détails en [3]).

Dans la figure III-3, les résultats du calcul théorique effectué par Slim et al. (Figure III-3, 1991b), en introduisant quelques pseudo-états du continuum pour décrire le centre de l'hélium, sont en bon accord avec l'expérience. Ce modèle donne une bonne description du processus de simple ionisation. On trouve également les résultats de Slim et al. [7,8], concernant les canaux d'ionisation ainsi que ceux effectués par Green et al., comparés aux résultats expérimentaux de la collision d'impact de proton sur l'hélium déterminés par Chah et al. [12].

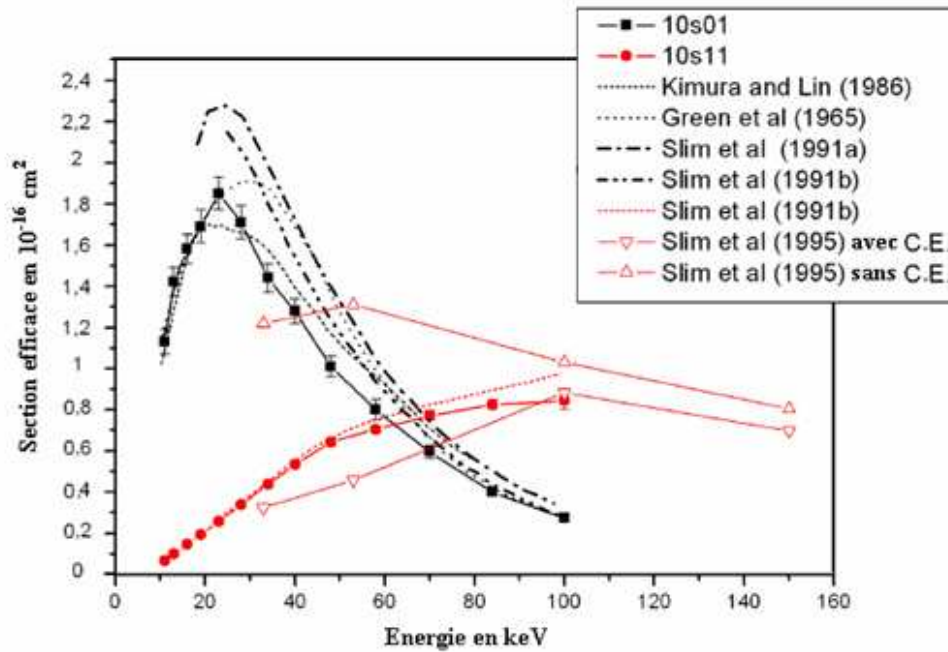


Figure III-3 : Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux des sections efficaces de capture électronique et de simple ionisation par impact de protons sur une cible d'hélium. Slim et al. [7,8,9], Green et al. [10], Kimura et al. [11].

### III. Modélisation de la collision $H_n^+ - He$ à 60 keV/uma

Les modèles théoriques d'échange de charges à l'échelle des atomes sont basés sur des traitements quantique (Théorie de la diffusion) ou semi-classique (Modèles de résonance). Mais, ces modèles ne sont valables que dans les limites des grandes vitesses ( $V_{\text{projectile}} \gg V_{\text{Bohr}}$ ) et pour des systèmes à un électron (Hydrogènoïdes).

Dans le cas des vitesses intermédiaires ou lorsqu'il s'agit d'atomes multiélectroniques, le traitement devient de plus en plus compliqué. Cette complication devient encore plus évidente lorsqu'il s'agit d'une molécule ou d'un agrégat.

Pour pouvoir simuler la collision, on fait généralement appel à des modèles empirique ou semi-empirique s'appuyant en partie sur les données expérimentales (Sections efficaces atomiques) et de la composition et la structure de la molécule ou de l'agrégat. Dans ce cas, étant donné la structure des agrégats  $H_n^+$  formé d'un cœur  $H_3^+$  entouré de molécules  $H_2$ , on peut constater dès le départ que les liaisons intermolécules  $H_2 - H_2$  et  $H_2 - H_3^+$  correspondent à des énergies de l'ordre du meV qui sont donc très faibles comparées aux énergies entre atomes  $E(H_2) \cong E(H_3^+) \cong 10$  eV. D'autre part, les longueurs de liaisons internes  $P(H_2) = 0.74$  Å et  $R(H_3^+) = 0.869$  Å sont aussi faibles comparativement aux distances moyennes entre ces molécules qui sont de 2 à 3 Å. L'agrégat  $H_n^+$  présente donc une structure dans laquelle la densité électronique est localisée au niveau des constituants élémentaires de l'agrégat c.à.d au cœur de l'ion  $H_3^+$  et aux centres des molécules  $H_2$ . La modélisation de cet aspect de forte localisation de la densité électronique autour des constituants élémentaires de l'agrégat  $H_3^+(H_2)_m$  nous amène à modéliser la collision de l'agrégat dans son ensemble avec l'atome He comme une collision de l'atome He avec chaque constituant pris individuellement.

La modélisation a été faite en se basant sur les hypothèses suivantes :

- 1- Les structures des agrégats sont déterminées par des calculs ab initio permettant d'accéder aux positions et orientations des constituants,
- 2- La densité électronique est distribuée uniformément dans le volume d'un ellipsoïde dont l'axe de révolution coïncide avec l'axe de la molécule. Dans le cas de l'ion  $H_3^+$ , cette densité est décrite par trois ellipsoïdes correspondant aux axes reliant les trois protons,
- 3- Les paramètres de ces ellipsoïdes sont ajustés de telle sorte que la simulation puisse reproduire les sections efficaces totales de dissociation de la molécule  $H_2$  et de l'ion  $H_3^+$  lors de la collision de ces entités moléculaires prises chacune individuellement avec un atome d'hélium pour une énergie incidente égale à 60 keV/uma,
- 4- Les positions des protons dans l'agrégat sont calculées dans le centre de masse de celui-ci,
- 5- Afin de pouvoir tenir compte de toutes les orientations possibles de l'agrégat par rapport à la direction incidente du faisceau d'atomes d'hélium, on fait tourner l'agrégat autour de son centre de masse suivant les rotations d'Euler.

Lors de l'impact le projectile d'hélium est tiré d'une manière aléatoire selon un disque de rayon  $R_{\max}^2 = 40 (A^\circ)^2$  perpendiculairement à la direction incidente dont le centre coïncide avec le centre de masse de l'agrégat vu que les dimensions caractéristiques des agrégats étudiés sont typiquement de l'ordre de 5 à 6  $A^\circ$ . De même les trois angles d'Euler sont tirés aléatoirement pour chaque impact. Si à la suite d'un impact le projectile He pénètre dans le volume de l'un des ellipsoïdes, cet évènement est comptabilisé comme un évènement conduisant à la dissociation de l'agrégat.

Cette modélisation permet d'aboutir à la détermination de la section efficace totale de dissociation de l'agrégat à partir des sections efficaces totales de dissociation des constituants  $H_3^+$  et  $H_2$ .

## IV. Modélisation du faisceau d'atomes d'hélium

### IV.1. Modélisation et tests du faisceau d'atomes d'hélium

Afin de produire un faisceau d'hélium, nous avons pris une section du cylindre que nous avons considéré comme étant la section du flux qui n'est autre qu'un disque circulaire. Le choix d'un atome d'hélium est fait de façon aléatoire ce qui définit le paramètre d'impact. Le tirage aléatoire du paramètre d'impact est basé sur la routine *ran* qui est un générateur de nombres aléatoires réels compris entre 0 et 1 sachant que chacun de ces nombres aléatoires a la même probabilité d'être tiré au hasard que les autres. Ces mêmes nombres suivent une distribution uniforme. Cette routine est intégrée à la norme Fortran, sa séquence d'appel est :

$$x = \text{ran}(iseed) \quad \text{sets } x \text{ to the next random number and updates } iseed$$

Avant le premier appel de la routine *ran*, on peut toujours initialiser *iseed* (de façon arbitraire) et chaque initialisation donnera typiquement une séquence différente de nombres aléatoires et la même initialisation de *iseed* donnera toujours la même série de nombres aléatoires [13].

Donc, pour ne pas avoir la même série de nombres aléatoires, nous avons pensé à l'initialisation par l'horloge système dont le format comprend l'année, le mois, le jour, l'heure, la minute, la seconde et la milliseconde.

Comme le paramètre d'impact appartient au disque circulaire (section du flux) donc la détermination de ses coordonnées cartésiennes passe par la détermination de ces coordonnées polaires. Sur ce, on fait un tirage aléatoire sur la surface du dit disque et un autre tirage également aléatoire sur l'angle pour pouvoir calculer respectivement ses coordonnées radiale et transversale à

partir desquelles on calcule les coordonnées cartésiennes puis l'on enregistre ces dernières que l'on trace sur un graphe pour différents nombres d'impacts incidents (voir figure III-4).

La section du flux est en fait définie par la taille du plus gros agrégat. Les dimensions caractéristiques des agrégats étudiés ( $H_5^+$  et  $H_{39}^+$ ) sont typiquement de l'ordre 5 à 6  $\text{A}^\circ$  d'où l'on effectue le tirage sur un disque de rayon maximal  $R_{\max}^2 = 40 (\text{A}^\circ)^2$ .

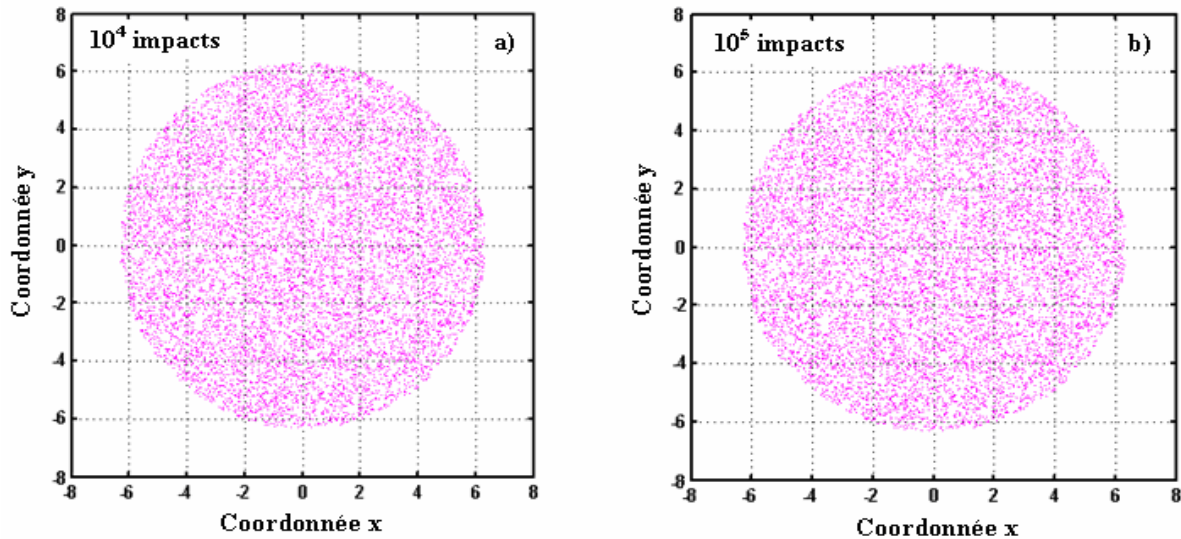


Figure III-4 : Section du flux pour différents nombres d'impacts incidents. a) Tracé des coordonnées cartésiennes de dix milles impacts d'hélium incidents. b) Tracé des coordonnées cartésiennes de cinq cent milles impacts d'hélium incidents.

#### IV.2. Valeur moyenne du nombre d'impacts sur différents carrés

Nous avons calculé le nombre d'impacts sur des petits carrés placés à différents endroits du dit disque sur lequel on a tiré, en une première tentative,  $10^4$  nombres aléatoires. Nous avons, donc, choisi pour une même série de nombres aléatoires, une douzaine de carrés tout au long de la verticale avec un pas constant de 1. D'autres selon l'horizontale et les derniers choisis de manière quelconque (voir figure III-5). On a obtenu les résultats affichés sur le tableau III-1, qu'on a ensuite reportés dans des graphes (voir figure III-6).

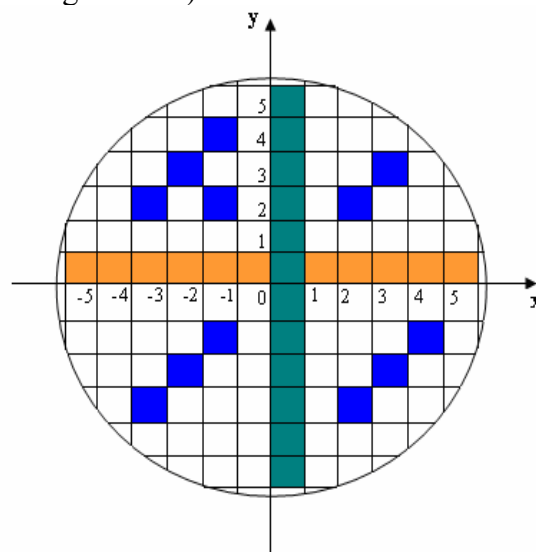


Figure III-5 : Section du flux divisée en petits carrés sur lesquels ont été effectués les tests.

A partir du rapport de la surface d'un carré sur la surface totale du disque, on calcule la valeur attendue sur un carré. Et bien évidemment les valeurs trouvées sont entières.

$$\text{La valeur attendue} = \frac{\text{Surface du carré}}{\pi \times \text{Surface du disque}} \times \text{nombre d'impacts incidents}$$

- Pour  $10^4$  impacts incidents,

$$\text{la valeur attendue} = \frac{1}{\pi \times 40} \times 10^4 = 79.58 \cong 80$$

- Pour  $10^5$  impacts incidents,

$$\text{la valeur attendue} = \frac{1}{\pi \times 40} \times 10^5 = 795.77 \cong 796$$

- Pour  $10^6$  impacts incidents,

$$\text{la valeur attendue} = \frac{1}{\pi \times 40} \times 10^6 = 7957.75 \cong 7958$$

Les nombres d'impacts calculés sur différents carrés (d'aires égales à 1 en unité de surface) et pour différentes directions sont tous voisins.

Numéro du carré	Selon l'horizontale	Selon la verticale	Choix quelconque
1	74	89	80
2	82	73	82
3	88	72	80
4	76	74	75
5	79	85	108
6	88	88	93
7	67	71	98
8	79	86	87
9	85	66	76
10	91	78	82
11	62	83	66
12	83	74	78
<b>Total</b>	954	939	1005
<b>Moyenne</b>	79.5	78.3	83.8
<b>Ecart-type</b>	8.7	7.7	11.3

Tableau III-1 : Tableau regroupant les valeurs trouvées sur des petits carrés d'égales surfaces (1 en unité de surface) selon trois directions différentes.



Selon l'horizontale, on remarque que toutes les valeurs trouvées sont voisines. En calculant la moyenne et l'écart-type, on trouve :  $\bar{n} = 79.5$  et un écart-type  $s = 8.7$ , d'où :  $n = 80 \pm 9$ .

Selon la verticale, on remarque que toutes les valeurs trouvées sont voisines. En calculant la moyenne et l'écart-type, on trouve :  $\bar{n} = 78.3$  et un écart-type  $s = 7.7$ , d'où :  $n = 78 \pm 8$ .

Selon un choix quelconque, on remarque que toutes les valeurs trouvées sont voisines. En calculant la moyenne et l'écart-type, on trouve :  $\bar{n} = 83.8$  et un écart-type  $s = 11.3$ , d'où :  $n = 84 \pm 11$ .

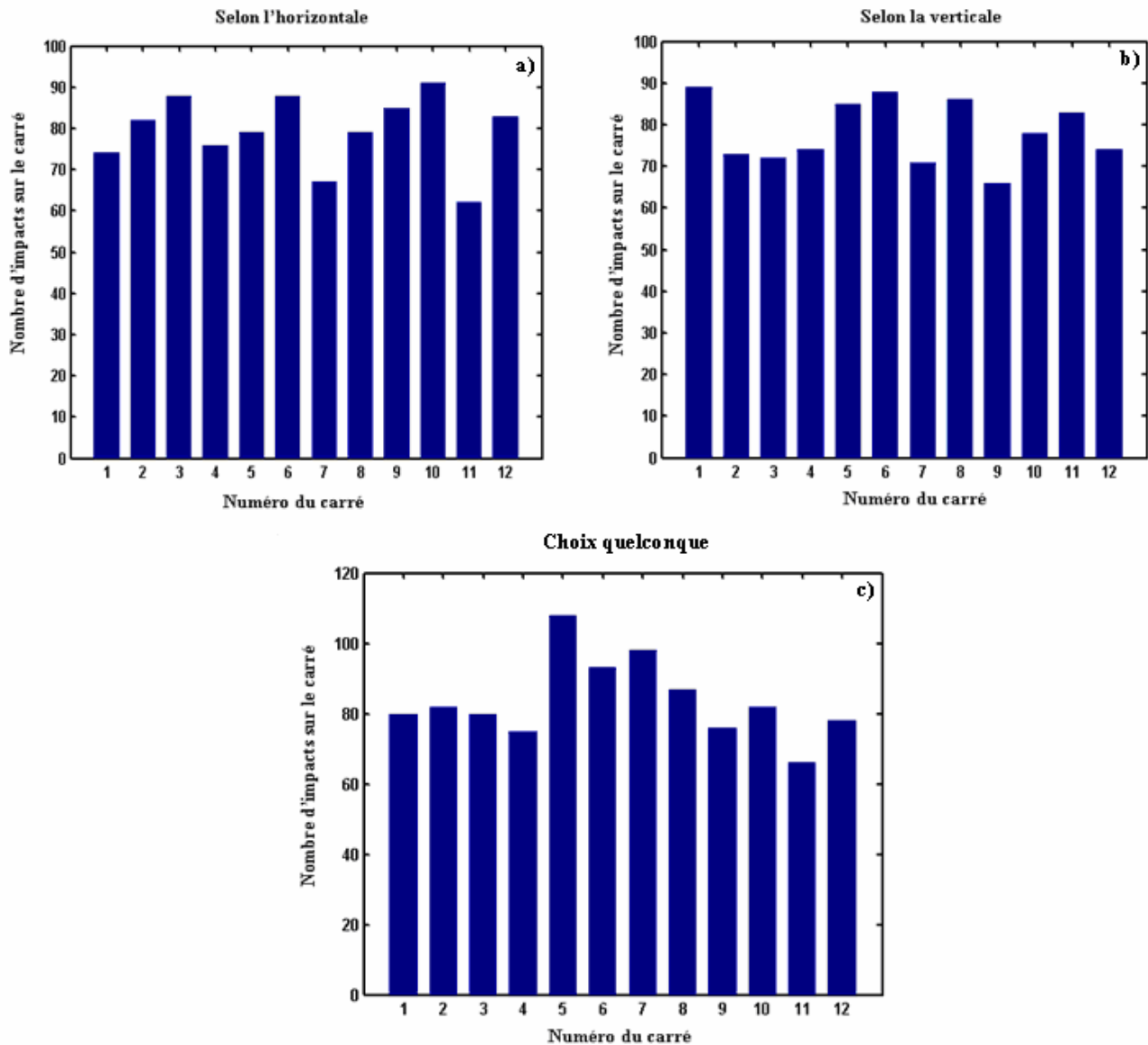


Figure III-6 : Graphes décrivant le nombre d'impacts en fonction du numéro de carré selon trois directions différentes. a) Selon l'horizontale, b) Selon la verticale, c) Selon un choix quelconque.

On trouve que les valeurs moyennes trouvées, selon les trois directions, sont comparables avec la valeur attendue et si on calcule la valeur moyenne et la déviation standard selon les trois directions, on obtient une moyenne de 80.5 avec un écart-type de 9, on écrit :  $M = 81 \pm 9$ .

En conclusion, on peut dire que les impacts sont tous équiprobables et qu'on a une bonne uniformité des impacts sur tout le disque.

### IV.3. Fluctuation du nombre d'impact dans un carré donné

Pour pouvoir ensuite étudier la statistique des impacts sur un seul carré, on a choisi le carré défini par :  $2 \leq x \leq 3$  et  $2 \leq y \leq 3$ . Puis, nous avons relevé les nombres d'impacts pour des séries de nombres aléatoires différentes (chaque valeur représente ici une série différente). Ces résultats sont ensuite traduits en terme de graphe pour différents nombres totaux d'impacts (voir figure III-7).

#### Cas d'un nombre total d'impacts $N_{He} = 10^4$ et 100 séries de nombres aléatoires

Pour un nombre incident  $N_{He} = 10^4$ , on trouve une valeur moyenne  $\bar{n} = 79.98$  avec un écart-type  $s = 7.58$  d'où  $n = 80 \pm 8$ . La figure suivante traduit la dispersion de ces valeurs autour de la valeur moyenne.

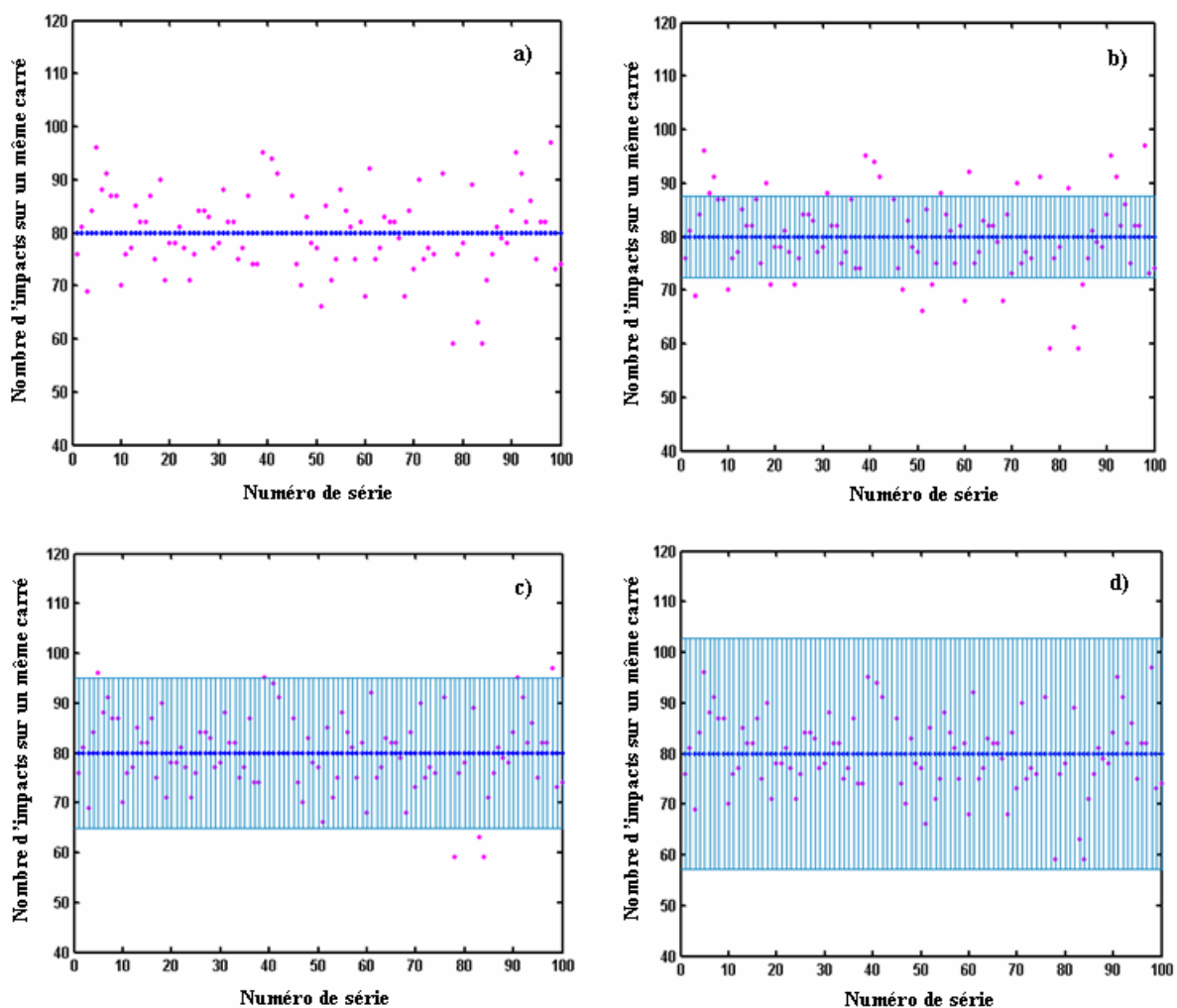


Figure III-7 : Graphes décrivant le nombre d'impacts dans un même carré en fonction du nombre de séries de nombres aléatoires pour  $10^4$  impacts incidents. a), b), c), d) figures représentant la dispersion des valeurs autour de la valeur moyenne.

D'après la figure III-7, on remarque que les valeurs trouvées forment un nuage de points autour d'une certaine valeur qui est la moyenne de toutes ces valeurs (moyennes) (figure III-7.a). Le calcul de la déviation standard permet d'étudier la dispersion de ces valeurs autour de cette moyenne (critères de normalité) et on trouve que :

- 71 % de ces valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{n} - s, \bar{n} + s]$  (figure b),
- 95 % des valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{n} - 2s, \bar{n} + 2s]$  (figure c),
- 100 % des valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{n} - 3s, \bar{n} + 3s]$  (figure d).

D'après ces résultats, on peut dire que les impacts trouvés dans ce carré sont normalement distribués ou suivent la loi de Gauss-Laplace.

La même procédure a été effectuée pour différents nombres incidents notamment pour  $N_{\text{He}} = 10^5$  et  $N_{\text{He}} = 10^6$ . On trouve le même résultat et la même dispersion (Loi normale de Gauss).

Quant aux fluctuations, on calcule le rapport de l'écart-type à la valeur moyenne. Pour ce même carré et 100 séries de nombres aléatoires, on obtient les résultats groupés dans le tableau suivant.

Nombre d'impacts incidents	Valeur moyenne, $\bar{n}$	Ecart-type, s	$\frac{s}{\bar{n}}$
$10^4$	79.98	7.58	0.09
$10^5$	796.81	27.35	0.03
$10^6$	7959.55	87.63	0.01

Tableau III-3 : Fluctuations statistiques.

Lorsqu'on augmente les statistiques, on constate que les fluctuations diminuent et on peut dire qu'on a une bonne statistique quant aux nombres d'impacts fournis. Il est donc plus rigoureux de choisir un très grand nombre d'impacts.

#### IV.4. Conclusion

Nous avons essayé de montrer, d'après cette étude statistique, que tous les impacts sont équiprobables quelque soit l'endroit choisi de la section du flux. Nous avons ensuite montré qu'on a des résultats différents quand on change de séries de nombres aléatoires et on a terminé par montrer que les fluctuations diminuent quand on augmente les statistiques. En conclusion, on peut dire qu'on a une bonne homogénéité de la distribution des impacts et qu'on a produit un faisceau de particules incidentes réparties de manière aléatoire sur une section donnée.

### V. Modélisation d'une cible d'agrégats d'hydrogène

#### V.1. Etude bibliographique

Nous avons effectué une étude bibliographique sur les structures des agrégats moléculaires d'hydrogène puis nous avons rassemblé le maximum possible de ces structures. Plusieurs auteurs se sont intéressés aux calculs géométriques des structures d'agrégats d'hydrogène en utilisant différents niveaux de théorie.

Nous avons essayé de les regrouper à notre façon puis nous les avons rassemblés en annexe I.

### V.2. Calcul des positions des protons pour différents agrégats

Dans la littérature (voir annexe I), on trouve une multitude d'agrégats  $H_n^+$  ( $3 \leq n \leq 27$ ) y compris la molécule  $H_2$  et en se basant sur ses articles, nous avons calculé les coordonnées cartésiennes des protons de chaque agrégat (on a calculé les coordonnées de plus de 80 agrégats).

Nous avons calculé les positions des protons de chaque agrégat par rapport à son centre de masse et ce pour presque toutes les structures existant dans la littérature. Puis nous avons tracé ces structures qu'on a regroupées en annexe II. Dans l'annexe III, on trouve également deux cas décrivant la manière comment on a calculé les positions des protons. Tout le calcul a été fait à la main et pour les résultats numériques nous avons utilisé la norme Compaq Visual Fortran 6.6.0. Pour les graphes des structures et tous les autres tracés, nous avons utilisé la norme Matlab 6.5.

### V.3. Modélisation d'une cible d'agrégats d'hydrogène

En réalité, une cible d'agrégat  $H_n^+$  est un milieu où l'on trouve différentes orientations de cet agrégat. Afin de produire une telle cible en terme de programmation, on est emmené à parler de rotation; la rotation d'un système ou d'un solide date de très longtemps, les rotations les plus célèbres sont celles d'Euler.

#### V.3.a. Les rotations d'Euler

Il existe plusieurs façons de décrire la rotation d'un solide dans l'espace et qui permet le passage d'un repère  $R_0$  ( $Oxyz$ ) à un autre repère  $R$  ( $OXYZ$ ). Il existe toujours une rotation qui permet de transformer  $R_0$  en  $R$ . On peut utiliser la rotation d'Euler qui est caractérisée par trois angles que nous allons définir avec précision dans la figure ci-après.

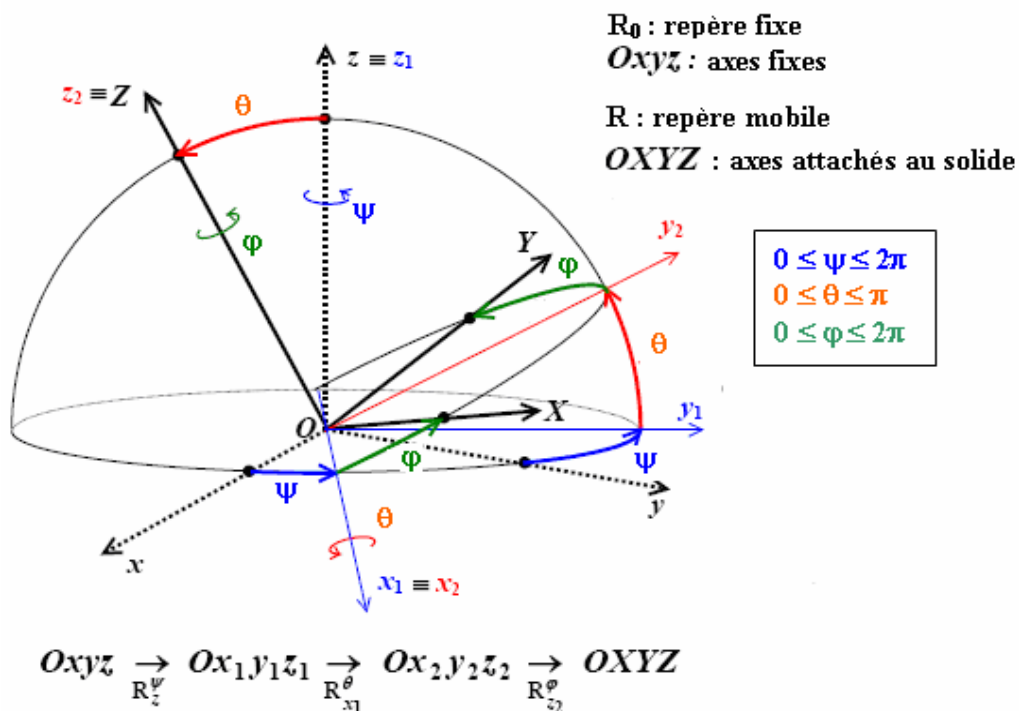


Figure III-8 : les trois rotations selon Euler permettant le passage de  $R_0$  à  $R$ .

En fait, on effectue trois mouvements chacun est caractérisé par un angle; l'angle  $\psi$  définit le mouvement de précession, l'angle  $\theta$  définit le mouvement de nutation et l'angle  $\phi$  définit le mouvement de rotation propre.

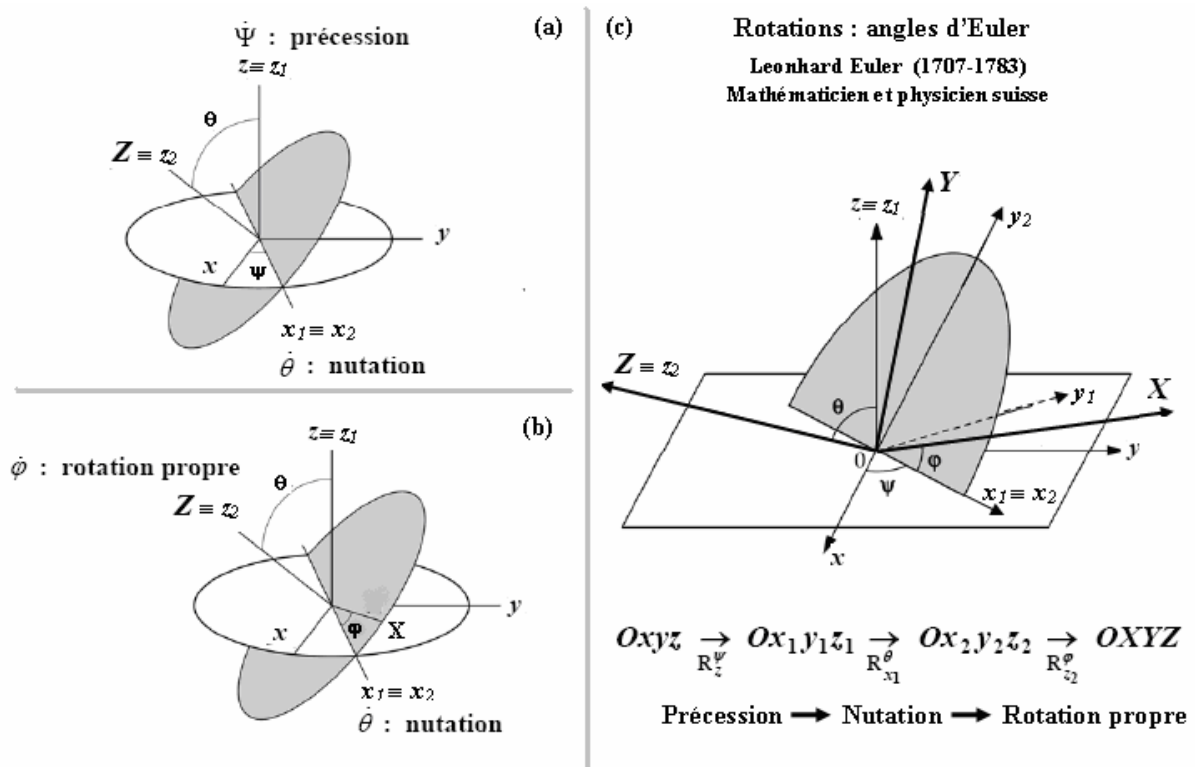


Figure III-9 : Plans dans lesquels se font les trois rotations d'Euler permettant le passage d'un repère  $R_0$  ( $Oxyz$ ) à un autre repère  $R$  ( $OXYZ$ ).

Les protons formant le système (l'agrégat) vont tous subir la même rotation eulérienne afin de garder constantes les distances les séparant. La matrice de passage permettant le passage de  $R_0$  à  $R$  est la suivante :

$$P_{R_0 \rightarrow R} = \begin{pmatrix} \cos\psi \cos\phi - \sin\psi \sin\phi \cos\theta & \sin\psi \cos\phi + \cos\psi \sin\phi \cos\theta & \sin\phi \sin\theta \\ -\cos\psi \sin\phi - \sin\psi \cos\phi \cos\theta & -\sin\psi \sin\phi + \cos\psi \cos\phi \cos\theta & \cos\phi \sin\theta \\ \sin\psi \sin\theta & -\cos\psi \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

Après avoir écrit les positions des protons dans le repère  $R_0$ , on teste le subroutine effectuant le mouvement rotatoire de l'agrégat. Pour ce fait, on choisit judicieusement des angles et on trace les allures des mouvements des protons. Dans un premier test, on a remarqué que l'agrégat tourne dans le sens contraire à celui décrit dans les figures III-8 et III-9 et pour y remédier on inverse la matrice de passage. L'essai a été effectué, en premier lieu, sur l'agrégat  $H_5^+$  et le résultat est traduit par les graphes du paragraphe suivant.

### V.3.b. Test de la rotation d'Euler

On a choisi l'agrégat  $H_5^+$  parce que sa rotation par rapport à son centre de masse permet de visualiser cinq protons dont le premier est sur l'axe Ox, les deuxièmes se trouvent dans le plan Oxy de façon diamétralement opposée, les deux derniers sont également diamétralement opposés sur un axe parallèle à Oz. Pour le test des angles d'Euler, on commence tout d'abord de tester un par un et ensuite on fera des combinaisons entre eux.

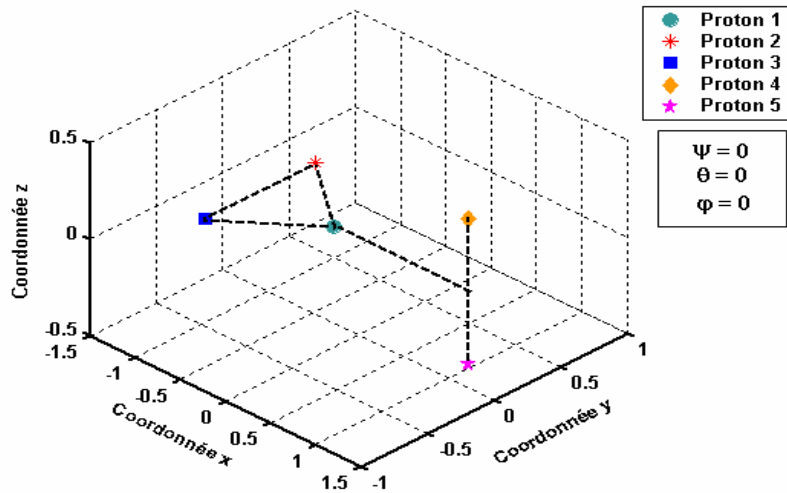


Figure III-10 : Position de départ de l'agrégat  $H_5^+$ .

#### V.3.b.1. Test du mouvement de la précession

##### b.1.1. Test du mouvement de la précession ( $0 \leq \psi \leq \pi$ , $\theta = 0$ , $\varphi = 0$ )

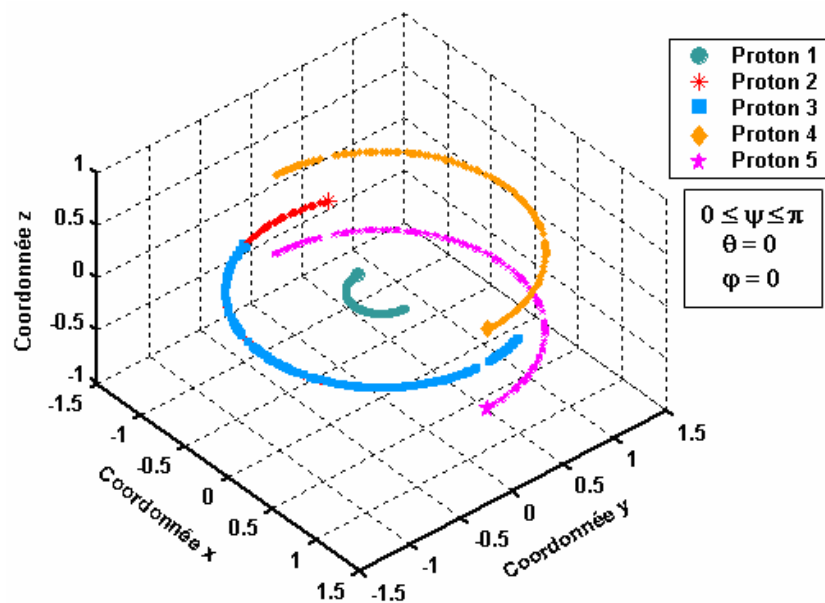


Figure III-11 : Mouvement collectif des protons de l'agrégat  $H_5^+$  à trois dimensions.

Le choix de l'intervalle  $0 \leq \psi \leq \pi$  permet de connaître le sens du mouvement des protons et on voit bien, en se référant aux gros points qui sont les positions de départ des protons de l'agrégat, que ces protons tournent dans le bon sens. Le mouvement du second proton est caché par le troisième proton car tous les deux ils constituent la base du triangle isocèle formant le cœur  $H_3^+$ .

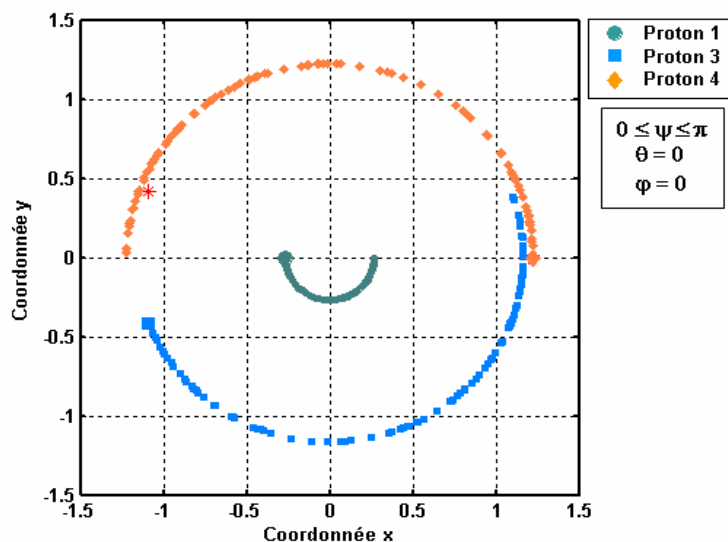


Figure III-12 : Projection dans le plan Oxy du mouvement des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .

Les protons 1, 3 et 4 font des demi-cercles. Le proton 1 effectue un demi cercle plus petit car il est le plus proche du centre de masse.

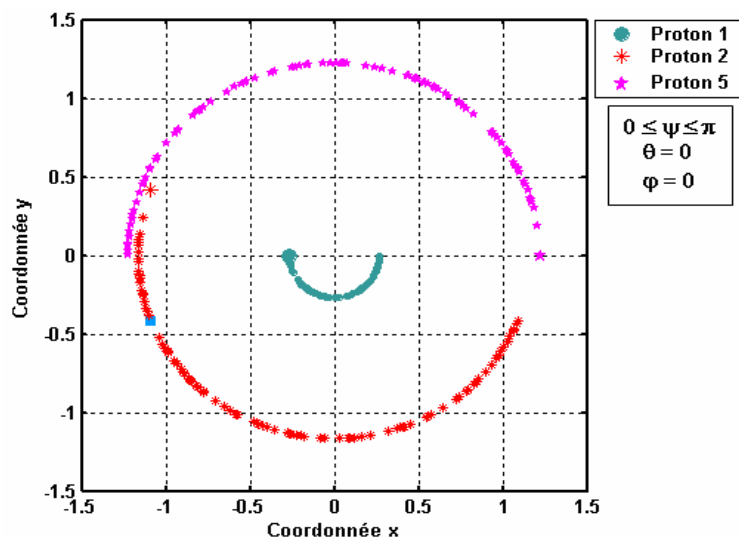


Figure III-13: Projection dans le plan Oxy du mouvement des protons cachés de l'agrégat  $H_5^+$ .

Dans cette figure, on a omis les mouvements des protons 3 et 4 qui cachaient ceux des protons 2 et 3 et on constate que le mouvement du proton 5 est identique à celui du proton 4 et que le proton 2 a bien effectué son demi tour.

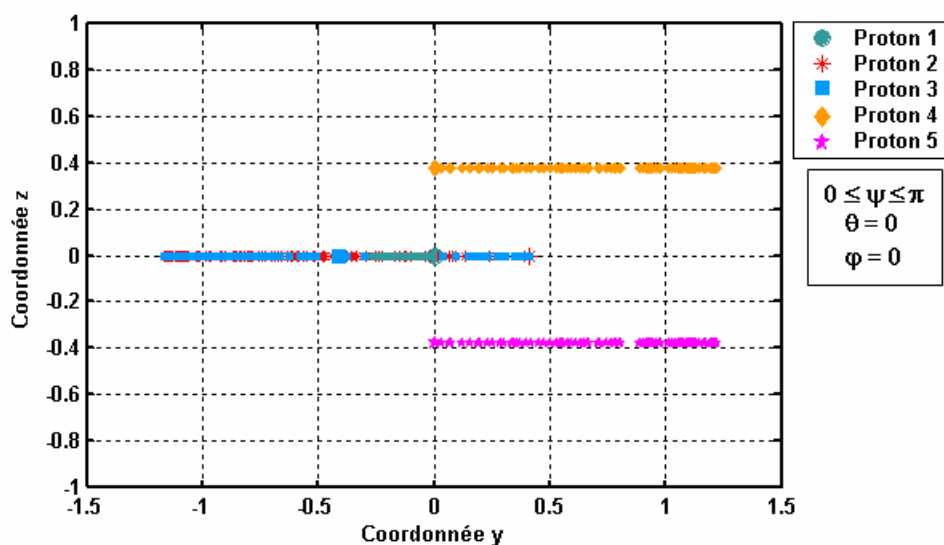


Figure III-14 : Projection dans le plan Oyz du mouvement des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .

On remarque que ces demi-cercles deviennent des segments lors d'une projection dans le plan Oyz ce qui veut dire que toutes les rotations s'effectuent dans un même plan ou dans des plans parallèles.

**b.1.2. Test du mouvement de la précession ( $0 \leq \psi \leq 2\pi$ ,  $\theta = 0$ ,  $\varphi = 0$ )**

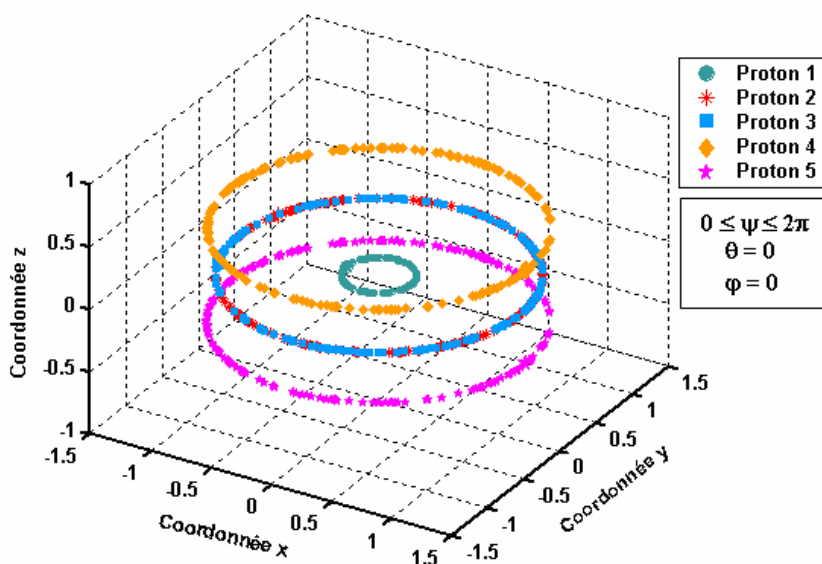


Figure III-15 : Mouvement complet des protons de l'agrégat  $H_5^+$  à trois dimensions.

On voit bien d'après le graphe que tous les protons effectuent leurs tours complets et que le proton 3 cache toujours son opposé le proton 2.



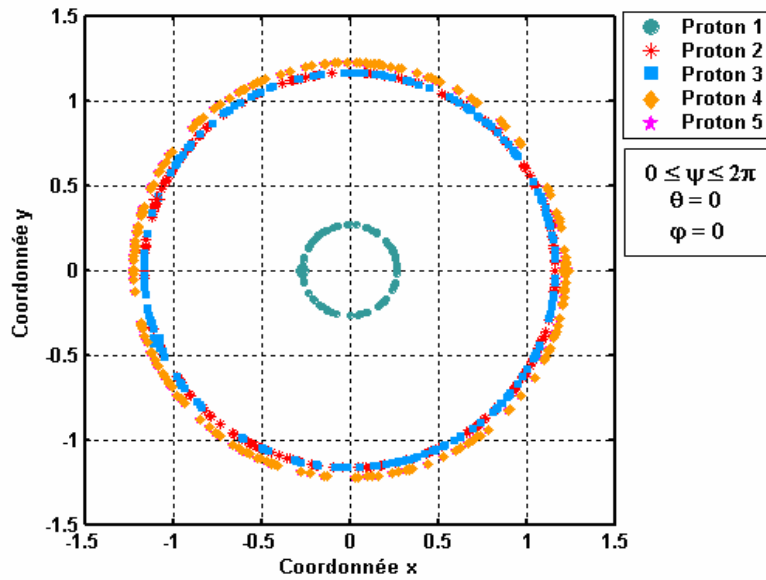


Figure III-16 : Projection dans le plan Oxy du mouvement des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .

Les mouvements circulaires des protons s'effectuent dans le plan Oxy ou dans un plan parallèle ce que prouve cette figure.

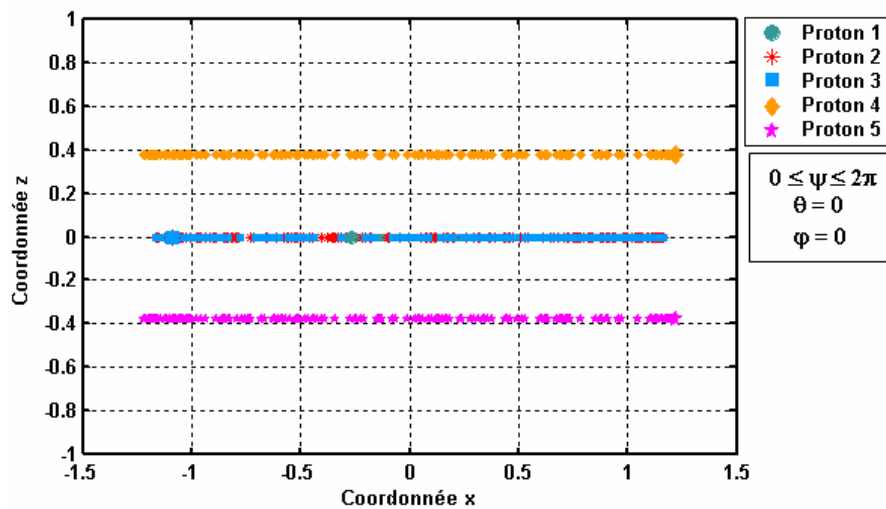


Figure III-17 : Projection dans les plans Oxz du mouvement des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .

Cette figure confirme que le mouvement des protons s'effectue bel et bien dans le plan Oxy ou dans un plan parallèle.

On conclut, finalement, que le mouvement de précession se fait d'une manière parfaitement correcte.

### V.3.b.2. Test du mouvement de la nutation ( $\psi = 0$ , $0 \leq \theta \leq \pi$ , $\varphi = 0$ )

Pour tester la rotation de l'agrégat selon l'angle  $\theta$ , on fixe les angles  $\psi$  et  $\varphi$ . On choisit donc ( $\psi = 0$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $\varphi = 0$ ).

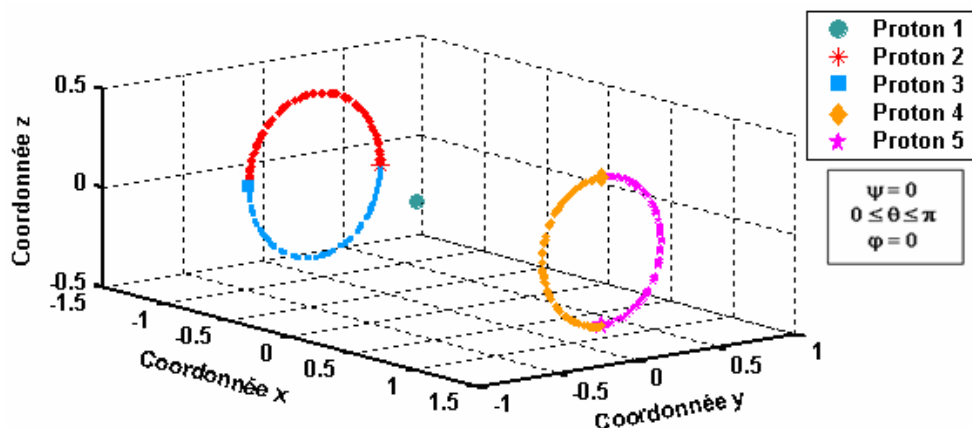


Figure III-18 : Rotation dans l'espace de l'agrégat  $H_5^+$  autour de l'axe Ox.

On remarque d'après le graphe de la figure III.18 que le proton 1 reste fixe car il est posé sur l'axe Ox autour duquel se fait cette rotation et que les autres effectuent chacun son demi-tour et bien évidemment dans le bon sens de la rotation.

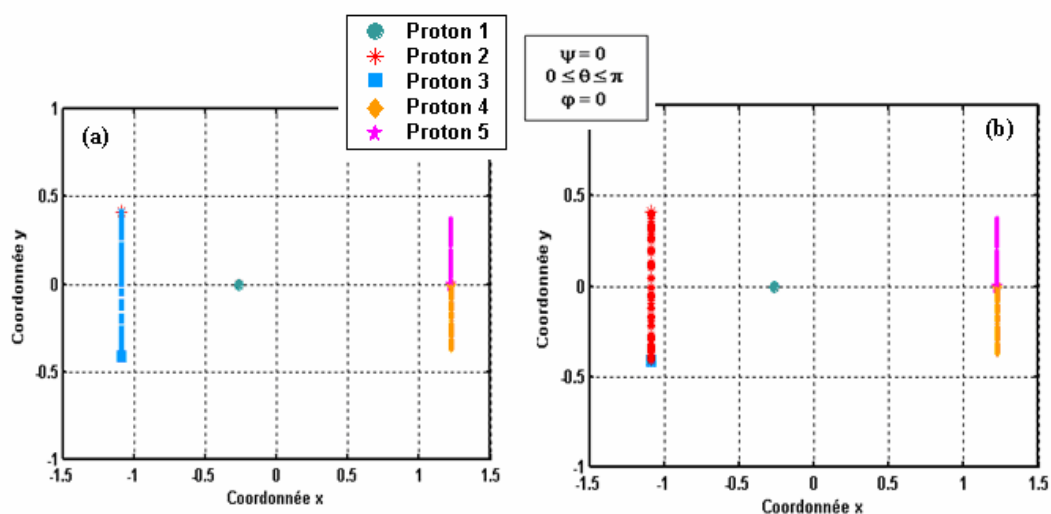


Figure III-19 : Projections des mouvements des protons de l'agrégat  $H_5^+$  dans le plan Oxy.

a) Vue des côtés des z positifs, b) vue du côté des z négatifs.

Ces figures montrent que tous ces demi-cercles se réduisent à des segments de droite et on a toujours le proton 1 qui ne tourne pas (ou plutôt tourne sur lui-même). Les protons 2 et 3 tournent de manière opposée et dans nos projections on voit que le mouvement de l'un cache celui de l'autre. Les protons 4 et 5 sont eux aussi opposés sauf qu'ici le proton 4 prend des valeurs négatives de y, le proton 5 prend lui des valeurs positives donc on voit leurs demi-tours se séparer.

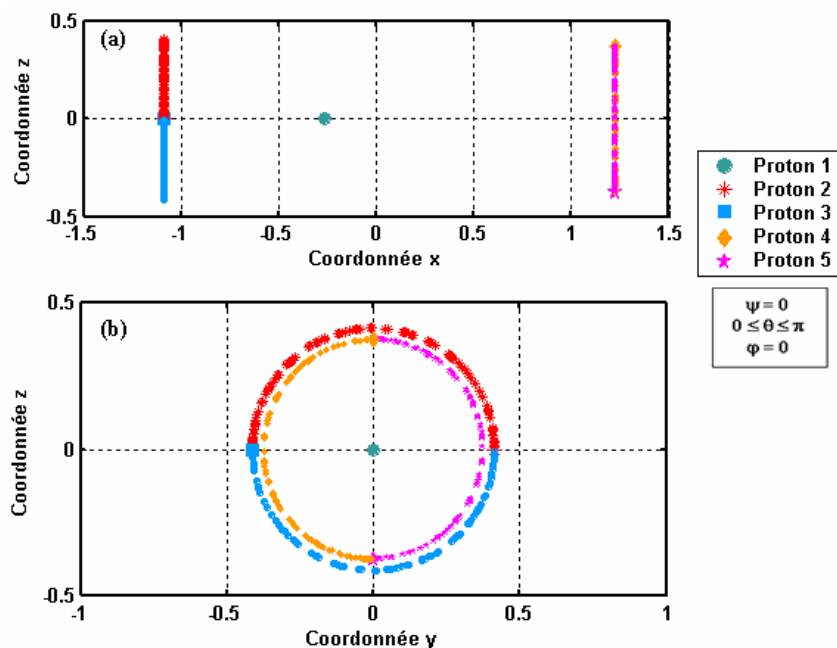


Figure III-20 : Projections des mouvements des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .  
 (a) Projections dans le plan Oxz, (b) Projections dans le plan Oyz.

Dans la figure III-20 (a), on retrouve le même cas que précédemment (figure III-18) avec un intervertissement des paires de protons (2,3) avec (4, 5).

La figure III-20 (b) est très expressive car ils nous montrent les mouvements individuels de tous les protons sans le moindre chevauchement. En conclusion, l'angle est parcouru de manière correcte par chaque proton.

### V.3.b.3. Test de la rotation propre

#### b.3.1. Test de la rotation propre ( $\psi = 0, \theta = \pi/4, 0 \leq \varphi \leq \pi$ )

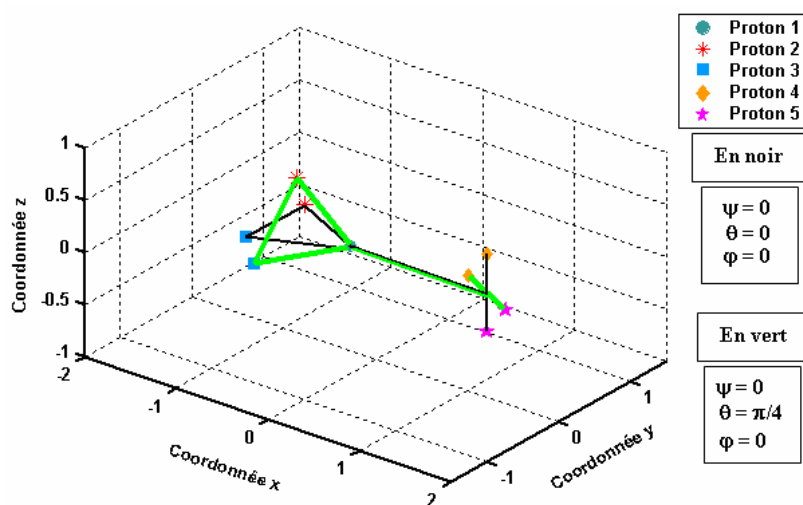


Figure III-21 : Positions de départ des protons des deux agrégats  $H_5^+$ .

On voit dans cette figure l'agrégat  $H_5^+$  faisant une rotation de  $\pi/4$  autour de l'axe Ox et on obtient deux agrégats orientés différemment.

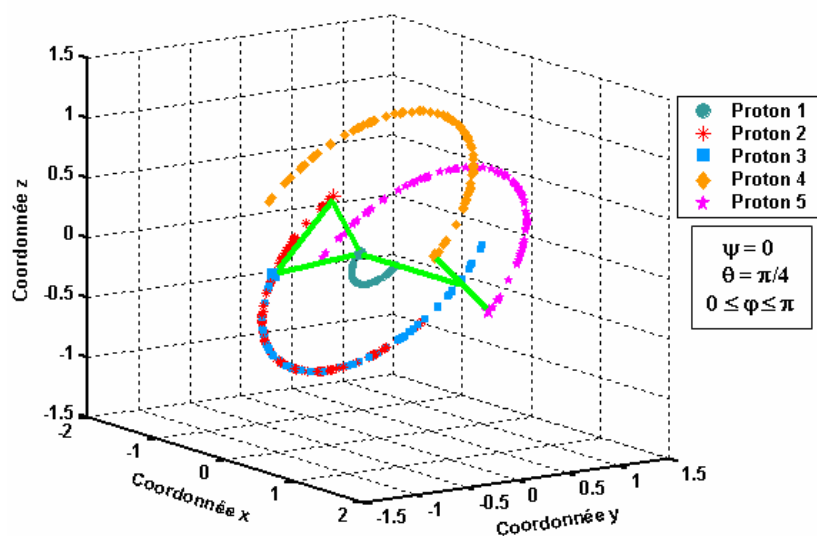


Figure III-22 : Mouvement collectif des protons de l'agrégat  $H_5^+$  à trois dimensions.

Comme pour la précession, le sens de la rotation propre est bien défini et à première vue on remarque que l'agrégat tourne en bloc et que les protons respectent leurs itinéraires.

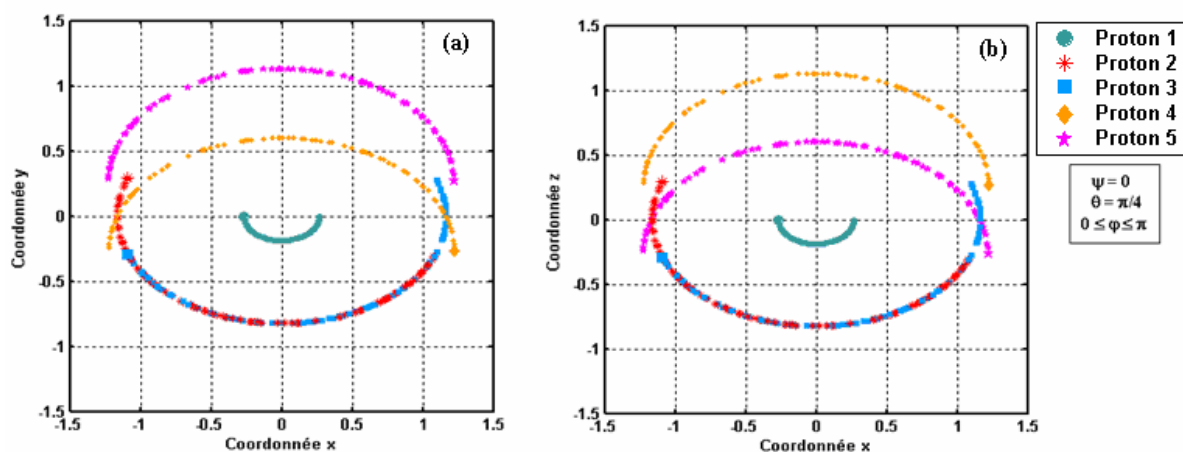


Figure III-23 : Projection du mouvement des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .

(a) Projection dans le plan Oxy, (b) Projection dans le plan Oxz

Figure III-23 (a) : Comme l'agrégat est incliné d'un angle de  $\pi/4$  par rapport à l'axe Ox alors les projections des différents itinéraires des protons sont des demi-ellipses. Figure III-23 (b) : La projection du mouvement dans ce plan est identique à la précédente.

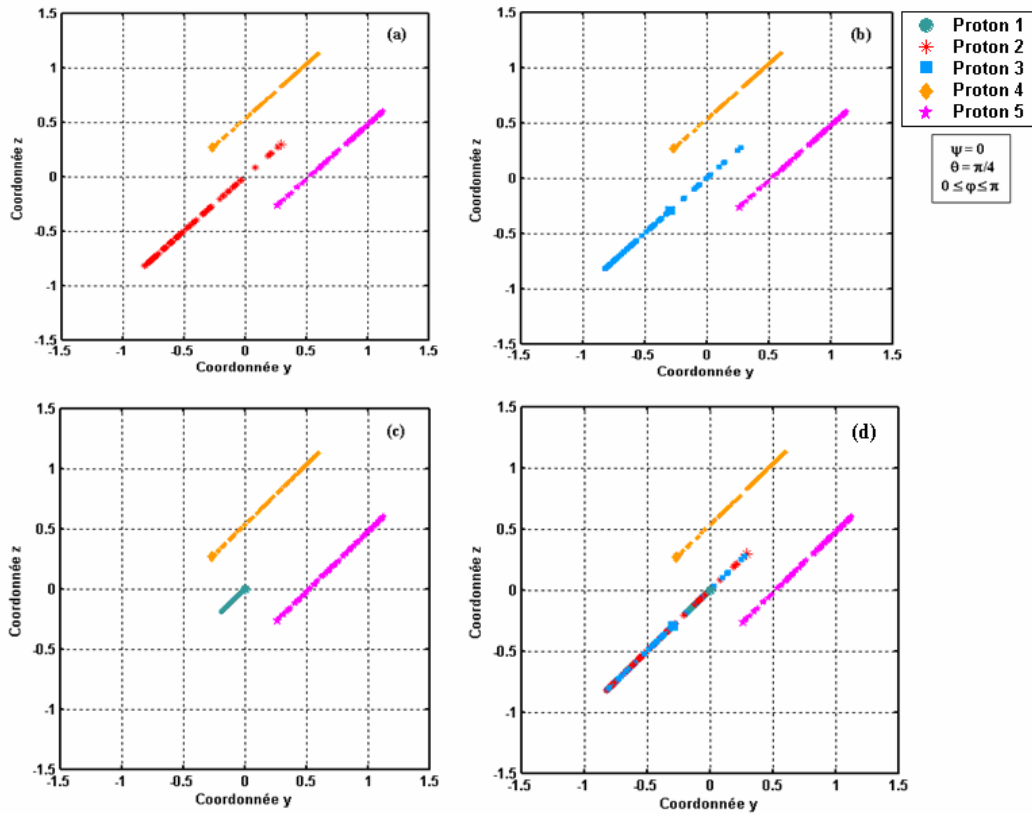


Figure III-24 : Projection du mouvement des protons de l'agrégat  $H_5^+$  dans le plan Oyz.  
 (a), (b), (c), (d) Projections dans le plan Oyz des mouvements des protons séparés et regroupés.

Dans les trois dernières figures, on a isolé les mouvements de chacun des protons pour les visualiser. Les projections sont donc des demi-segments inclinés de  $\pi/4$  et espacés de la même distance les uns par rapport aux autres.

**b.3.2. Test de la rotation propre ( $\psi = 0, \theta = \pi/4, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$ )**

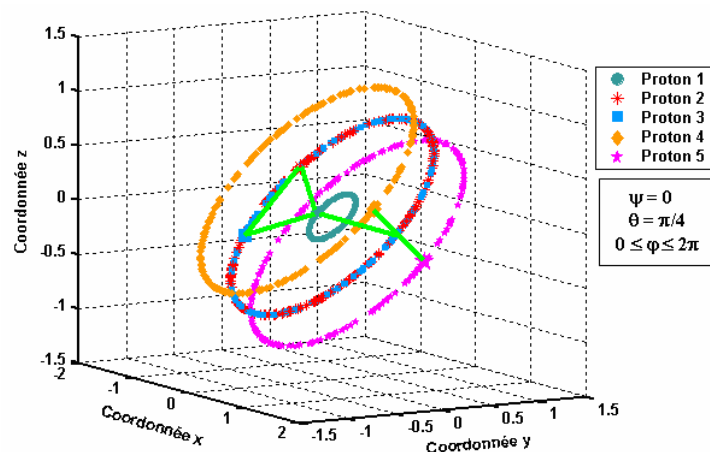


Figure III-25: Rotation de l'agrégat  $H_5^+$  dans l'espace.

Comparée à la figure III-21, dans celle-ci l'agrégat effectue un tour complet autour de l'axe OZ.

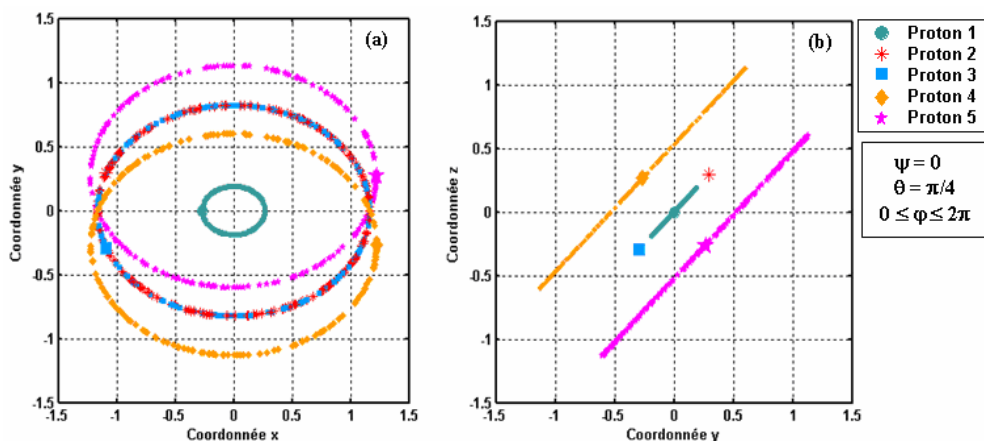


Figure III-26 : Projections dans les deux plans Oxy et Oyz.

En comparant la figure III-26 (a) à la figure III-20 (a), on obtient des ellipses vu que l'agrégat termine son parcours en effectuant un tour complet. Figure III-26 (b) : comparée à la figure III-24 (c), on voit s'ajouter les autres moitiés des segments qui décrivent le mouvement quand  $\pi \leq \varphi \leq 2\pi$ .

### V.3.b.4. Test de la précession et de la nutation

#### b.4.1. Test de la précession et de la nutation ( $0 \leq \psi \leq \pi$ , $0 \leq \theta \leq \pi/2$ , $\varphi = 0$ )

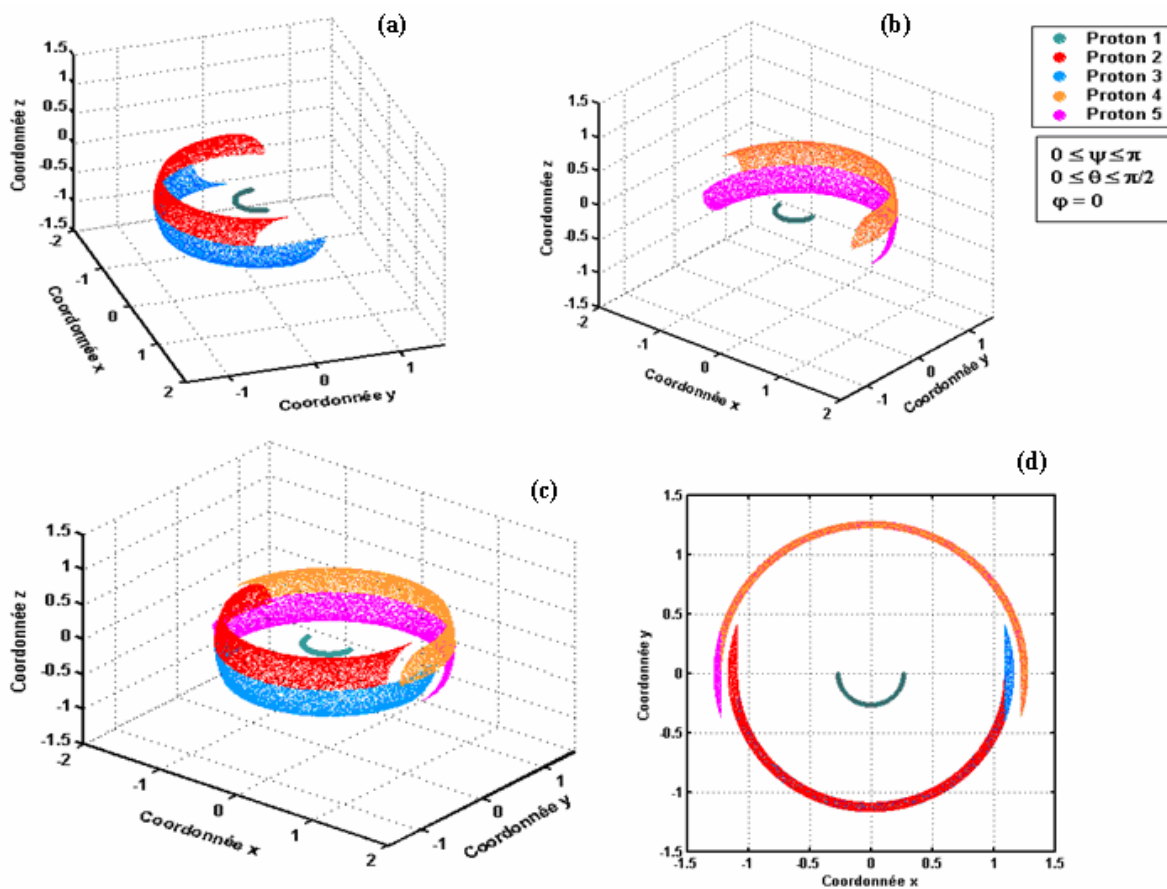


Figure III-27 : Mouvements de précession et nutation de l'agrégat  $H_5^+$  (demi-tours).

- (a) Mouvements des protons 1, 2 et 3 dans l'espace, (b) Mouvements des protons 1, 4 et 5 dans l'espace,
- (c) Mouvements de tous les protons à trois dimensions, (d) Projection de (c) dans le plan Oxy.

En fixant judicieusement les angles d'Euler, on obtient la figure III-27 où on n'a pas de chevauchement de mouvements; donc on a imposé aux protons 2 et 4 de n'avoir que des valeurs positives de  $z$  et aux protons 3 et 5 d'avoir les valeurs négatives de  $z$ .

Comme le proton 1 est posé sur l'axe  $Ox$  donc il est immobile par rapport à ce dernier, il peut par contre sentir la rotation selon l'axe  $Oz$  c'est pourquoi il effectue un demi-cercle. La variation de l'angle  $\theta$  permet aux autres protons de décrire chacun un quart de cercle et subissent des rotations selon l'axe  $Oz$  d'où l'on a des demi-bagues dont les extrémités sont des quarts de cercle. Les extrémités prennent une telle forme parce qu'en fait c'est comme si ce sont tous les points du quart de cercle qui font la rotation.

Figure III-27 (d) : La projection dans le plan  $Oxy$  donnent des demi-cercles concentriques ce qui confirme le respect du mouvement collectif des protons par rapport au centre de masse.

La figure suivante vient compléter celle d'avant. Ici, l'angle  $\psi$  est parcouru jusqu'à  $2\pi$ .

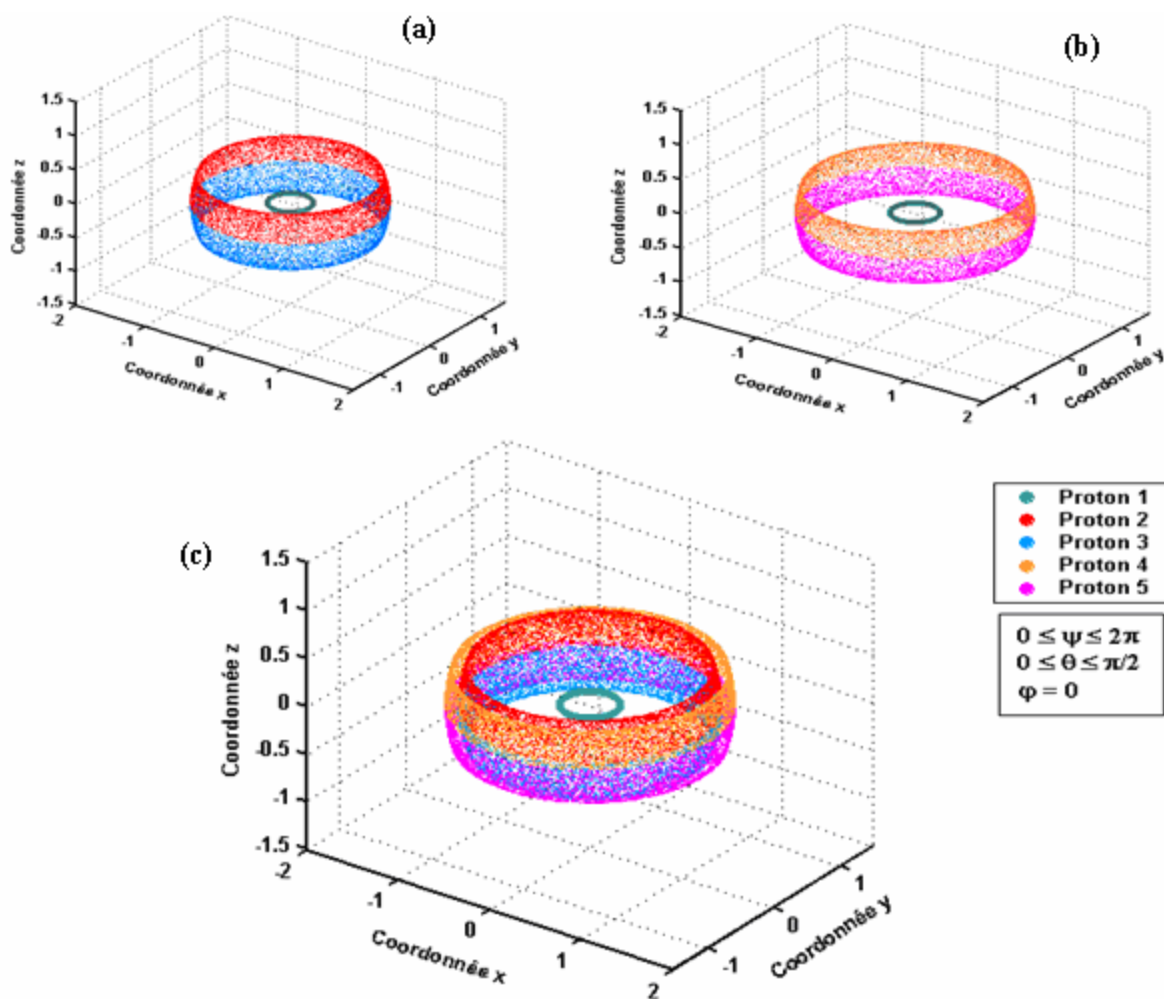


Figure III-28 : Mouvement collectif des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .

(a) Mouvements des protons 1, 2 et 3 dans l'espace, (b) Mouvements des protons 1, 4 et 5 dans l'espace, (c) Mouvements de l'ensemble des protons dans l'espace

On voit donc des bagues formées par les mouvements des protons 2, 3, 4 et 5. Le proton 1 lui effectue un cercle puisque il ne sent pas le mouvement de nutation.

### b.4.2. Test de la précession et de la nutation ( $0 \leq \psi \leq \pi$ , $0 \leq \theta \leq \pi$ , $\varphi = 0$ )

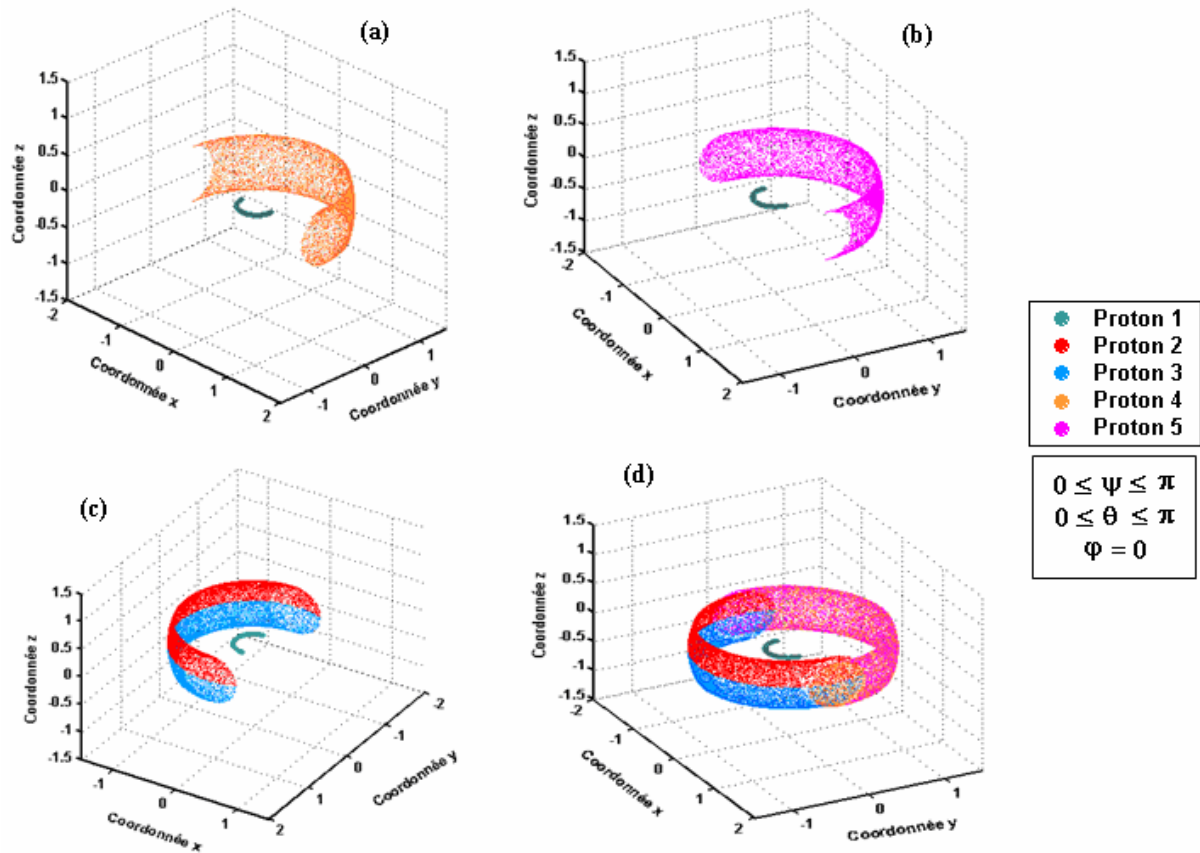


Figure III-29 : Mouvement des protons de l'agrégat  $H_5^+$  dans l'espace (demi-tour de précession).

(a) Mouvements des protons 1 et 4 dans l'espace, (b) Mouvements des protons 1 et 5 dans l'espace, (c) Mouvements des protons 2 et 3 dans l'espace, (d) Mouvements de tous les protons à trois dimensions.

Ces figures sont à comparer avec celles de la figure III-27. Les protons 4 (figures III-29 (a)) et 5 (figure III-29 (b)) effectuent leurs demi-tours d'où viennent les formes des extrémités et aussi parce qu'ils ont des mouvements opposés. Quant aux extrémités des graphes décrits par les protons 2 et 3, c'est dû au fait que la position de départ n'est pas la même (voir figure III-18 et III-20 (b)).

### b.4.3. Test de la nutation propre et de la rotation propre ( $\psi = 0$ , $0 \leq \theta \leq \pi/4$ , $0 \leq \varphi \leq \pi$ )

Pour  $\psi = 0$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi/4$  et  $\varphi = 0$ , le proton 4 parcourt un huitième de cercle.

Pour  $\psi = 0$ ,  $\theta = 0$ ,  $0 \leq \varphi \leq \pi$ , le proton 4 parcourt un demi-cercle dans un plan parallèle Oxy.

Pour  $\psi = 0$ ,  $\theta = \pi/4$ ,  $0 \leq \varphi \leq \pi$ , le proton 4 parcourt un demi-cercle dans le plan OXY incliné de  $\pi/4$  par rapport à Oxy.

Ces trois contours délimitent l'aire que décrit le proton 4 quand  $\psi = 0$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi/4$ ,  $0 \leq \varphi \leq \pi$ , c'est ce qu'on voit dans la figure III-30.

Le même raisonnement est à faire pour le proton 5, d'où la ressemblance entre les deux circonférences. Egalement pour les protons 2 et 3, leurs mouvements sont dans des surfaces délimitées par deux demi-cercles et un huitième de cercle et qui sont symétriques car leurs positions de départ sont symétriques. Puisque le proton 1 ne subit pas la nutation donc il subit la rotation propre et il décrira une surface délimitée par deux demi-cercles.



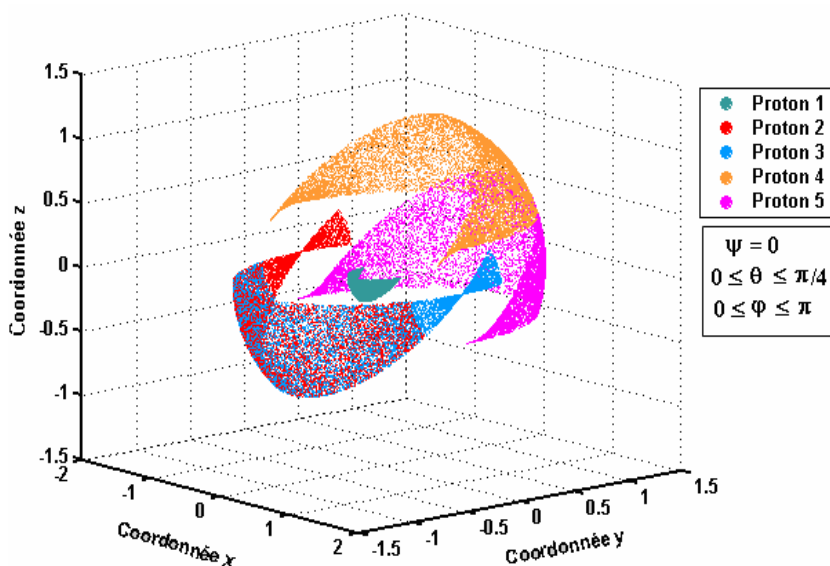


Figure III-30 : Mouvements de nutation (un quart de tour) et de rotation propre (un demi-tour) de l'agrégat  $H_5^+$ .

Pour plus de confirmation, on prolonge le mouvement de la nutation et on trace les mouvements des protons sur la figure III-31.

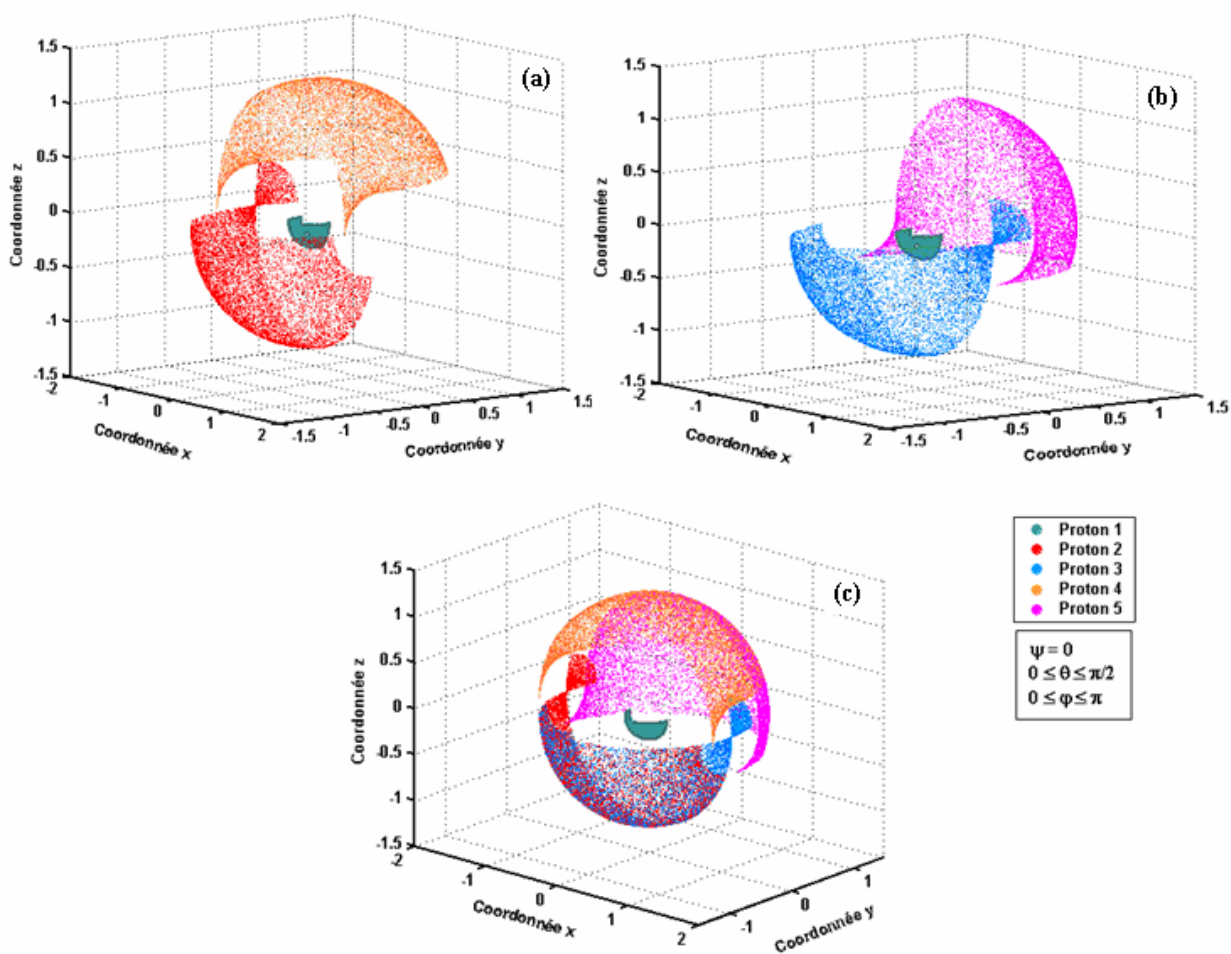


Figure III-31 : Mouvement des protons de l'agrégat  $H_5^+$  à trois dimensions.

(a) Mouvements des protons 1, 2 et 4. (b) Mouvements des protons 1, 3 et 5. (c) Mouvement d'ensemble.

Par comparaison avec la figure III-30, dans la figure III-31 les aires sont délimitées par deux demi-cercles et des quarts de cercles qui sont plus clairs pour les protons 2 et 3. Le proton 1 décrit dans ce cas le quart de l'aire d'une sphère. Pour bien voir ces mouvements, on fait quelques projections dans différents plans : les protons 3 et 4 (figure III-32 a), les protons 2 et 5 (figure III-32 b), les protons 1, 4 et 5 (figure III-32 c).

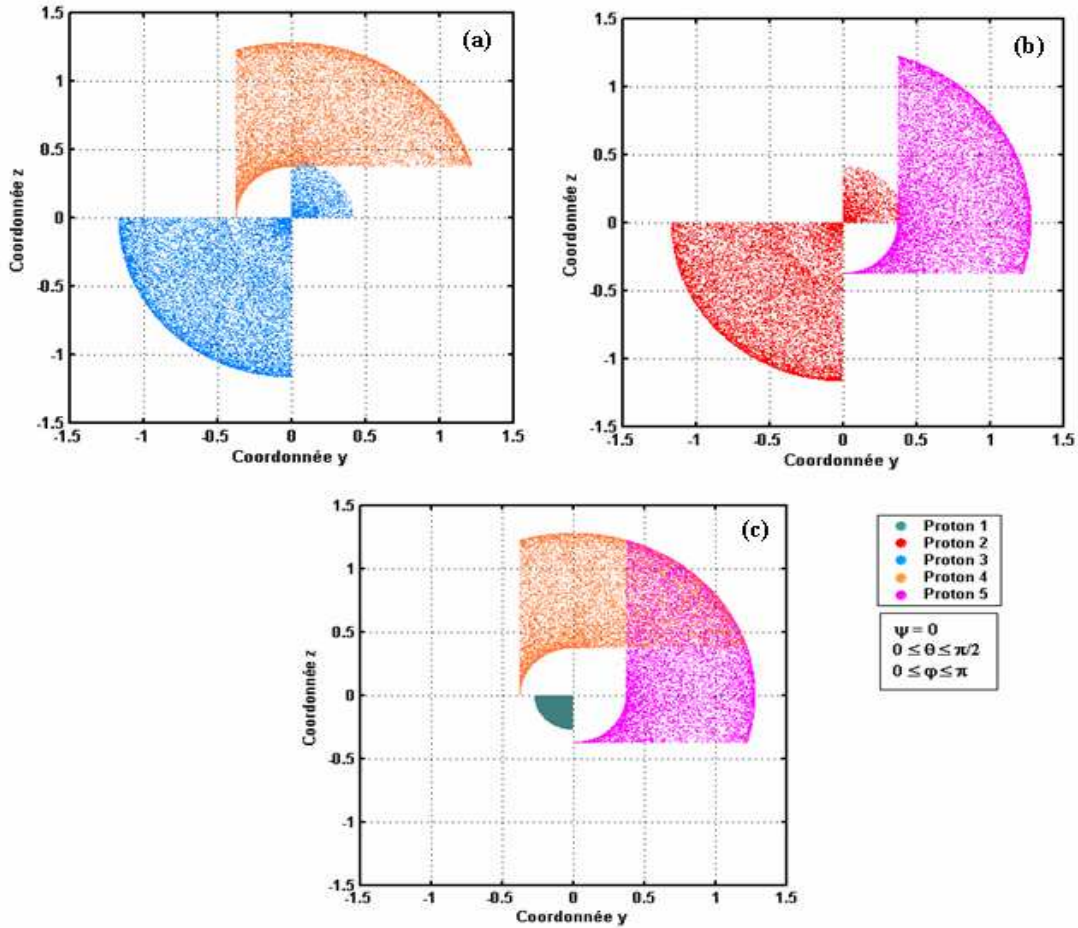


Figure III-32 : Projections des mouvements des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .  
(a), (b), (c) Projections dans le plan Oyz.

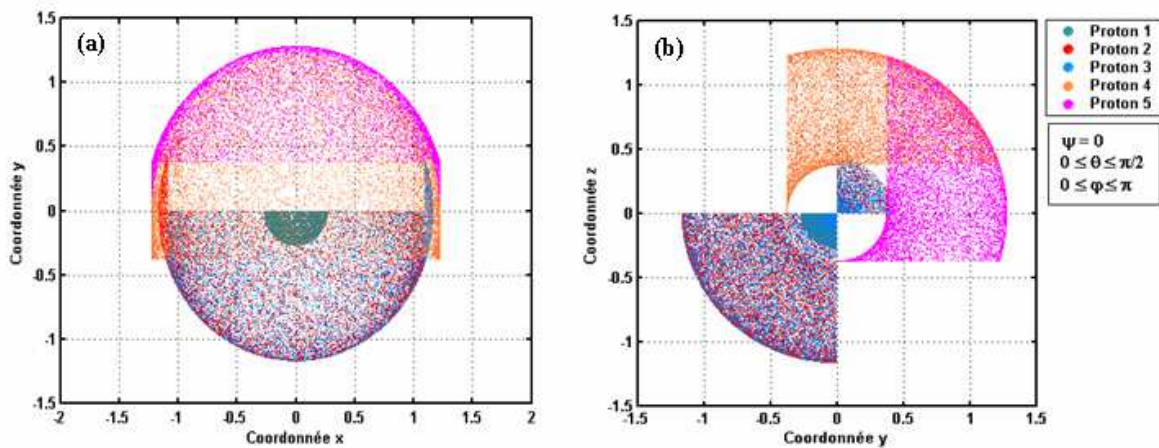


Figure III-33 : Projections des mouvements des protons de l'agrégat  $H_5^+$ .  
(a) Projection dans le plan Oxy. (b) Projection dans le plan Oyz.

Dans les deux graphes de la figure III-33, on a rassemblé tous les mouvements des protons et on a fait ces projections.

### V.3.b.5. Test de la rotation d'Euler dans le cas où ( $0 \leq \psi \leq 2\pi$ , $0 \leq \theta \leq \pi$ , $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ )

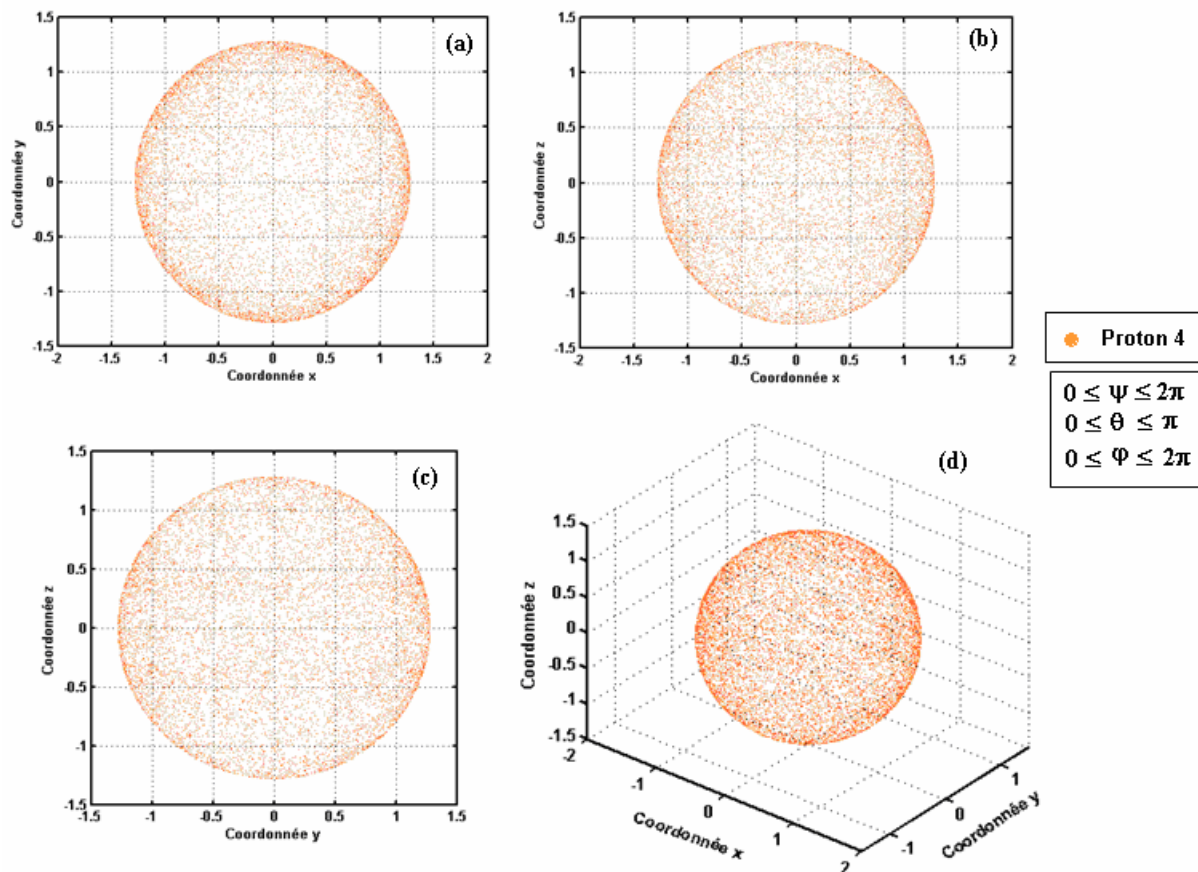


Figure III-34: Différentes vues du mouvement du proton de l'agrégat  $H_5^+$  après avoir parcouru tous les angles d'Euler. (a) Projection dans le plan Oxy, (b) Projection dans le plan Oxz, (c) Projection dans le plan Oyz, (d) Vue à trois dimensions.

Le proton 4 parcourt tout l'espace, l'aire qu'il décrit est celle d'une sphère (figure d). Les projections dans différents plans sont des disques (voir figure III-34).

Ce test a été fait pour tous les protons et on a trouvé qu'ils décrivent tous des comportements similaires.

## V.4. Conclusion

En conclusion, on peut dire que l'agrégat  $H_5^+$  subit des rotations d'Euler d'une manière très juste et que ses protons se déplacent tous de la même façon pour garder invariante les distances entre les différents protons constituant de l'agrégat. Par conséquent, on retrouve une multitude d'agrégats  $H_5^+$  orientés tous différemment qui vont donc former notre cible.

Aussi faut-il dire qu'on a effectué plusieurs tests autres que ceux dans ce document. On a pratiquement effectué des tests sur toutes les structures qu'on a introduites dans la simulation mais on ne peut les montrer tous faute de volume documentaire.

## VI. Modélisation des collisions $H_3^+ - He$ et $H_2 - He$ à 60 keV/uma - Dissociations

### VI.1. Introduction

Parmi les calculs ab initio effectués sur les agrégats d'hydrogène, le travail réalisé par B. Diekmann et al. [14] en utilisant un calcul Hartree-Fock avec Configuration-Interaction en introduisant toutes les excitations simple et double (CISD/DZ et CISD/TZP). Cette étude effectuée sur des agrégats  $H_n^+$  pour  $1 \leq n \leq 11$ , a montré que les résultats trouvés sont en bon accord avec celle effectuée par M. Farizon et al. [15] et autres études théoriques. Les nombres magiques trouvés sont ceux pour  $n = 3, 5$  et  $9$ .

Dans cette étude, ils ont également calculé la densité électronique de l'agrégat  $H_5^+$  (niveau CISD/TZP) (figure III-35).

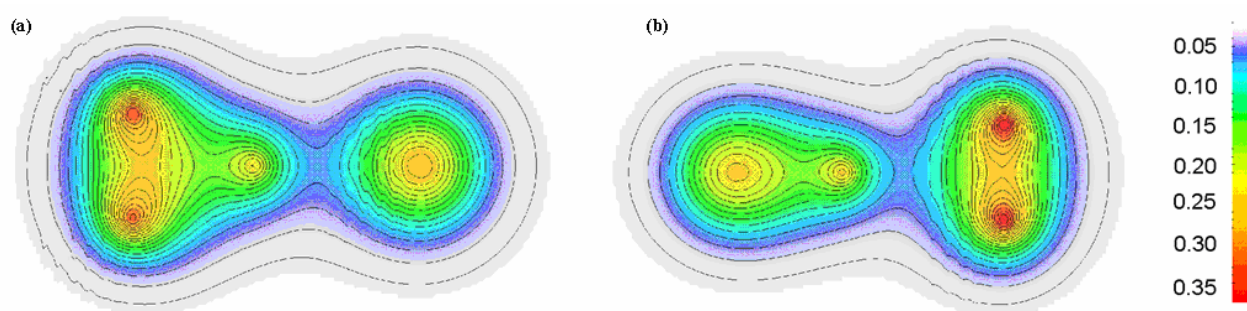


Figure III-35 : Tracés du contour de la densité électronique de l'ion  $H_3^+(H_2)$  (niveau CISD/TZP).

(a) Prise dans le plan de l'ion  $H_3^+$ . (b) Prise perpendiculaire au plan de l'ion  $H_3^+$  [14].

Apparemment, la molécule  $H_2$  est fortement liée quand elle est proche de l'un des hydrogènes de l'ion  $H_3^+$  en poussant les charges négatives vers les deux autres hydrogènes. On remarque aussi que pour la molécule  $H_2$  la densité électronique est un ellipsoïde dont les foyers sont occupés par les deux protons (figure III-35 a) et b) idem pour l'ion  $H_3^+$  la densité est un ellipsoïde plus allongé et deux autres déformés (figure III-35 a).

### VI.2. Détermination des paramètres des ellipsoïdes

#### VI.2.1. Pour la molécule $H_2$

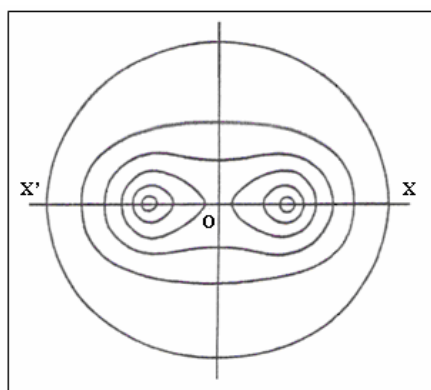


Figure III-36 : Molécule  $H_2$ , courbes d'égalité de densité électronique et répartition des électrons. Orbitalie liante [16].

Soient  $\alpha$  le demi-petit axe de l'ellipsoïde et  $\gamma$  le demi-grand axe, on tire le rapport  $\frac{\gamma}{\alpha} = \frac{6.60}{6.05} = 1.09$  des courbes d'isodensité de la figure III-36.

De la même façon, la valeur de  $\gamma$  est ajustée à celle correspondant à la valeur expérimentale de la section efficace de dissociation de la molécule  $H_2$ . On trouve  $\gamma = 1.057 \text{ \AA}$  correspondant à  $\sigma_{\text{Dissociation}}(H_2) = 3.15 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

### a. Test sur la molécule $H_2$

On teste tout d'abord l'algorithme pour la molécule d'hydrogène  $H_2$  pour un faisceau de  $10^6$  particules incidentes. Dans un premier temps, on fixe l'entité d'hydrogène ensuite on la fait tourner de certains angles d'Euler puis on la bombarde avec de l'hélium et on enregistre seulement les coordonnées des atomes d'hélium ayant interagi avec.

Les deux protons de la molécule  $H_2$  sont placés sur l'axe des x, donc l'axe de révolution de l'ellipsoïde et celui du faisceau d'hélium, supposé cylindrique, sont confondus.

Pour la molécule d'hydrogène fixe ( $\psi = \theta = \varphi = 0$ ) donc pas de rotations d'Euler, on tire au hasard les atomes d'hélium et on pêche les coordonnées de ceux ayant interagi avec puis on les trace sur un graphe (voir figure III-37).

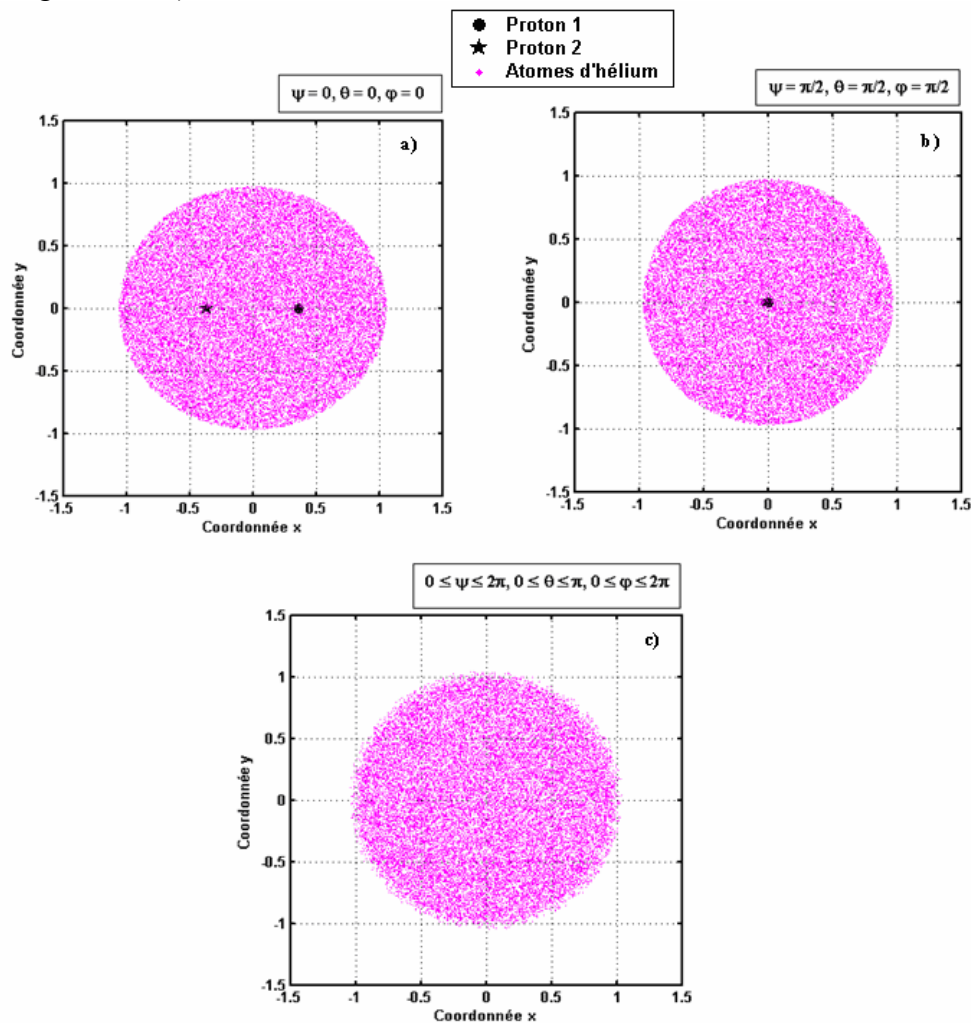


Figure III-37 : Tracé des positions des atomes d'hélium ayant interagi avec la molécule. a) Impacts des atomes d'hélium ayant interagi avec la molécule fixée. b) Impacts des atomes d'hélium ayant interagi avec la molécule placée judicieusement. c) Impacts des atomes d'hélium ayant interagi avec la molécule ayant décrit tout l'espace.

Les graphes de la figure III-37 montrent que les impacts ne sont pas faits n'importe comment; Ils décrivent un disque elliptique dans le plan Oxy. Les protons 1 et 2 sont séparés d'une distance d'environ  $0.74 \text{ \AA}$  et placés sur les foyers de l'ellipse. Donc ces impacts décrivent un ellipsoïde (figure III-37 a). Et, quand on place les protons sur l'axe z, on trouve un disque (figure III-37 b). On voit que le proton 1 cache le proton 2.

Pour le calcul de la section efficace totale de dissociation, on a fait tourner les protons à l'eulérienne de façon aléatoire de la même sorte que pour le tri des atomes d'hélium et on enregistre les impacts ayant pénétré dans l'ellipsoïde de révolution (figure III-37 c). Notons que ces tests sont effectués à la métropolitaine; en effet, chaque impact permet de calculer une section efficace ce qui veut dire que l'ensemble de ces impacts permet de calculer une section efficace moyenne. Nous avons calculé plusieurs sections efficaces moyennes pour pouvoir étudier la dispersion de ces valeurs et on obtient une moyenne des moyennes.

### β. Etude des fluctuations statistiques

Pour un échantillon n (nombre de séries) donné, la section efficace moyenne des différentes sections efficaces moyennes est donnée par :

$$\bar{\sigma}_{\text{H}_2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\sigma_{\text{H}_2})_i$$

Dans le cas de valeurs équiprobables, l'écart-type se calcule ainsi :

$$s^2(\sigma_{\text{H}_2}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(\sigma_{\text{H}_2})_i - \bar{\sigma}_{\text{H}_2}]^2$$

On trouve :  $\bar{\sigma}_{\text{H}_2} = 3.1495 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  et un écart-type  $s(\sigma_{\text{H}_2}) = 0.0182 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

On écrit donc :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{H}_2} &= \bar{\sigma}_{\text{H}_2} \pm s(\sigma_{\text{H}_2}) \\ \sigma_{\text{H}_2} &= (3.15 \pm 0.02) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Le tracé de cette population (figure III-38) montre que toutes les valeurs trouvées fluctuent autour de cette valeur moyenne.

Le calcul de la déviation standard permet de dire que :

- 71 % des valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{\sigma}_{\text{H}_2} + s(\sigma_{\text{H}_2}), \bar{\sigma}_{\text{H}_2} - s(\sigma_{\text{H}_2})]$ ,
- 96 % des valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{\sigma}_{\text{H}_2} + 2s(\sigma_{\text{H}_2}), \bar{\sigma}_{\text{H}_2} - 2s(\sigma_{\text{H}_2})]$ ,
- 100 % des valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{\sigma}_{\text{H}_2} + 3s(\sigma_{\text{H}_2}), \bar{\sigma}_{\text{H}_2} - 3s(\sigma_{\text{H}_2})]$ .

On peut dire que les valeurs des sections efficaces totales de dissociation suivent la loi normale ou de Gauss. Compte tenu de la déviation standard, on peut dire aussi que cette distribution est très étroite et très piquée. La valeur trouvée (pic) coïncide avec celle trouvée expérimentalement.

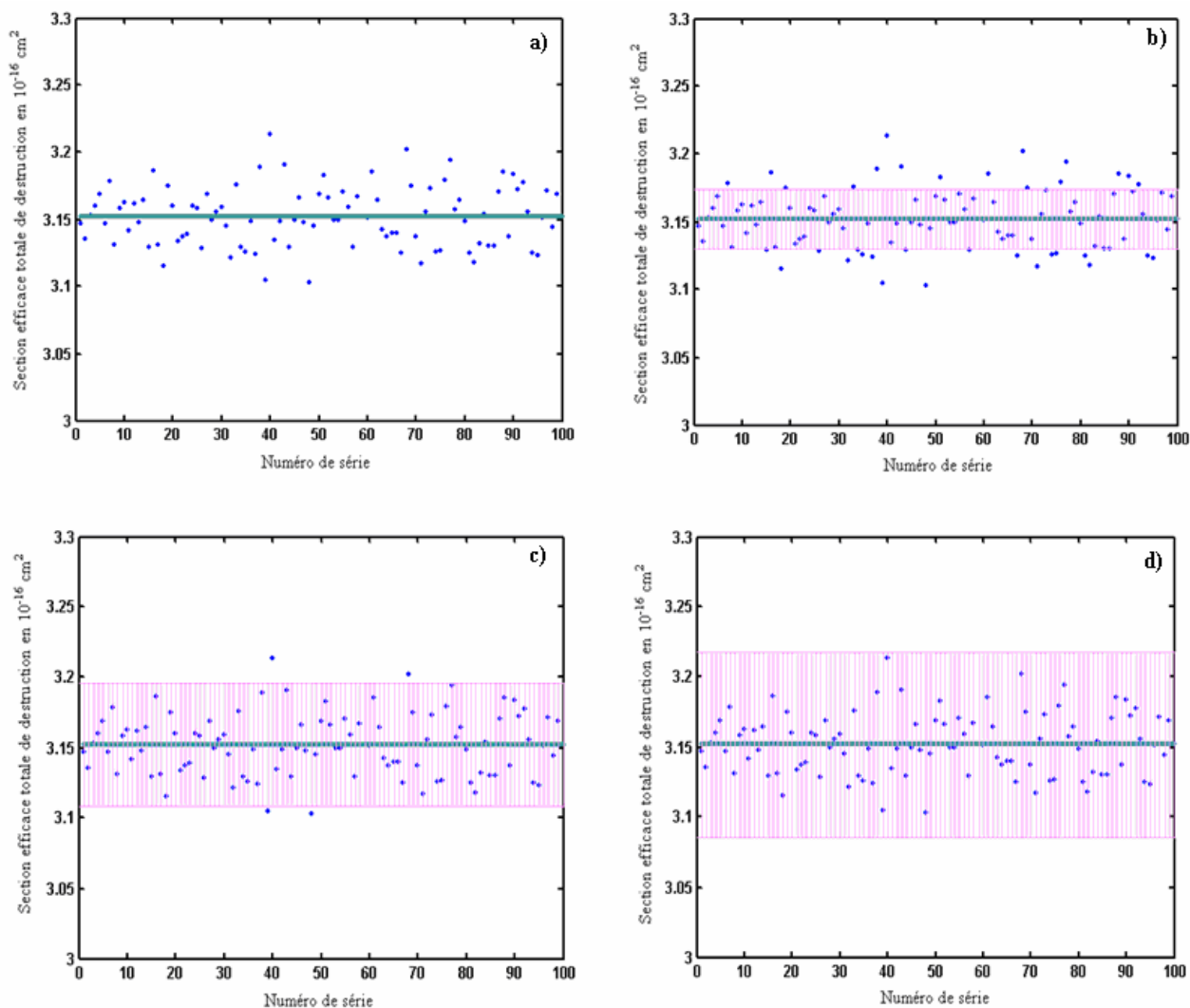


Figure III-38 : Tracés des sections efficaces totales de dissociation de la molécule d'hydrogène à 60 keV/uma en fonction du nombre de séries de nombres aléatoires. a) Dispersion des valeurs autour d'une valeur moyenne, b), c) et d) Graphes décrivant les critères de normalité.

## VI.2.2. Pour l'ion $H_3^+$

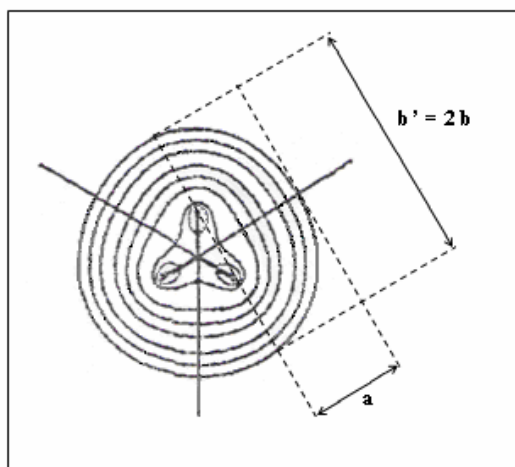


Figure III-39 : Ion  $H_3^+$ . Tracé des contours des lignes d'isodensité [17].

Soit :  $b' = 2.65 \Rightarrow b = \frac{b'}{2} = 1.325$  et  $a = 1.15$  d'où  $\frac{\gamma}{\alpha} = \frac{b}{a} = 1.15$

Pour un tel rapport, on fait un balayage des valeurs de  $\gamma$  jusqu'à ce qu'on obtienne la valeur expérimentale de la section efficace totale de dissociation. On trouve  $\gamma = 0.857 \text{ \AA}^\circ$  correspondant à  $\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_3^+) = 2.77 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

### $\alpha$ . Test sur l'ion moléculaire $\text{H}_3^+$

En un premier lieu, on fixe l'ion  $\text{H}_3^+$  ensuite on le bombarde avec de l'hélium pour un faisceau de  $10^6$  particules incidentes. L'interaction aura lieu lorsqu'un atome de ce dernier traverse l'un des ellipsoïdes représentant la densité électronique de cet ion puis on enregistre les impacts ayant interagi avec. Les figures qui suivent montrent les résultats trouvés.

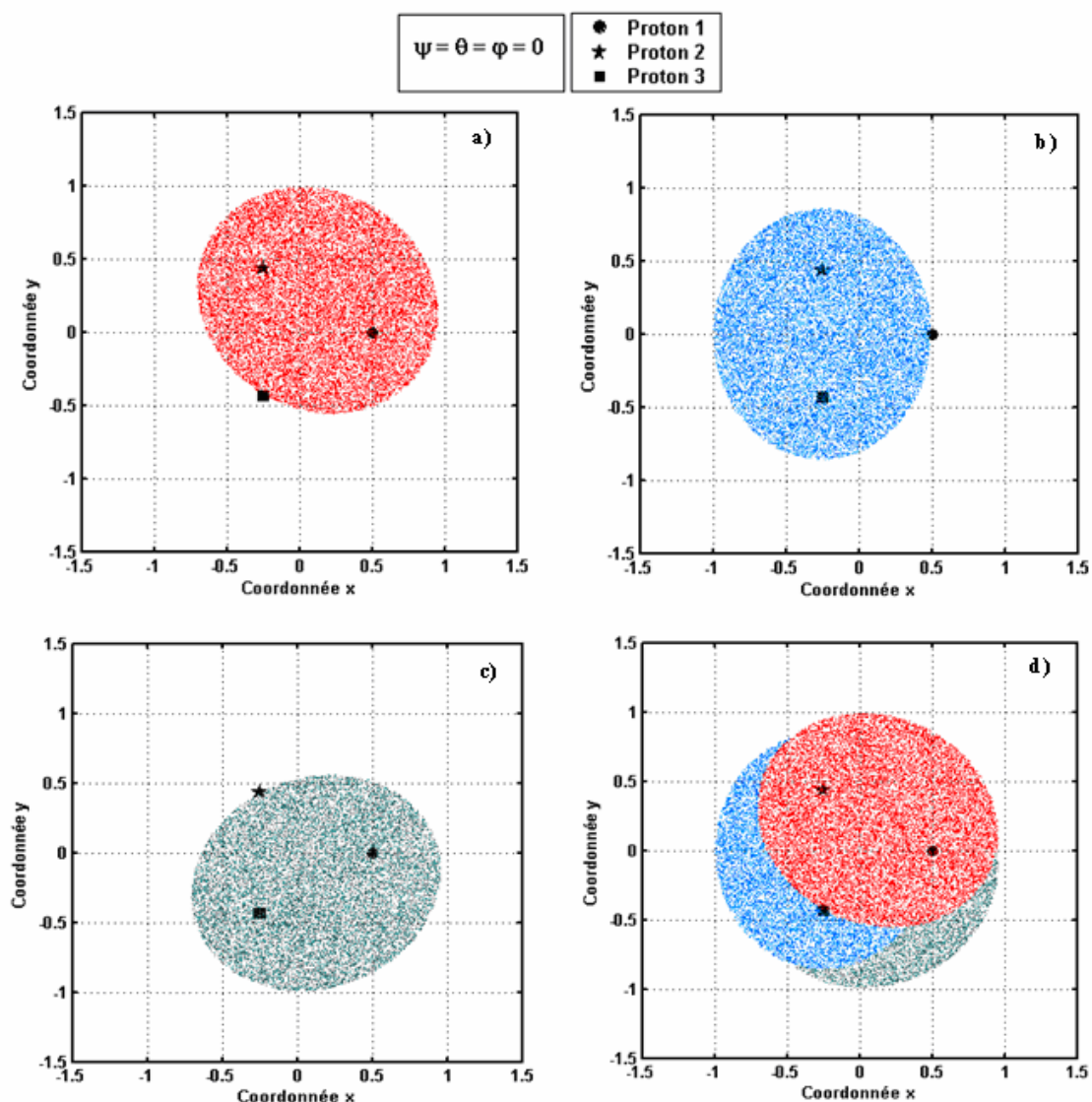


Figure III-40 : Tracés regroupant les positions des protons ainsi que les positions des atomes d'hélium ayant interagi avec l'ion  $\text{H}_3^+$  fixe. a) Impacts des atomes d'hélium sur le premier ellipsoïde formé par les protons 1 et 2, b) Impacts des atomes d'hélium sur le second ellipsoïde formé par les protons 2 et 3, c) Impacts des atomes d'hélium sur le troisième ellipsoïde formé par les protons 3 et 1. d) Graphe regroupant les positions des protons ainsi que la totalité des impacts d'hélium ayant interagi avec l'ion  $\text{H}_3^+$  fixe.



En second lieu, on fait tourner l'ion  $H_3^+$  selon des angles donnés et précis ensuite on le bombarde avec de l'hélium. Les figures qui suivent décrivent et montrent les résultats trouvés.

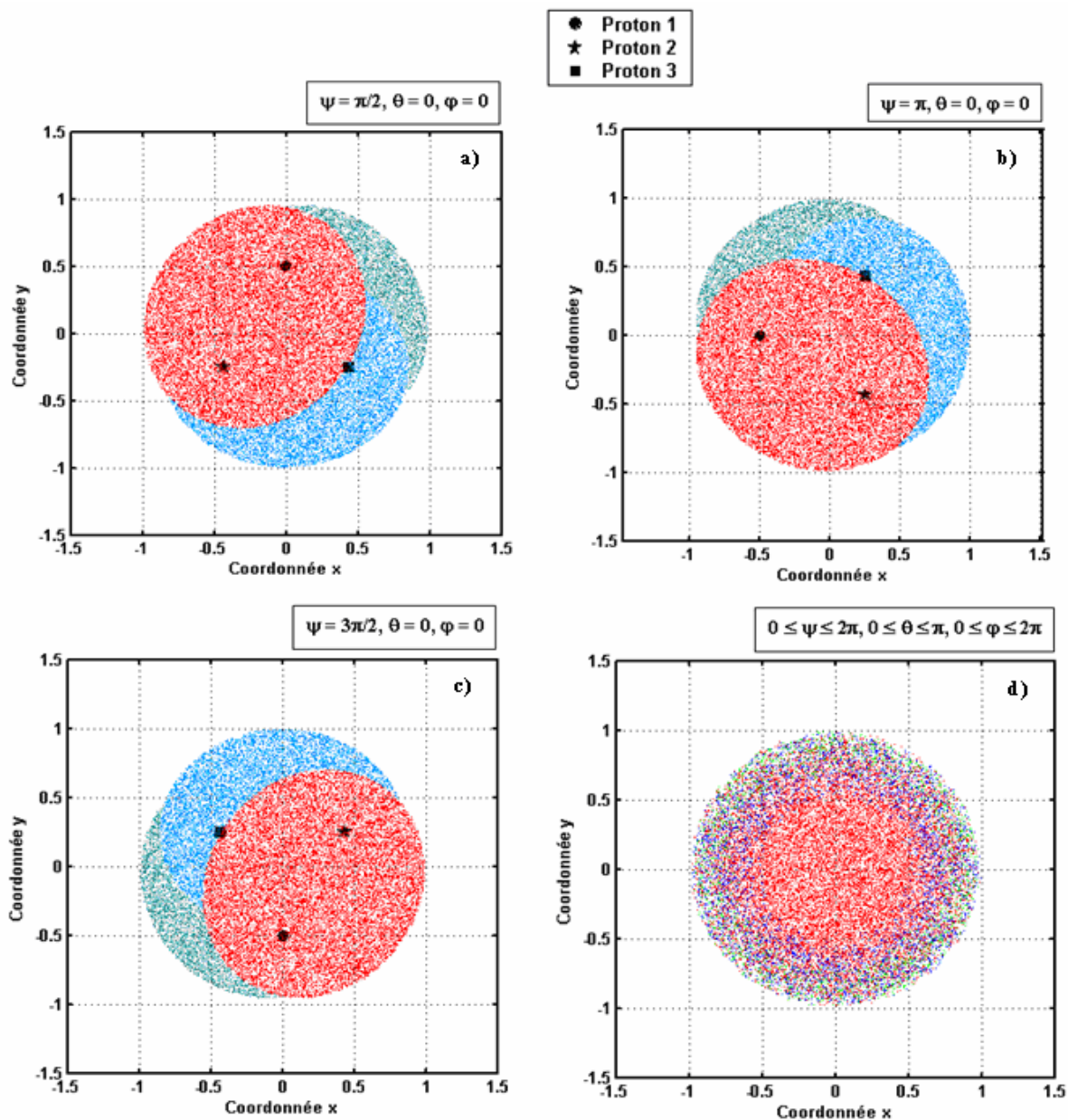


Figure III-41 : Tracés regroupant les positions des protons ainsi que les positions des atomes d'hélium ayant interagi avec l'ion  $H_3^+$  ainsi que celles des protons de cet ion pour des angles bien précis. a) Impacts des atomes d'hélium sur le premier ellipsoïde formé par les protons 1 et 2, b) Impacts des atomes d'hélium sur le second ellipsoïde formé par les protons 2 et 3, c) Impacts des atomes d'hélium sur le troisième ellipsoïde formé par les protons 3 et 1. d) Graphe regroupant la totalité des impacts d'hélium ayant interagi avec l'ion  $H_3^+$  ayant décrit tout l'espace.

C'est avec cette quantité (figure III-41 d) qu'on va pouvoir calculer la section efficace totale de dissociation. Pour cela, on a fait tourner les protons aléatoirement à l'eulérienne en faisant un balayage total de tous les angles d'Euler. Les impacts tracés sont ceux ayant pénétré dans les ellipsoïdes de révolution. De la même façon que pour le molécule d'hydrogène, ces tests sont effectués en utilisant la méthode de Monte Carlo.

### β. Etude de la dispersion des résultats

Pour un échantillon  $n$  (nombre de séries) donné la section efficace moyenne des différentes sections efficaces moyennes est donnée par :

$$\bar{\sigma}_{H_3^+} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\sigma_{H_3^+})_i$$

L'écart-type se calcule ainsi :

$$s^2(\sigma_{H_3^+}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(\sigma_{H_3^+})_i - \bar{\sigma}_{H_3^+}]^2$$

On trouve :  $\bar{\sigma}_{H_3^+} = 2.7687 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  avec un écart-type  $s(\sigma_{H_3^+}) = 0.0175 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

On écrit donc :

$$\begin{aligned}\sigma_{H_3^+} &= \bar{\sigma}_{H_3^+} \pm s(\sigma_{H_3^+}) \\ \sigma_{H_3^+} &= (2.77 \pm 0.02) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2\end{aligned}$$

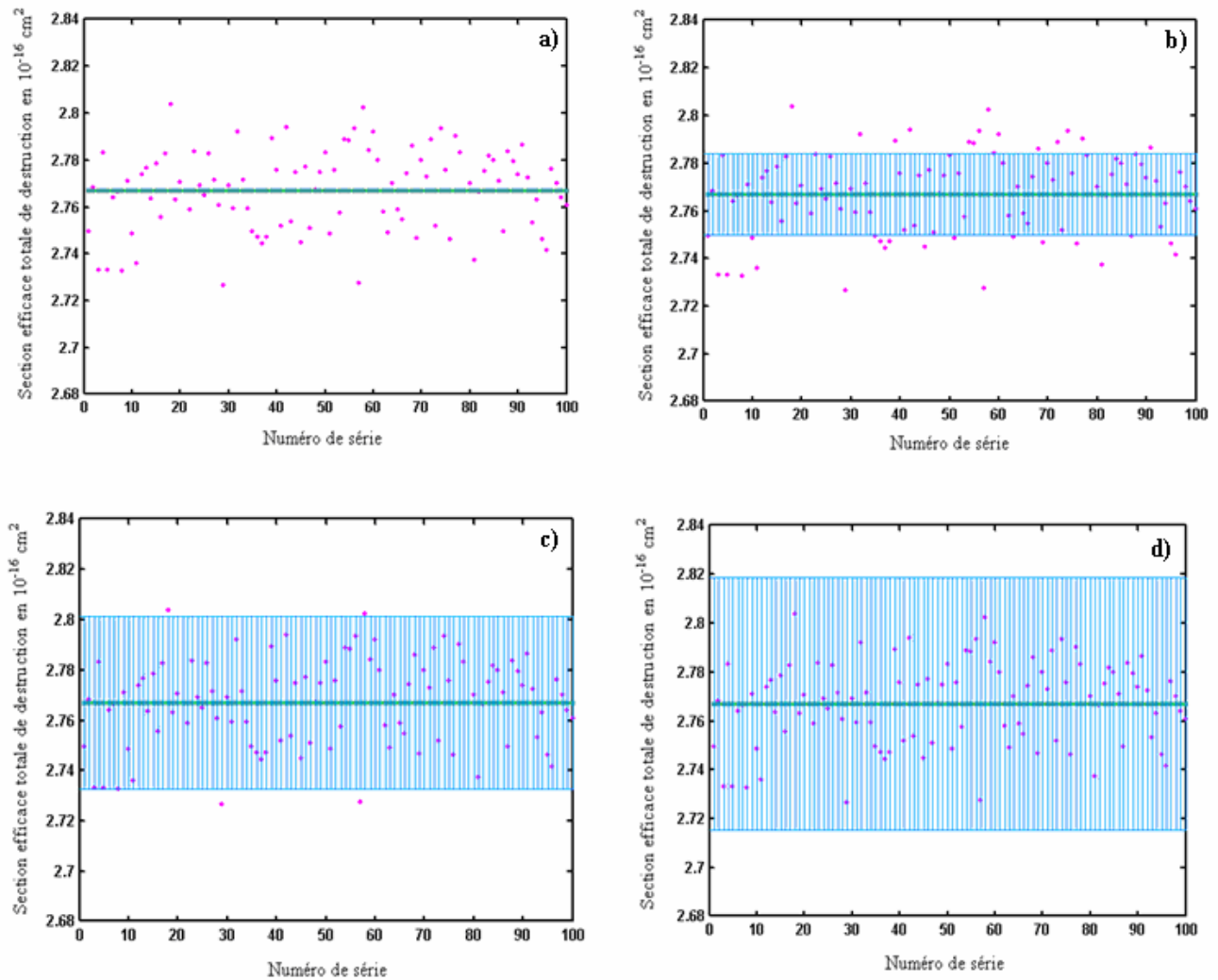


Figure III-42 : Tracés des sections efficaces totales de dissociation de l'ion  $H_3^+$  à 60 keV/uma en fonction du numéro de série de nombres aléatoires. a) Dispersion des valeurs autour d'une valeur moyenne, b), c) et d) Graphes décrivant les critères de normalité.

Le calcul de la déviation standard permet de dire que :

- 71 % des valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{\sigma}_{H_3^+} + s(\sigma_{H_3^+}), \bar{\sigma}_{H_3^+} - s(\sigma_{H_3^+})]$ ,
- 96 % des valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{\sigma}_{H_3^+} + 2s(\sigma_{H_3^+}), \bar{\sigma}_{H_3^+} - 2s(\sigma_{H_3^+})]$ ,
- 100 % des valeurs se trouvent dans l'intervalle  $[\bar{\sigma}_{H_3^+} + 3s(\sigma_{H_3^+}), \bar{\sigma}_{H_3^+} - 3s(\sigma_{H_3^+})]$ .

On peut dire que les valeurs des sections efficaces totales de dissociation sont normalement distribuées. Compte tenu de la déviation standard, on peut dire aussi que cette distribution est très étroite et très piquée. La valeur trouvée (pic) coïncide avec celle trouvée expérimentalement.

### VI.3. Validation du programme

#### VI.3.1. Application de l'algorithme à l'ion $H_7^+$

En faisant des tests et des interactions avec quelques constituants de cet agrégat, on obtient les figures III-43,44,45.

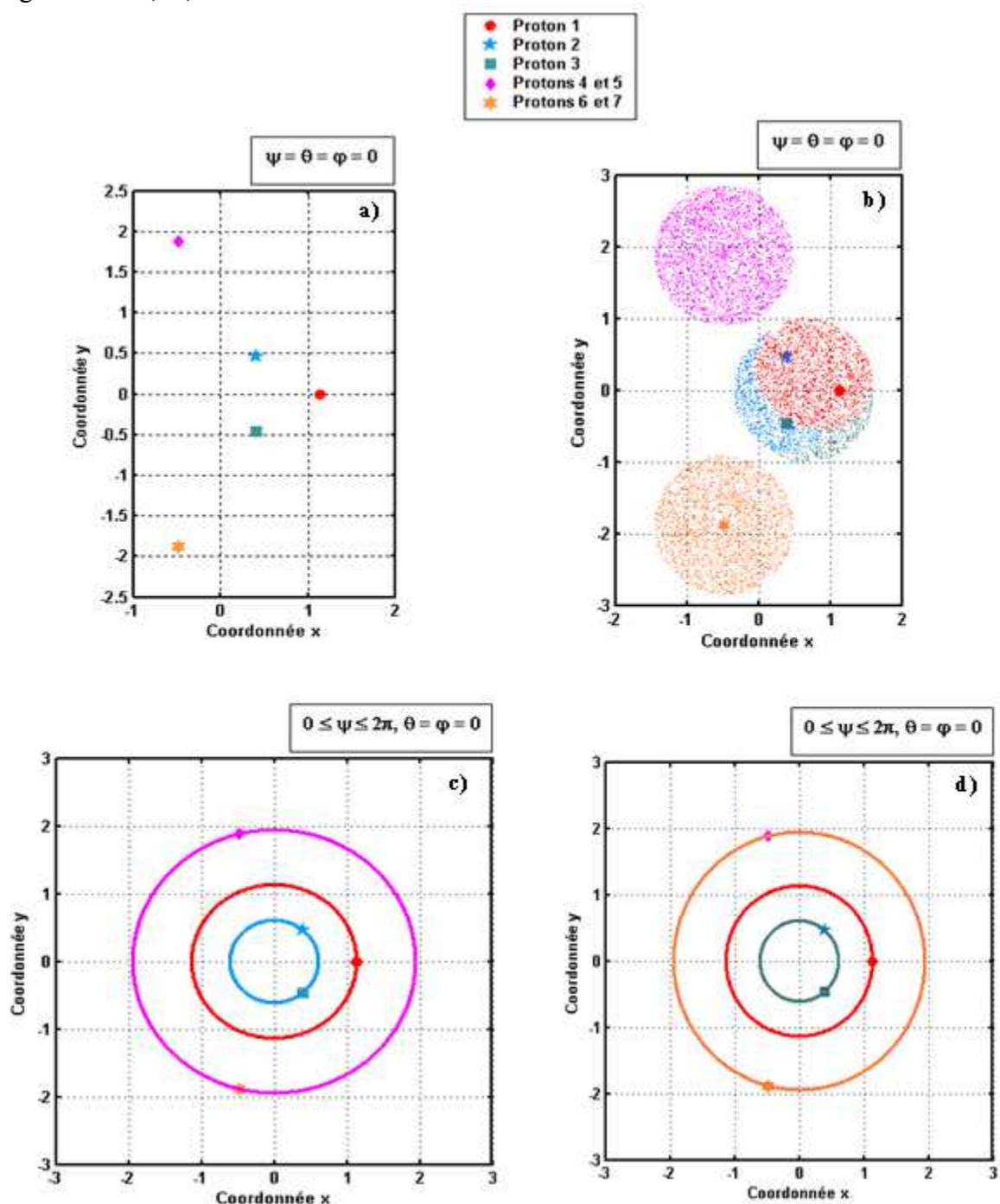


Figure III-43 : Positions des protons de l'agrégat  $H_7^+$ . a) Positions des protons de l'ion  $H_7^+$  fixe prises comme positions de départ, b) Impacts des atomes sur l'ion  $H_7^+$  fixe, c) Positions des protons 1, 2, 4 et 5 de l'ion  $H_7^+$  subissant le mouvement de précession, d) Positions des protons 1, 3, 6 et 7 de l'ion  $H_7^+$  subissant le mouvement de précession,

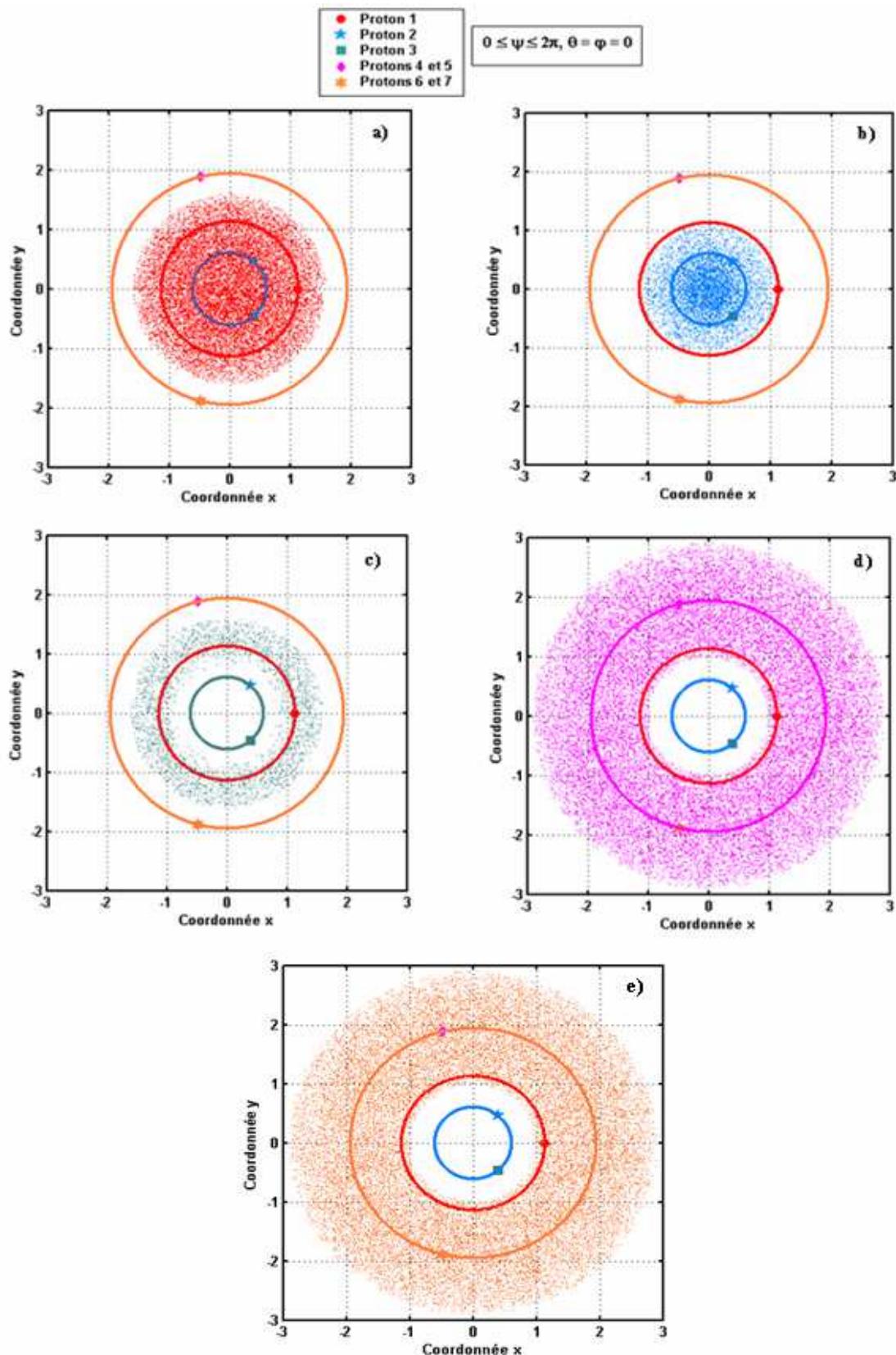


Figure III-44: Impacts des atomes d'hélium sur l'agrégat  $H_7^+$  subissant un mouvement de précession pour un faisceau de  $10^6$  particules incidentes à 60 keV/uma. a) Impacts des atomes d'hélium sur le premier ellipsoïde, b) Impacts des atomes d'hélium sur le second ellipsoïde, c) Impacts des atomes d'hélium sur le 3<sup>ème</sup> ellipsoïde, d) Impacts des atomes d'hélium sur le 4<sup>ème</sup> ellipsoïde e) Impacts des atomes d'hélium sur le 5<sup>ème</sup> ellipsoïde.

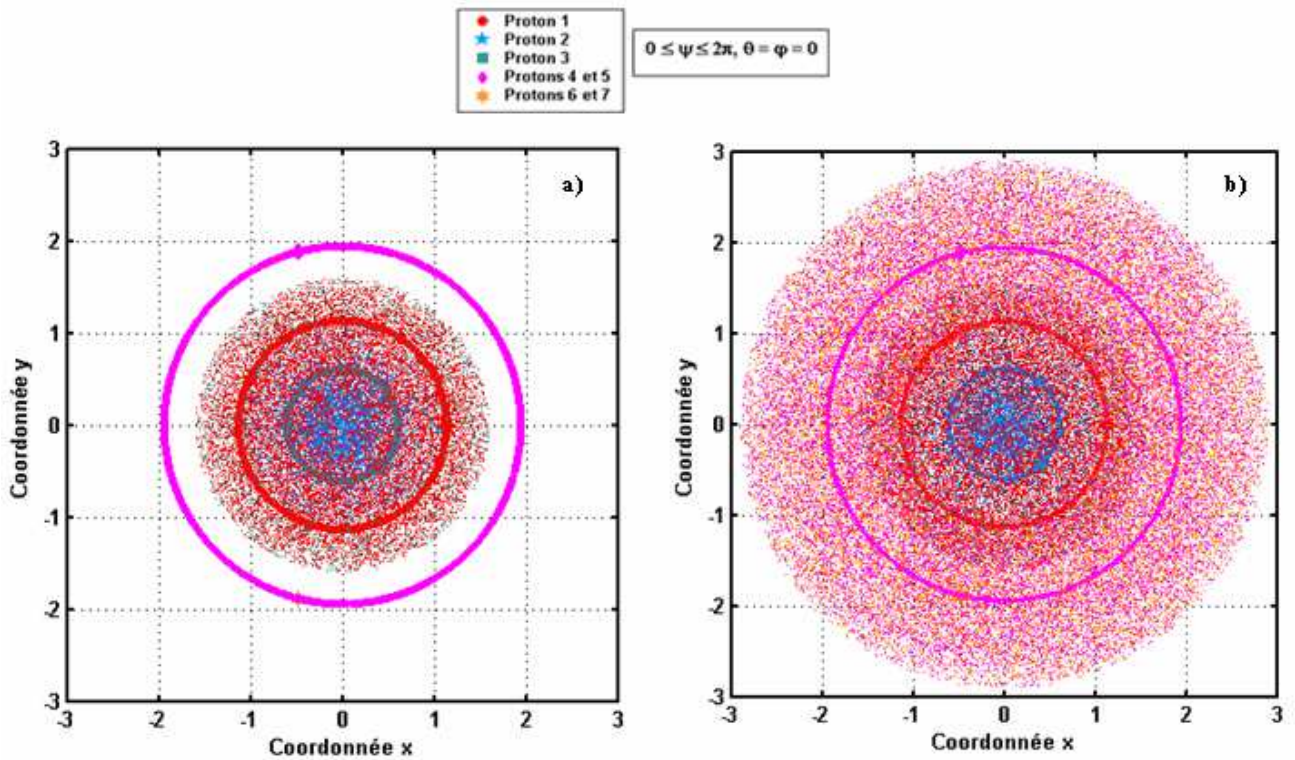


Figure III-45 : Impacts des atomes d'hélium sur l'agrégat  $H_7^+$  subissant un mouvement de précession pour un faisceau de  $10^6$  particules incidentes à 60 keV/uma. a) Impacts des atomes d'hélium sur le cœur  $H_3^+$  de l'ion  $H_7^+$ , b) Impacts des atomes d'hélium sur tous les ellipsoïdes formant l'agrégat  $H_7^+$ .

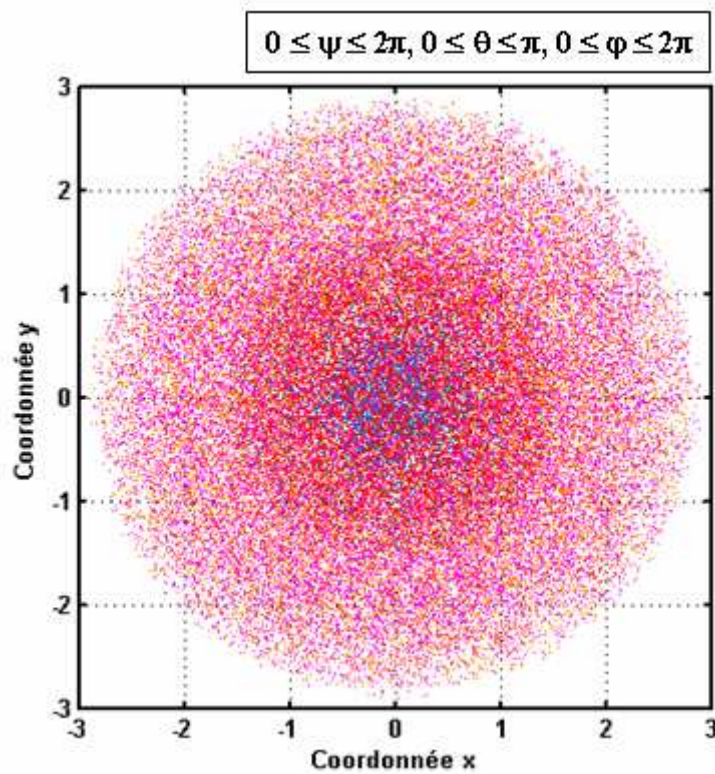


Figure III-46 : Simulation de la collision  $H_7^+ - He$  à 60 keV/u. Impacts des atomes d'hélium sur l'agrégat  $H_7^+$  subissant un balayage de tous les angles d'Euler pour un faisceau de  $10^6$  particules incidentes à 60 keV/uma.

La figure III-46 traduit l'interaction de tous les atomes d'hélium avec cet agrégat et c'est avec ces évènements qu'on va pouvoir calculer la section efficace totale de dissociation.

Le tracé de cette population (figure III-47) montre que toutes les valeurs trouvées fluctuent autour d'une certaine valeur moyenne.

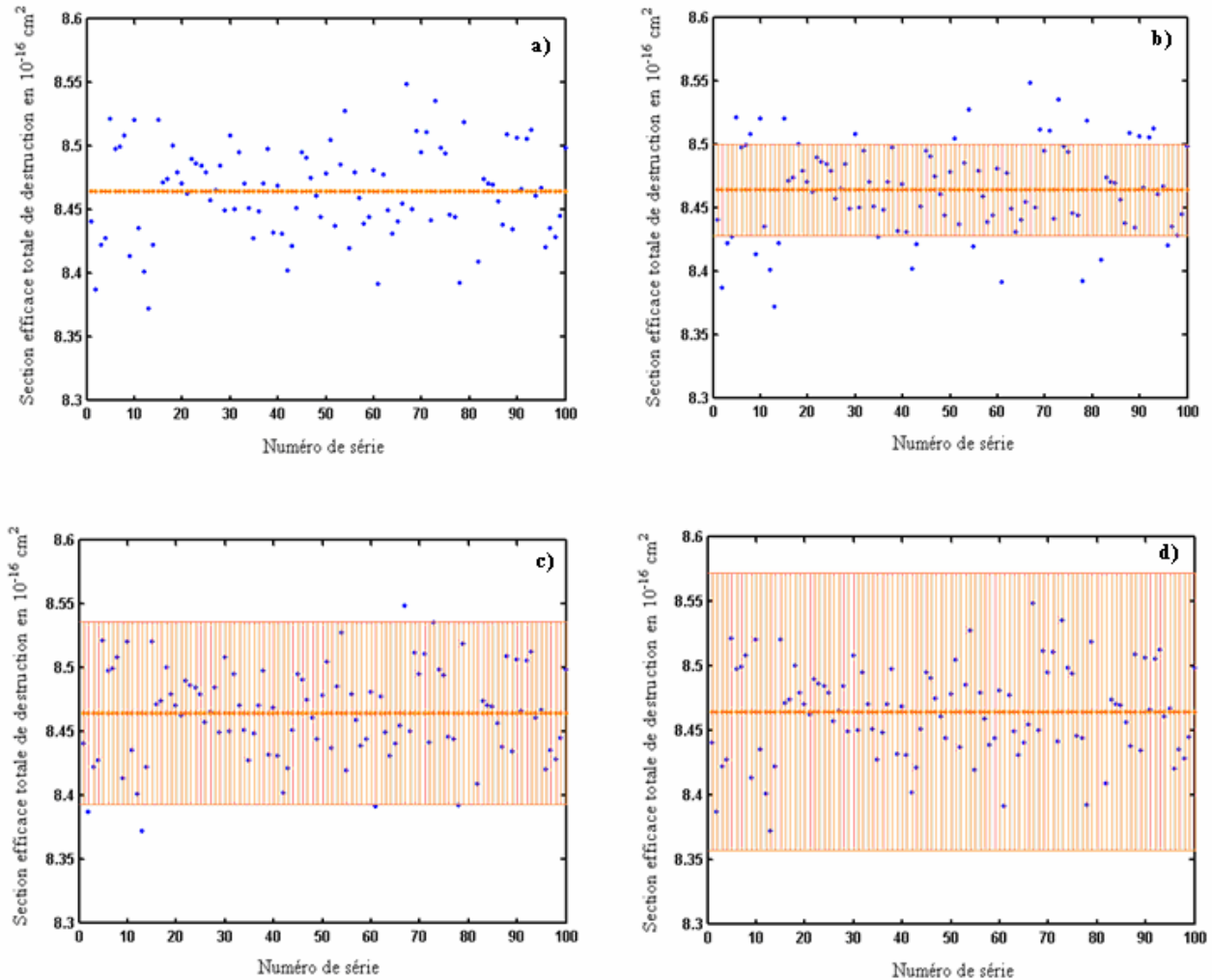


Figure III-47 : Tracés des sections efficaces totales de dissociation de l'ion  $H_7^+$  à 60 keV/uma en fonction du nombre de séries de nombres aléatoires. a) Dispersion des valeurs autour d'une valeur moyenne, b), c) et d) Graphes décrivant les critères de normalité.

On trouve :  $\bar{\sigma}_{H_7^+} = 8.4647 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  avec un écart-type  $s(\sigma_{H_7^+}) = 0.0358 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

On écrit donc :

$$\sigma_{H_7^+} = \bar{\sigma}_{H_7^+} \pm s(\sigma_{H_7^+})$$

$$\sigma_{H_7^+} = (8.46 \pm 0.04) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

La valeur expérimentale est :

$$\sigma_{H_7^+} = (7.59 \pm 0.57) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ [18]}$$

### VI.3.2. Application de l'algorithme à l'ion $H_9^+$

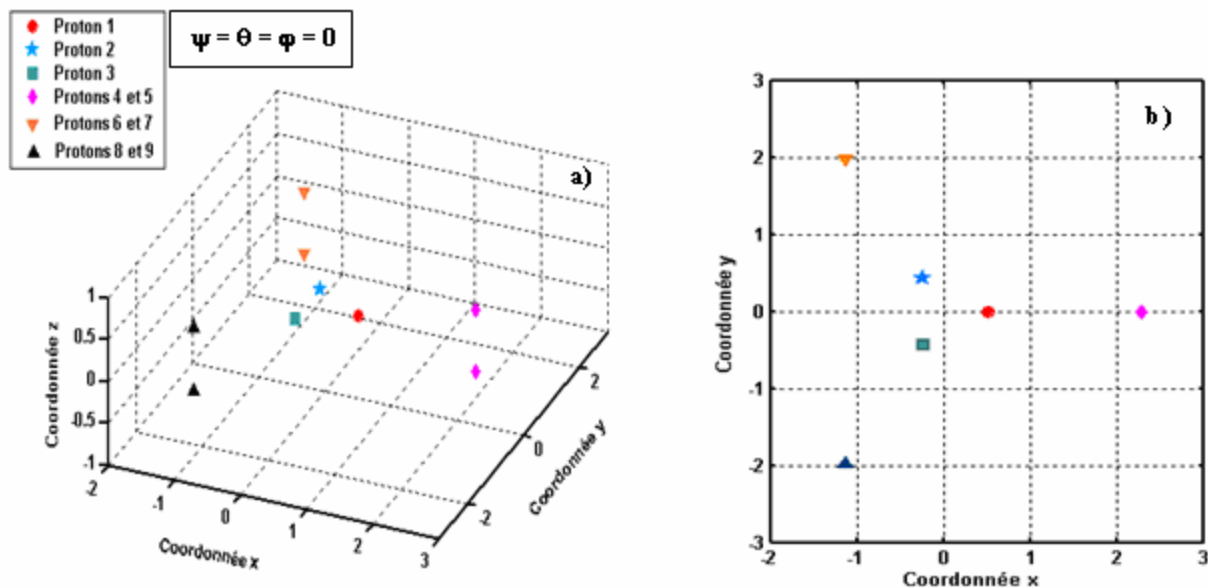


Figure III-48 : Positions des protons de l'agrégat  $H_9^+$  fixé. a) Positions des protons de l'agrégat  $H_9^+$  dans l'espace, b) Positions des protons de l'agrégat  $H_9^+$  projeté dans le plan Oxy.

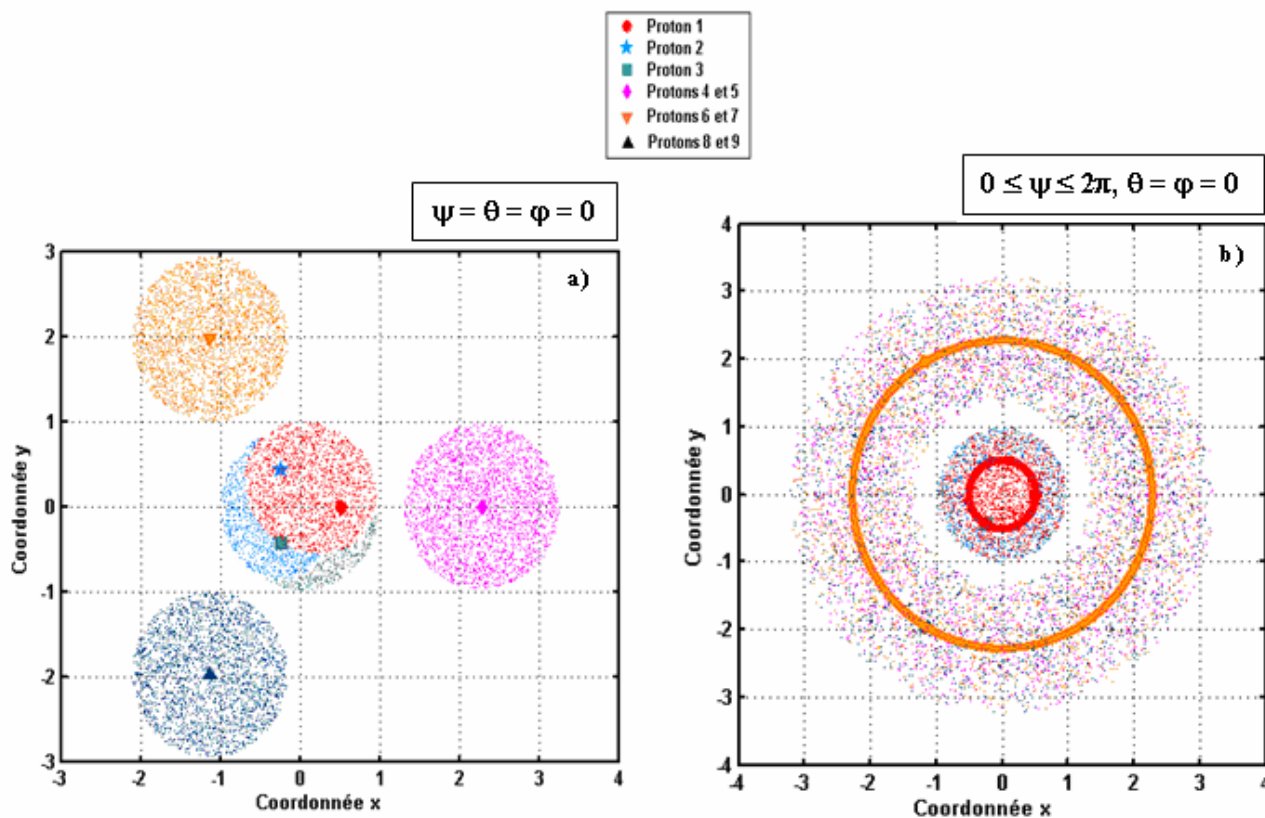


Figure III-49 : Impacts des atomes d'hélium sur l'agrégat  $H_9^+$  pour deux cas d'angles d'Euler pour un faisceau de  $10^5$  particules incidentes à 60 keV/uma. a) Impacts des atomes d'hélium sur l'agrégat  $H_9^+$  fixé, b) Impacts des atomes d'hélium sur l'agrégat  $H_9^+$  subissant un mouvement de précession.



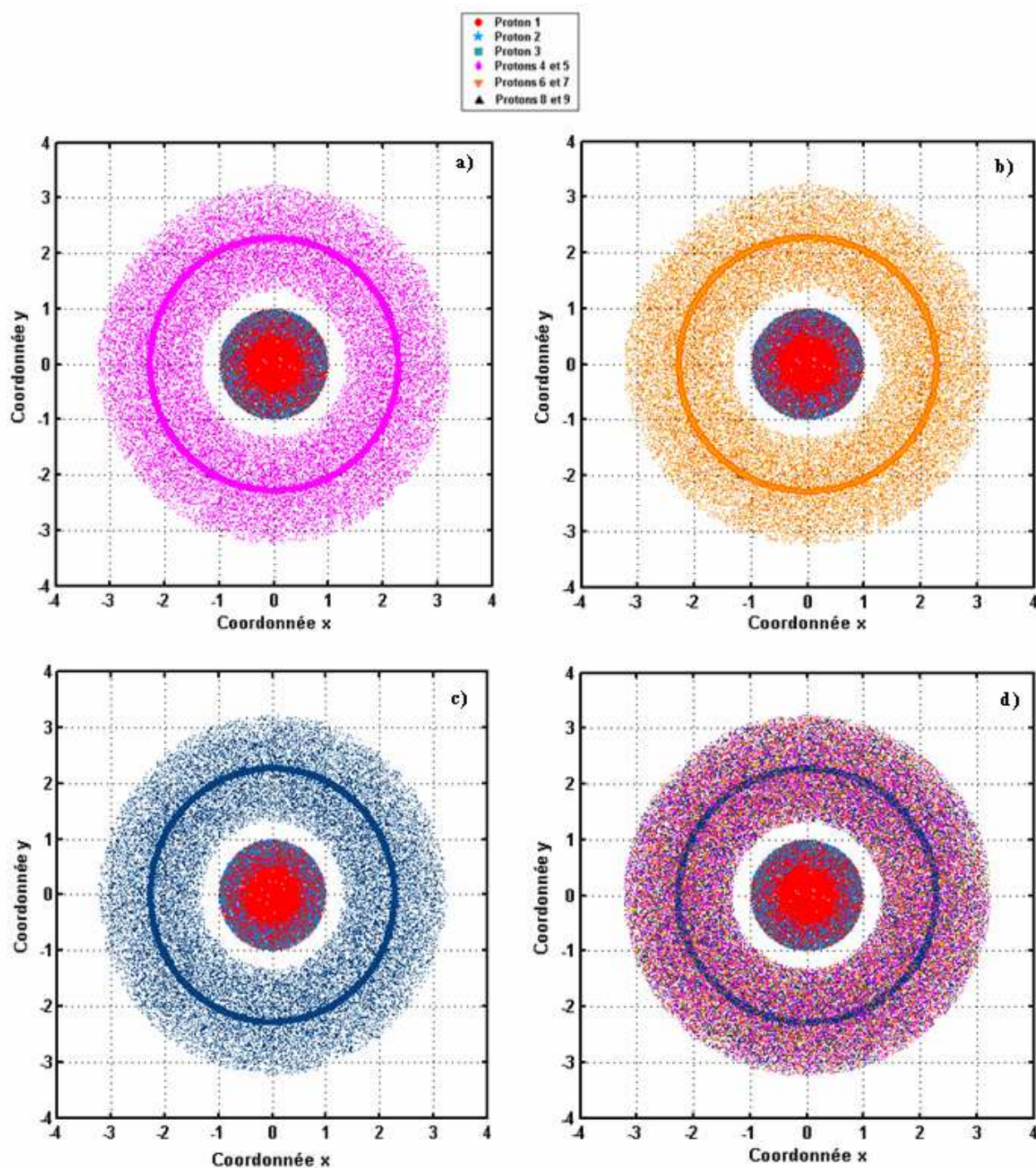


Figure III-50 : Impacts des atomes d'hélium sur les différents ellipsoïdes de l'agrégat  $H_9^+$  subissant un mouvement de précession pour un faisceau de  $10^6$  particules incidentes à 60 keV/uma. a) Impacts des hélium sur les 1<sup>er</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> ellipsoïdes de l'agrégat  $H_9^+$ , b) Impacts des hélium sur les 1<sup>er</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> ellipsoïdes de l'agrégat  $H_9^+$ , c) Impacts des hélium sur les 1<sup>er</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>ème</sup>, 8<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> ellipsoïdes de l'agrégat  $H_9^+$ , d) Impacts des hélium sur l'ensemble des ellipsoïdes formant l'agrégat  $H_9^+$ .

Les figures précédentes montrent quelques tests et les interactions des atomes d'hélium avec les entités formant l'agrégat.

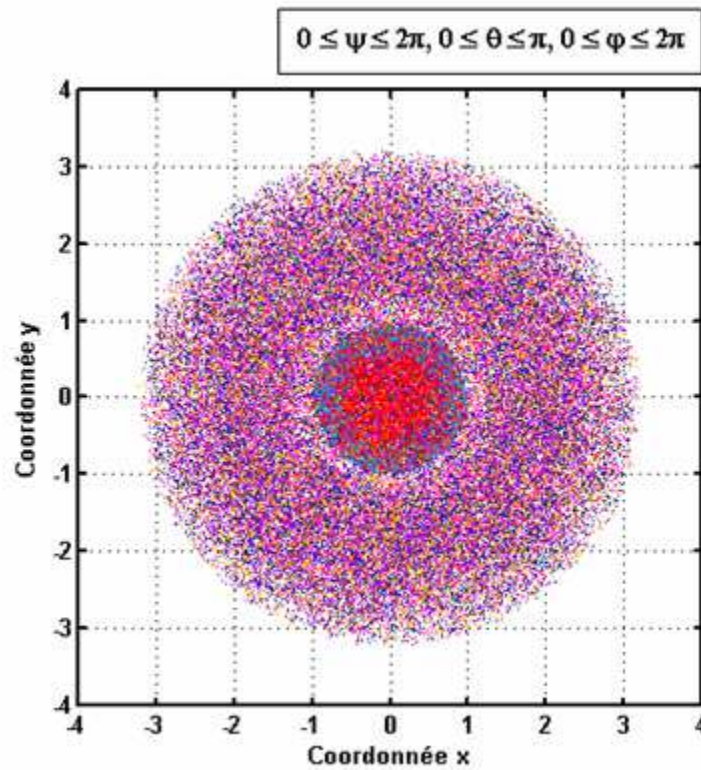


Figure III-51 : Simulation de la collision  $H_9^+ - He$  à 60 keV/u. Impacts des atomes d'hélium sur l'agrégat  $H_9^+$  subissant toutes les rotations d'Euler pour un faisceau de  $10^6$  particules incidentes à 60 keV/uma.

La figure ci-dessus montre la totalité des impacts ayant interagis avec l'agrégat. Et c'est avec ce nombre d'interactions qu'on calculera la section efficace totale de dissociation.

On trouve :  $\bar{\sigma}_{H_9^+} = 11.3000 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  et un écart-type  $s(\sigma_{H_9^+}) = 0.0380 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

On écrit donc :

$$\sigma_{H_9^+} = \bar{\sigma}_{H_9^+} \pm s(\sigma_{H_9^+})$$

$$\sigma_{H_9^+} = (11.30 \pm 0.04) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

La valeur expérimentale est :

$$\sigma_{H_9^+} = (9.90 \pm 0.50) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad [18].$$

Le tracé de cette population (figure III-52) montre que toutes les valeurs trouvées fluctuent autour de cette valeur moyenne. On peut dire que ces valeurs sont normalement distribuées.

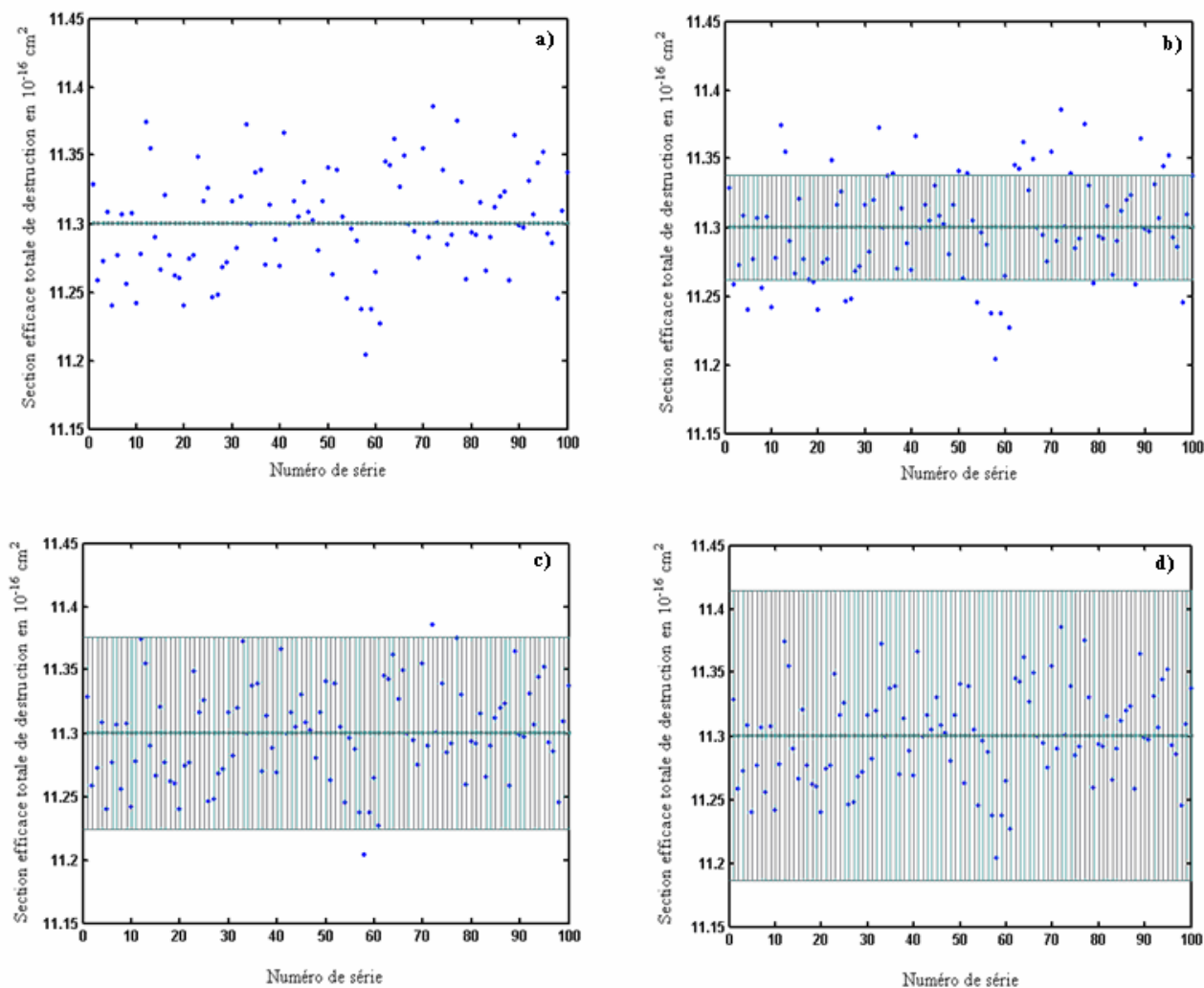


Figure III-52 : Tracés des sections efficaces totales de dissociation de l'agrégat  $H_9^+$  à 60 keV/uma en fonction du nombre de séries de nombres aléatoires. a) Dispersion des valeurs autour d'une valeur moyenne, b), c) et d) Graphes décrivant les critères de normalité.

## VI.4. Conclusion

La simulation a été basée sur les valeurs expérimentales des sections efficaces totales de dissociation des constituants  $H_3^+$  et  $H_2$  de l'agrégat; les ajustements des paramètres des ellipsoïdes définissant les densités électroniques de ces deux entités ont permis de reproduire ces sections efficaces qui ont servi de premières briques sur lesquelles s'est fondée notre simulation. L'application de l'algorithme aux agrégats  $H_7^+$  et  $H_9^+$  a permis de valider la simulation. Les valeurs de la simulation que nous avons trouvées paraissent du même ordre de grandeur que celles de l'expérience. De la même sorte, on a calculé les sections efficaces des différents agrégats. La comparaison entre la simulation et l'expérience sera effectuée dans le chapitre suivant dans lequel on va également discuter cet écart entre ces valeurs des sections efficaces trouvées par cette simulation et celles trouvées expérimentalement.

## Références bibliographiques

- [1] Rudd et al., Rev. of Mod. Phys. Vol. 57, N° 4, 965 (1985).
- [2] J. T. Park, Interactions of Simple Ion-Atom Systems, Adv. At. Mol. Phys., 19,67 (1983).
- [3] B. H. Bransden et M. R. C. McDowell, Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions. Oxford University Press (1992).
- [4] Earl W. McDaniel, J. B. A. Mitchell, M. Eugene Rudd, Atomic Particule Projectiles-Heavy Particule Projectiles. John Wiley & Sons, inc. (1993).
- [5] Earl McDaniel, Atomic collisions-Electron and photon projectiles, John Wiley & Sons, inc. (1989).
- [6] N. F. Mott, H. S. W. Massey. The Theory of Atomic Collisions, 2<sup>nd</sup> edition. Oxford University Press, Oxford (1952).
- [7] H. A. Slim, E. L. Heck, B. H. Bransden et D. R. Flower, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 24, 1683-1694 (1991a).
- [8] H. A. Slim, E. L. Heck, B. H. Bransden et D. R. Flower, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 24, L421-L424 (1991b).
- [9] H. A. Slim, B. H. Bransden et D. R. Flower, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 28, 1623-1642 (1995).
- [10] T. A. Green, H. I. Stanley, Y. C. Chiang, Helv. Phys. Act., 38 , 109 (1965).
- [11] M. Kimura, C. D. Lin, Phys. Rev. A, 34, 176 (1995).
- [12] M. B. Shah, P. McCallion et H. B. Gilbody, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 22 3037-3045 (1989).
- [13] Numerical Recipes in Fortran 77, The Art of Scientific Computing Second Edition,  
Volume 1 of Fortran Numerical Recipes, William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T.  
Vetterling, Brian P. Flannery.
- [14] B. Diekmann, P. Borrmann, E. R. Hilf, Surf. Rev. Lett. 3, 253 (1996).
- [15] M. Farizon, B. Farizon-Mazuy, N.V. de Castro Faria, and H. Chermette. Chem. Phys. Letters, 177, 4 (1991).
- [16] P. Fleury, J. P. Mathieu, Atomes, Molécules, Noyaux.
- [17] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang and Y. Tal, A topological theory of molecular structure, Rep. Prog. Phys., Vol. 44 (1981).
- [18] S. Eden, J. Tabet, K. Samraoui, S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, T. D. Märk, Phys. Rev. A 73, 023201 (2006).

## Chapitre IV

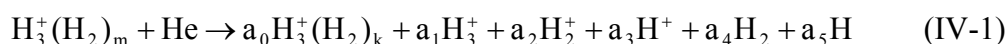
### Comparaison entre l'expérience et la simulation

#### I. Multifragmentation des agrégats moléculaires d'hydrogène

##### I.1. Les différents canaux de fragmentation observés

Les résultats de calculs ab initio montrent que les agrégats d'hydrogène  $H_n^+$  peuvent être considérés comme formés d'un coeur ionique  $H_3^+$  autour duquel sont nucléées des molécules d'hydrogène  $H_2$  [1-4]. Un agrégat moléculaire d'hydrogène peut donc être décrit comme un soluté  $H_3^+$  solvaté par un solvant d'hydrogène pour donner un système moléculaire de formule semi-développée  $H_3^+(H_2)_m$  avec  $m = \frac{n-3}{2}$ .

Compte tenu de l'ensemble des événements de fragmentation observés, un événement type de fragmentation d'un agrégat d'hydrogène peut être écrit sous la forme suivante :



où  $a_0 = 0$  ou  $1$  (sur l'ensemble des événements, on observe au plus un seul agrégat de taille caractérisé par  $1 < k < m$ ,  $k$  entier), et  $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$  des entiers positifs ou nuls. Dans le cas où le plus gros fragment est de taille égale à 3 unités atomiques, on considère qu'un des ions moléculaires  $H_3^+$  détectés est en fait le coeur ionique de l'agrégat incident. On a alors  $a_0 = 1$  et  $k = 0$ . La loi de conservation en masse donne la relation liant les différents paramètres de l'équation précédente :

$$2m = 2ka_0 + 3a_1 + 2a_2 + a_3 + (2a_4 + a_5) + 3(a_0 - 1) \quad (IV-2)$$

Notons qu'en ce qui concerne les fragments neutres, seuls sont pris en compte les molécules et les atomes d'hydrogène. En effet, il a été montré expérimentalement par S. Louc [5] que seules ces espèces neutres peuvent exister.

En sélectionnant les paramètres de l'équation IV-1, cette écriture permet de dégager les différents types de canaux majoritaires correspondant aux cas suivants :

1-  $a_0 + a_1 + a_2 + a_3 = 0$ : Il n'y a pas de fragments chargés. L'agrégat incident étant une fois chargé, ces canaux de fragmentation correspondent à des événements de capture électronique [6]. Il apparaît que la capture électronique de l'agrégat est un échange de charge sur le coeur ionique  $H_3^+$  de l'agrégat. Nous avons vu dans le chapitre II qu'une telle capture est dissociative.

De plus, ce processus induit une perte des interactions ion-dipôle et dipôle-dipôle (il n'y a plus d'ions et de dipôles induits). Suite à la modification soudaine de l'ensemble des interactions la relaxation du système conduit à sa fragmentation en atomes d'hydrogène et molécules de dihydrogène.

2-  $a_0 + a_1 + a_2 + a_3 = 1$  : Les événements correspondants sont caractérisés par un même état de charge que l'agrégat  $H_3^+(H_2)_m$  incident. Ces événements sont qualifiés d'événements de dissociation [5].

3-  $a_0 + a_1 + a_2 + a_3 \geq 2$  : L'état de charge final du système est plus élevé que celui de l'agrégat incident. Aussi, il s'agit d'événements correspondant à des processus d'ionisation (simple ou multiple).

Le terme  $a_1$  présente une particularité. Par convention, on considère que ce terme est non nul seulement si  $a_0 = 1$ . Aussi, si  $a_1$  est non nul, c'est qu'au moins deux ions moléculaires  $H_3^+$  ont été détectés (en prenant en compte le coeur ionique  $H_3^+$  de l'éventuel agrégat résiduel). Dans ce cas, au moins un ion  $H_3^+$  a été formé à la suite d'un processus de réactivité intra-agrégat [7]. En effet, mis à part le coeur ionique  $H_3^+$ , aucun ion moléculaire de cette nature ne préexistait dans l'agrégat.

## I.2 Mesure des sections efficaces des différents canaux de dissociation

La mesure des sections efficaces des différents canaux de dissociation est obtenue par la méthode du rapport de branchement. En effet, connaissant la section efficace totale de dissociation de l'agrégat incident, il est possible de déterminer la section efficace de chacun des canaux de dissociation identifiables avec le dispositif expérimental.

## I.3. Caractéristiques de la fragmentation des agrégats d'hydrogène

### I.3.a. Interactions entre l'atome et des constituants moléculaires de l'agrégat

Les études théoriques [1-3] et expérimentales [8] menées sur les agrégats moléculaires d'hydrogène montrent que ces systèmes sont caractérisés par deux types d'interaction qui assurent leur cohésion :

- des liaisons covalentes de courte portée qui par échange d'électrons de valence permettent la cohésion de chacun des constituants moléculaires de l'agrégat. L'énergie de liaison pour la molécule  $H_2$  ou pour l'ion moléculaire  $H_3^+$  est de l'ordre de 5 eV [9,10].

- des liaisons de type Van der Waals de plus longue portée. Ces corrélations électroniques (sans échange d'électrons de valence) assurent la cohésion de l'ensemble des entités moléculaires entre elles et par conséquent celles des agrégats moléculaires. L'énergie de liaison d'une interaction de type Van der Waals est beaucoup plus faible que celle d'une liaison covalente. Elle est, en effet, de l'ordre de 0.1 eV.

On peut, à partir de ces considérations, supposer que les cortèges électroniques restent localisés autour des différentes molécules de l'agrégat.

A haute énergie incidente (60 keV/u), les interactions induites par la collision avec l'atome sont essentiellement de nature noyau-électron. La collision atome-agrégat pourrait donc être décrite comme l'excitation d'une ou de plusieurs molécules de l'agrégat, ce qui donnerait lieu à la production de protons et d'ions moléculaires  $H_2^+$ .

Cette description en terme d'interaction localisée peut s'appliquer à d'autres mécanismes comme par exemple la capture électronique de l'agrégat  $H_n^+$ , processus pour lequel il est montré que c'est sur le coeur  $H_3^+$  qui réalise l'échange de charge [6].

### I.3.b. Fragmentation induite par collision à haute vitesse : Deux échelles de temps

Par des considérations d'ordre théorique, on peut montrer que la fragmentation doit être décrite en deux étapes : L'étape de collision au cours de laquelle se produit l'excitation électronique d'un ou plusieurs constituants de l'agrégat suivie de l'étape de relaxation de l'agrégat excité.

Pour cela nous allons estimer la durée de la collision et la comparer au temps de vibration des noyaux dans une molécule d'hydrogène.

A l'énergie incidente de 60 keV/u, la vitesse relative de collision entre l'agrégat d'hydrogène et l'atome est de l'ordre de  $c/88$ . Les dimensions caractéristiques des agrégats étudiés ( $H_3^+$  à  $H_{35}^+$ ) sont typiquement de l'ordre de 5 à 6 Å. Le temps de collision, et par conséquent d'interaction, entre l'atome et l'agrégat est de l'ordre de grandeur de la durée de la traversée du système moléculaire par l'atome, soit environ  $10^{-16}$  s. Ce temps est faible devant le temps caractéristique de vibration des noyaux dans une molécule d'hydrogène qui est de l'ordre de  $10^{-14}$  s. C'est pourquoi, il apparaît nécessaire de décrire en deux étapes distinctes la fragmentation des agrégats d'hydrogène induite par collision atomique à haute vitesse.

### I.4. Modélisation de la collision atomique avec les constituants de l'agrégat

Notre simulation (de type Monte Carlo) de la collision d'agrégats d'hydrogène avec un atome d'hélium a pour but de déterminer le nombre de molécules ayant subi une interaction avec l'atome cible pendant l'étape de collision. La modélisation de la collision entre l'atome et les constituants de l'agrégat a été développée à partir des travaux de M. Farizon [11-13]. C'est un modèle qu'on peut qualifier de "géométrique" dans le sens où il ne fait pas intervenir l'Hamiltonien d'interaction du système agrégat-atome en interaction.

On suppose que les différents états électroniques des molécules sont peu affectés par les interactions ion-dipôle ou dipôle-dipôle (interactions assurant la cohésion du système moléculaire). On traite donc le système comme un ensemble de molécules indépendantes (un ion moléculaire  $H_3^+$  et  $m$  molécules d'hydrogène) dont les positions des noyaux sont celles des structures calculées par des méthodes ab initio.

Le principe du modèle utilisé consiste à associer à chacun des processus de dissociation de  $H_3^+$  ou de  $H_2$  une région différente des nuages électroniques de ces molécules. On considère que dès qu'une région donnée est traversée par l'atome d'hélium alors la molécule subit une excitation qui induit sa dissociation selon le processus associé. Les régions des nuages électroniques donnant lieu aux différents canaux de dissociation de la molécule d'hydrogène sont ici modélisées par des ellipsoïdes dont l'axe de révolution est l'axe de la molécule. Les différents ellipsoïdes correspondant aux différents processus de dissociation d'une molécule sont imbriqués les uns dans les autres.

## II. Dissociation des agrégats $H_n^+$ ( $3 \leq n \leq 35$ ) par impact sur un atome d'hélium à 60 keV/uma – Section efficace totale de dissociation

### II.1. Section efficace totale de dissociation – Expérience de Lyon

Les mesures des sections efficaces totales de dissociation, issues du dispositif expérimental de l'IPNL, ont permis d'obtenir les résultats regroupés dans le tableau suivant :

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	$\sigma_{\text{Dissociation}} (10^{-16} \text{ cm}^2)$	Incertitude de mesure	Déviati on standard
3	0	2.77	$\pm 0.17$	0.11
5	1	4.84	$\pm 0.36$	0.77
7	2	7.59	$\pm 0.57$	0.68
9	3	9.90	$\pm 0.50$	0.94
11	4	11.34	$\pm 0.85$	0.97
13	5	13.81	$\pm 0.69$	1.36
15	6	15.87	$\pm 1.06$	1.47
17	7	17.05	$\pm 1.14$	0.89
19	8	20.50	$\pm 1.54$	1.11
21	9	25.19	$\pm 1.14$	1.40
23	10	27.04	$\pm 2.34$	2.10
25	11	29.64	$\pm 1.41$	1.81
27	12	31.57	$\pm 2.37$	1.13
29	13	33.02	$\pm 3.50$	1.58
31	14	37.62	$\pm 2.82$	1.02
33	15	44.31	$\pm 6.65$	--
35	16	44.98	$\pm 6.75$	--

Tableau IV-1: Sections efficaces totales de dissociation des agrégats H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact sur une cible d'atomes d'hélium à 60 keV/uma [14].

L'ensemble des mesures est effectué avec une précision de  $\pm 15\%$  (barres d'erreur). En reportant ces valeurs dans un graphe (figure IV-1), on voit que la section efficace augmente remarquablement avec la taille de l'agrégat.

Les calculs théoriques des structures des agrégats H<sub>n</sub><sup>+</sup> ont montré que les électrons sont localisés sur les molécules H<sub>2</sub>. Il est donc très intéressant de considérer l'agrégat comme formé d'un ion H<sub>3</sub><sup>+</sup> et des molécules H<sub>2</sub> isolées ce qui nous permet d'appliquer la règle de sommation des sections efficaces individuelles, d'où l'équation :

$$\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_n^+) = \sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_3^+) + m \sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_2) \quad (\text{IV-3})$$

En utilisant les sections efficaces individuelles notamment  $\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_3^+) = (2.77 \pm 0.17) 10^{-16} \text{ cm}^2$  et  $\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_2) = (3.15 \pm 0.47) 10^{-16} \text{ cm}^2$ , on peut tracer l'équation (IV-3) qui est représentée en tiret dans la figure IV-1 b) avec les limites d'erreurs représentées en point-tiret.



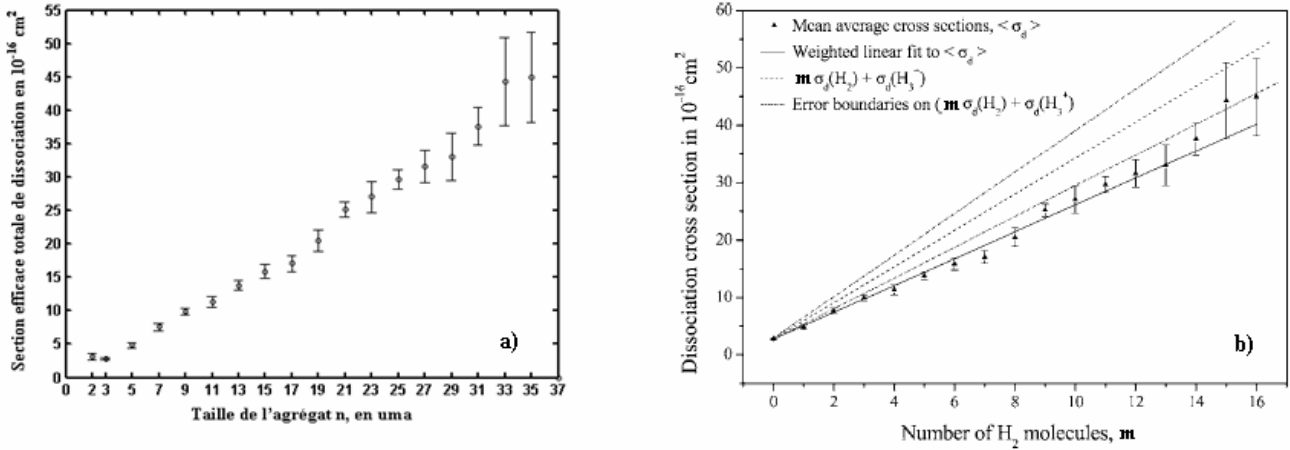


Figure IV-1 : (a) Section efficace totale de dissociation des agrégats  $\text{H}_n^+$  en fonction de la taille  $n$  par impact sur une cible d'atomes d'hélium à 60 keV/uma. (b) Section efficace totale de dissociation des agrégats  $(\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m)$  en fonction du nombre de molécules d'hydrogène  $m$  par impact d'un atome d'hélium à 60 keV/uma en log-log [14].

La ligne continue dans la figure IV-1 correspond à un fit  $\chi_2$  pondéré des valeurs expérimentales. Le gradient de cette droite est de  $(2.34 \pm 0.05) 10^{-16} \text{ cm}^2$  par molécule  $\text{H}_2$ , il est clairement inférieur à la section efficace totale de dissociation mesurée de la molécule  $\text{H}_2$  isolée. Ceci semble à priori surprenant étant donné que les énergies de liaison intermoléculaire sont très faibles ( $\sim \text{meV}$ ) ce qui laisse supposer que la dissociation de l'agrégat peut être initiée par de faibles excitations électronique, vibrationnelle et rotationnelle qui sont non dissociatives pour les molécules  $\text{H}_2$  qui sont les constituants élémentaires de l'agrégat. Cependant, cette sous-estimation de la section efficace,  $\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_n^+)$  mesurée, comparée à l'équation (IV-3) peut être expliquée en terme d'effet d'écrantage mutuel entre les constituants élémentaires de l'agrégat. Ce problème sera élucidé avec plus de détails à l'aide de la simulation qui tient compte des différentes orientations spatiales de l'agrégat [14].

## II.2. Simulation de la section efficace totale de dissociation des agrégats

### II.2.a. Modèle brut : à partir des sections efficaces expérimentales des $\text{H}_2$ et $\text{H}_3^+$

La simulation a été effectuée en premier lieu en se basant sur des valeurs expérimentales des constituants  $\text{H}_3^+$  et  $\text{H}_2$  mesurées à l'IPNL et en second lieu sur celles mesurées par d'autres auteurs. Les sections efficaces totales de dissociation utilisées dans les différentes simulations sont les suivantes :

$$\text{Pour la simulation 1 : } \sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_3^+) = (2.77 \pm 0.17) 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ [5,14,15],}$$

$$\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_2) = (3.15 \pm 0.47) 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ [15].}$$

$$\text{Pour la simulation 2 : } \sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_3^+) = (2.5 \pm 0.2) 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ [16],}$$

$$\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_2) = (1.9 \pm 0.3) 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ [17,18].}$$

Le calcul de la section efficace totale de dissociation a été effectué de la manière suivante :

$$\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_n^+) = \Delta S \times N_{\text{Cible}} \times \frac{N_{\text{H}_n^+ \text{ ayant interagi}}}{N_{\text{He incident}}} \quad (\text{IV-4})$$

avec

$\sigma_{\text{Dissociation}}(\text{H}_n^+)$  : Section efficace totale de dissociation de l'agrégat  $\text{H}_n^+$ ,

$\Delta S = \pi R_{\text{max}}^2$  avec  $R_{\text{max}} = 40 \text{ (Å)}^2$ ,

$N_{\text{Cible}}$  : Nombre d'agrégats cibles ( $N_{\text{Cible}} = 1$ ),

$N_{\text{H}_n^+ \text{ ayant interagi}}$  : Nombre d'agrégats touchés (déterminé par simulation),

$N_{\text{He incident}}$  : Nombre d'atomes d'hélium incidents.

Le nombre d'agrégats cibles est égal à 1 vu qu'on a un seul agrégat auquel on fait subir les rotations d'Euler. La simulation converge de manière très rapide et on obtient de bon résultat à partir d'un nombre d'atomes d'hélium égal à  $10^7$ . Dans la simulation, le nombre d'atomes d'hélium est supérieur ou égal à  $5 \cdot 10^7$ .

Les résultats de la simulation sont reportés dans les figures IV-2 et IV-3 pour les différentes structures et différents auteurs.

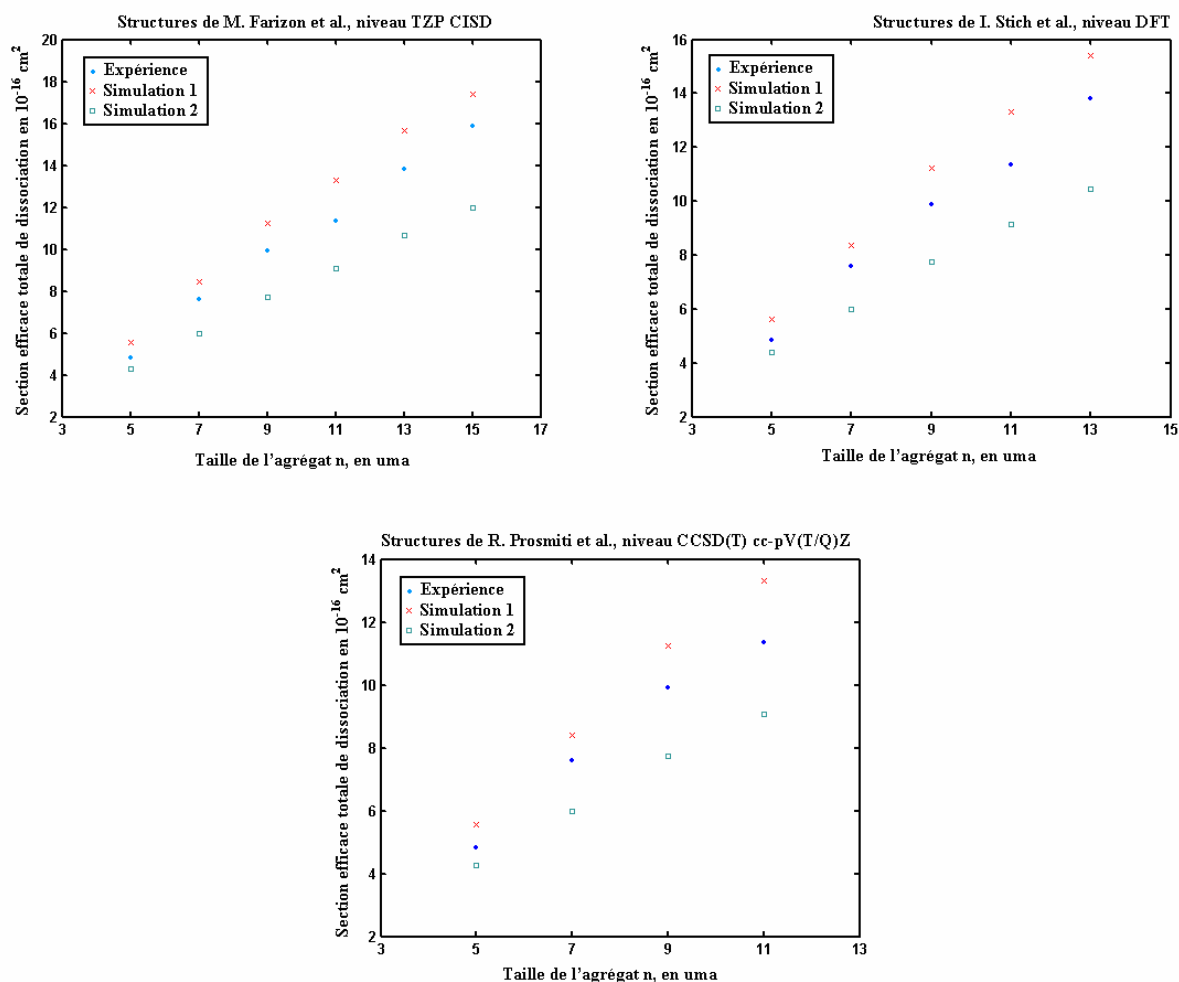


Figure IV-2 : Section efficace totale de dissociation des agrégats  $\text{H}_n^+$  ( $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m$ ) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma. Comparaison entre expérience et simulations.

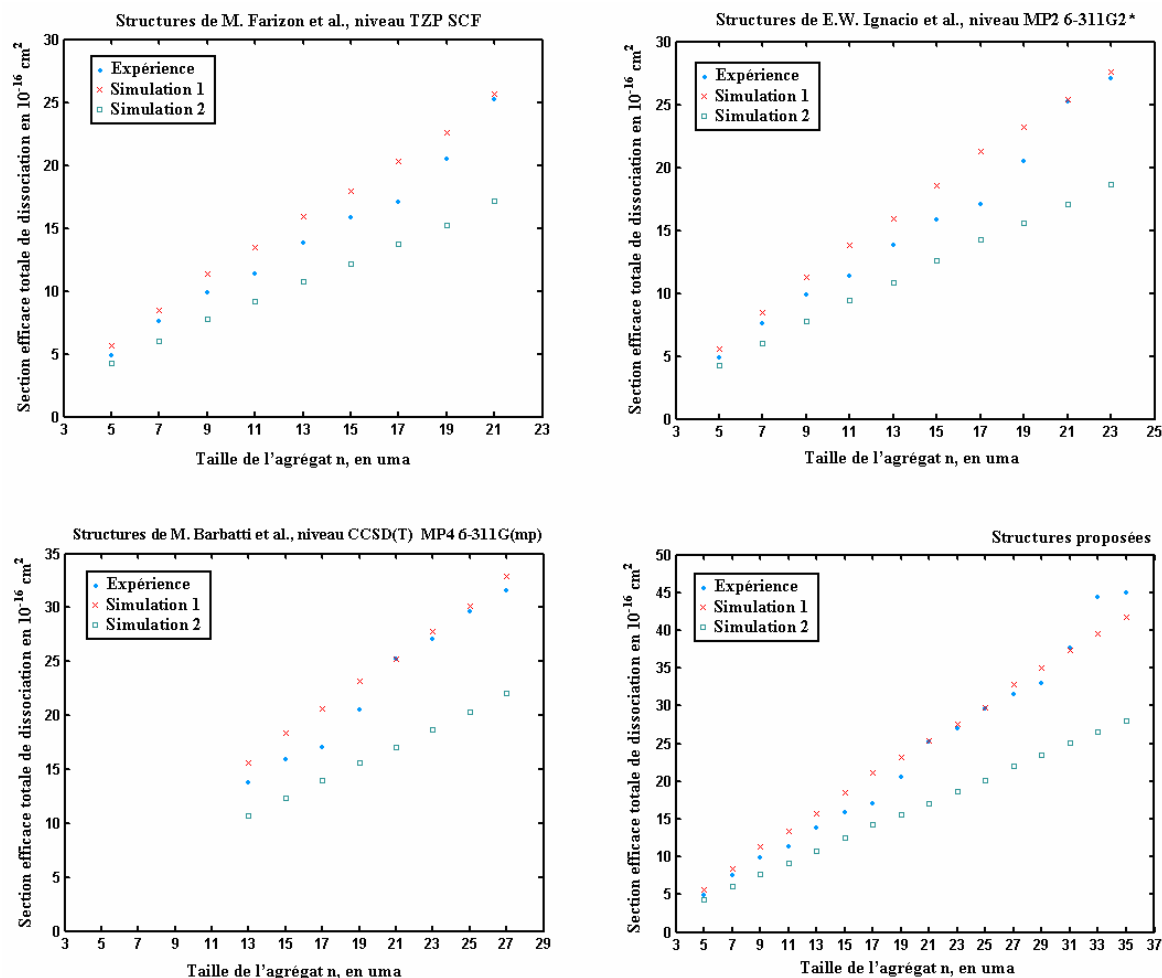


Figure IV-3 : Section efficace totale de dissociation des agrégats  $H_n^+$  ( $H_3^+(H_2)_m$ ) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma. Comparaison entre expérience et simulations.

La comparaison des valeurs expérimentales des sections efficaces totales de dissociation des agrégats  $H_n^+$  ( $3 \leq n \leq 35$ ) avec celles déduites à partir de la simulation, permet d'aboutir aux constatations suivantes :

- 1- Les résultats de la simulation basée sur un ajustement des ellipsoïdes par rapport aux sections efficaces expérimentales de dissociation des entités  $H_3^+$  et  $H_2$  libres déterminées à l'IPNL [5,14,15] surestiment les valeurs réelles des sections efficaces totales de dissociation des agrégats  $H_n^+$ .
- 2- Les résultats trouvés à partir d'un autre ajustement basé sur les sections efficaces totales de dissociation de l'ion  $H_3^+$  [16] et de la molécule  $H_2$  [17,18] mesurées par d'autres auteurs sous-estiment les sections efficaces totales expérimentales de dissociation des agrégats.

De notre part, nous pensons que ces résultats ne donnent pas une estimation correcte de ces sections efficaces. En effet, dans le premier cas il faut souligner que les molécules  $H_2$  dans l'agrégat doivent être à l'état électronique et vibrationnel fondamental "molécules froides" afin d'assurer la cohésion de celui-ci. Les sections efficaces expérimentales correspondent à des molécules  $H_2$  obtenues par échange de charge avec une cible de néon d'un faisceau d'ions  $H_2^+$

initialement produits dans une source radiofréquence. On peut alors supposer que les molécules  $H_2$  ainsi obtenues sont dans des niveaux vibrationnels et rotationnels élevés [11,19]; le faisceau de molécules  $H_2$  est obtenu par neutralisation d'un faisceau primaire  $H_2^+$ , il résulte que les molécules d'hydrogène  $H_2$  produites sont des molécules "très chaudes" d'une part à cause du fait que les ions  $H_2^+$  sont produits par une source radiofréquence donc se trouvant dans des états vibrationnels élevés correspondant à un rayon moyen de  $0.74 \text{ \AA}$ , et d'autre part à cause des collisions conduisant à l'excitation dans des états électroniques de durée de vie supérieur ou égal au temps de vol séparant la cellule de neutralisation et le jet d'hélium. Ceci expliquerait le fait que ces sections efficaces sont trop élevées comparativement à celles qu'on aurait obtenues pour des molécules  $H_2$  "froides" avec une distance de liaison de  $0.69 \text{ \AA}$ .

Quant aux seuls autres résultats disponibles dans la littérature [16-18], ils correspondent aux sections efficaces de dissociation suite à l'ionisation et ne tient pas compte de la voie de dissociation  $H_2 \Rightarrow 2H$  qui est une voie non négligeable étant donné qu'elle correspond à 16 % de la totalité des processus.

Il nous a donc paru utile de se caler sur les valeurs des sections efficaces totales de dissociation déduites intrinsèquement à partir des sections efficaces totales de dissociation des agrégats de petite taille  $H_3^+$ ,  $H_7^+$  et  $H_9^+$  pour lesquels le processus de dissociation peut être interprété comme étant lié directement à la dissociation ou à l'ionisation individuelle des constituants  $H_3^+$  et  $H_2$  de l'agrégat. On peut interpréter cela par le fait que des processus de dissociation de l'agrégat telle que l'évaporation qui est un processus collectif et qui n'apparaît qu'à partir d'une certaine taille critique de l'agrégat [20].

Ainsi, la valeur déduite par un ajustement d'une droite  $\sigma_{\text{Dissociation}}(H_3^+) + m \sigma_{\text{Dissociation}}(H_2)$  pour  $1 \leq m \leq 3$  pour les structures calculées par M. Farizon et al. permet d'aboutir à une section efficace totale de dissociation de la molécule  $H_2$  :  $\sigma_{\text{Dissociation}}(H_2) = 2.55 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

## II.2.b. Résultats de la simulation – Modèle corrigé

L'ajustement sur les trois premiers agrégats se fait en introduisant un facteur correctif de 0.9, ce qui abaisse la distance entre protons de la molécule  $H_2$  à  $0.67 \text{ \AA}$ . Après introduction de ce facteur correctif, on reprend toute la simulation et ce pour toutes les structures et pour différents auteurs.

La comparaison des courbes relatives aux sections efficaces expérimentales et celles relatives à la simulation permettent de constater que pour les agrégats  $H_3^+(H_2)_m$  ( $1 \leq m \leq 8$ ) la simulation et l'expérience sont en parfait accord. Pour des agrégats de plus grande taille les valeurs déduites de la simulation sont inférieures à celles de l'expérience. Cet écart peut être compris par le fait que lorsque la taille de l'agrégat augmente d'autres processus de dissociation entrent en jeu telle que l'évaporation; ces processus correspondent à des grand paramètres d'impact et par conséquent à des faibles dépôts d'énergie (excitation rotationnelle qui est de quelques meV) et à une excitation collective de l'agrégat suivie d'une relaxation d'un mode dissociatif donné.

Le tableau I-4 du chapitre I, montrent que les énergies de vibration et de rotation de la molécule  $H_2$  sont respectivement égales à  $0.53 \text{ eV}$  et  $0.0073 \text{ eV}$ . Donc, il suffit d'un tel ordre de grandeur

d'énergie pour induire une vibration ou une rotation de la molécule d'hydrogène ce qui entraînerait la dissociation de l'agrégat selon un certain mode.

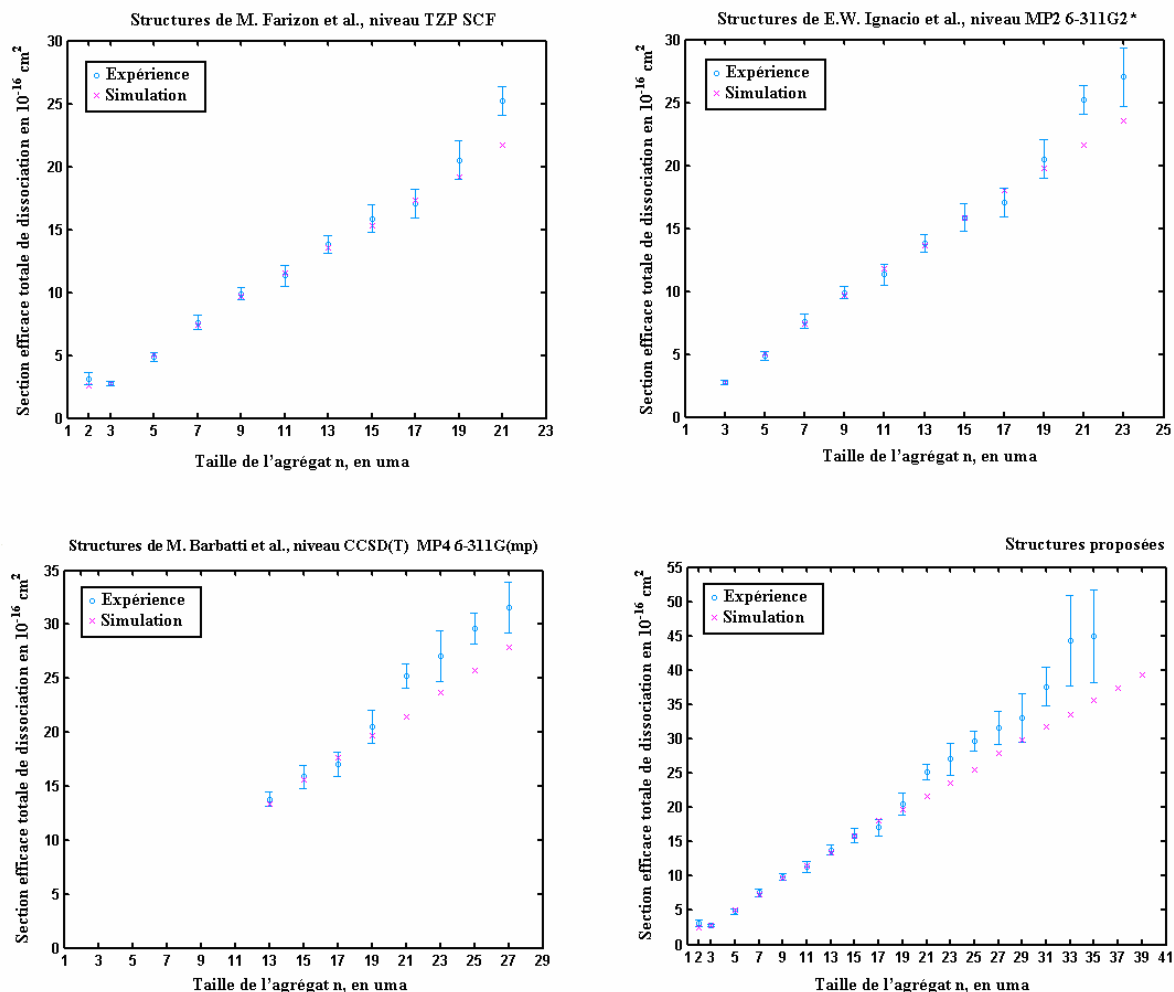


Figure IV-4 : Section efficace totale de dissociation des agrégats  $\text{H}_n^+$  ( $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m$ ) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma en fonction de la taille de l'agrégat (modèle corrigé). Comparaison entre expérience et simulation.

Les valeurs des sections efficaces totales de dissociation pour toutes les structures et tous les auteurs sont regroupées en annexe IV.

La dissociation des agrégats  $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m$  peut être due à plusieurs processus. Parmi ces processus l'ionisation de l'agrégat que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

### III. Ionisation des agrégats $\text{H}_n^+$ ( $3 \leq n \leq 35$ ) par impact d'un atome d'hélium à 60 keV/uma - Section efficace totale d'ionisation

#### III.1. Fragmentation induite par ionisation de l'agrégat - Expérience de Lyon

Le dispositif expérimental de l'IPNL permet la détection d'au moins deux fragments chargés permettant la déduction de la section efficace d'au moins une ionisation. Il faut noter, pour les

agrégats  $H_3^+$ ,  $H_7^+$  (de petite taille), l'observation de la fragmentation sans production de fragments neutres.

Le tableau IV-2 présente les valeurs de la section efficace totale d'ionisation en fonction de la taille de l'agrégat mesurées à l'IPNL par S. Louc [5]. Cette section efficace représente la somme de toutes les sections efficaces partielles des processus qui induisent au moins une ionisation de l'agrégat durant la collision.

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules $H_2$ , m	$\sigma_{\text{Ionisation}} (10^{-16} \text{ cm}^2)$	Incertitude de mesure
2*	---	2.65	$\pm 0.39$
3*	0	1.21	$\pm 0.18$
5	1	3.34	$\pm 0.50$
7	2	6.33	$\pm 0.95$
9	3	7.86	$\pm 1.18$
11	4	10.98	$\pm 1.65$
13	5	12.87	$\pm 1.93$
15	6	14.45	$\pm 2.17$
17	7	13.68	$\pm 2.05$
19	8	17.65	$\pm 2.65$
21	9	17.88	$\pm 2.68$
23	10	20.89	$\pm 3.13$
25	11	20.16	$\pm 3.02$
27	12	25.36	$\pm 3.80$
29	13	23.52	$\pm 3.53$
31	14	27.94	$\pm 4.19$
33	15	29.80	$\pm 4.47$
35	16	37.06	$\pm 5.56$

Tableau IV-2 : Section efficace totale d'ionisation des agrégats  $H_n^+$  ( $H_3^+(H_2)_m$ ) par impact sur une cible d'atomes d'hélium à 60 keV/uma, S. Louc [5], \* F. Gobet [15].

Ces valeurs sont ensuite reportées sur un graphe (figure IV-5), on voit que la section efficace d'ionisation augmente avec le nombre de constituants dans l'agrégat. Pour les agrégats de petite taille, la section efficace d'ionisation croît linéairement. La section efficace d'ionisation est donc

proportionnelle au nombre de molécules dans l'agrégat. Les collisions binaires entre un constituant de l'agrégat et l'atome cible sont alors les collisions les plus probables menant à l'ionisation de l'agrégat.

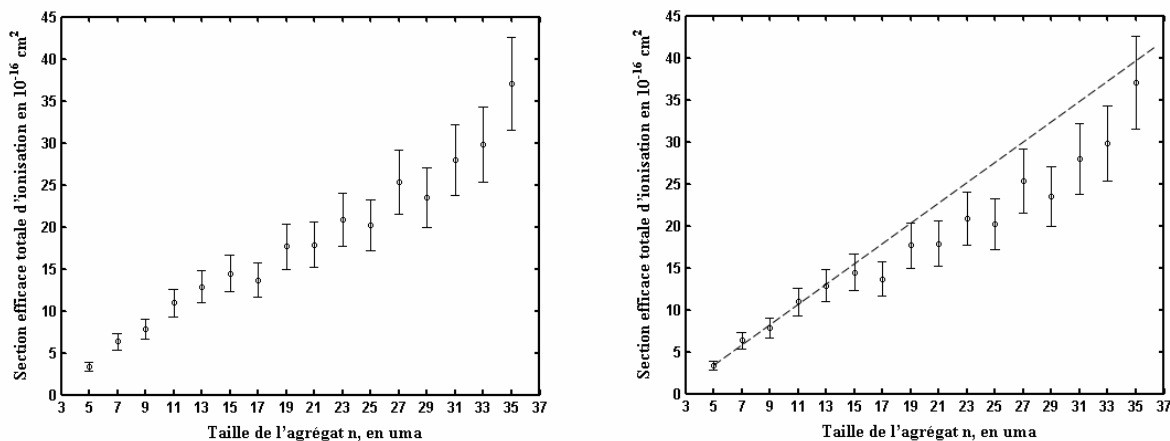


Figure IV-5 : Section efficace totale d'ionisation des agrégats  $H_n^+$  ( $H_3^+(H_2)_m$ ) en fonction de la taille de l'agrégat par impact sur une cible d'atomes d'hélium à 60 keV/uma. La droite représente un ajustement linéaire des valeurs pour les agrégats de taille  $n = 5, 7, 9, 11$  [5].

L'ionisation multiple de l'agrégat a été mise en évidence notamment par la détection de plusieurs fragments  $H_3^+$  provenant d'un même agrégat [7]. Cette observation a montré que l'ionisation multiple peut être suivie d'un réarrangement dans l'agrégat.

### III.2. Résultats de la simulation de la collision $H_n^+ - He$ à 60 keV/u - Ionisation

La simulation du processus d'ionisation a été réalisée en faisant un ajustement des paramètres des ellipsoïdes jusqu'à obtention des sections efficaces totales d'ionisation des constituants de l'agrégat de la même sorte que pour la dissociation. La section efficace totale d'ionisation obtenue avec le modèle corrigé est égale à  $2.15 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour la molécule  $H_2$ .

Les résultats de la simulation, présentés dans la figure IV-6, sont en bon accord avec ceux de l'expérience compte tenu des incertitudes de mesure et confirment la croissance de la section efficace totale d'ionisation avec la taille de l'agrégat montrant la contribution importante de ce processus à la section efficace totale de dissociation de l'agrégat.

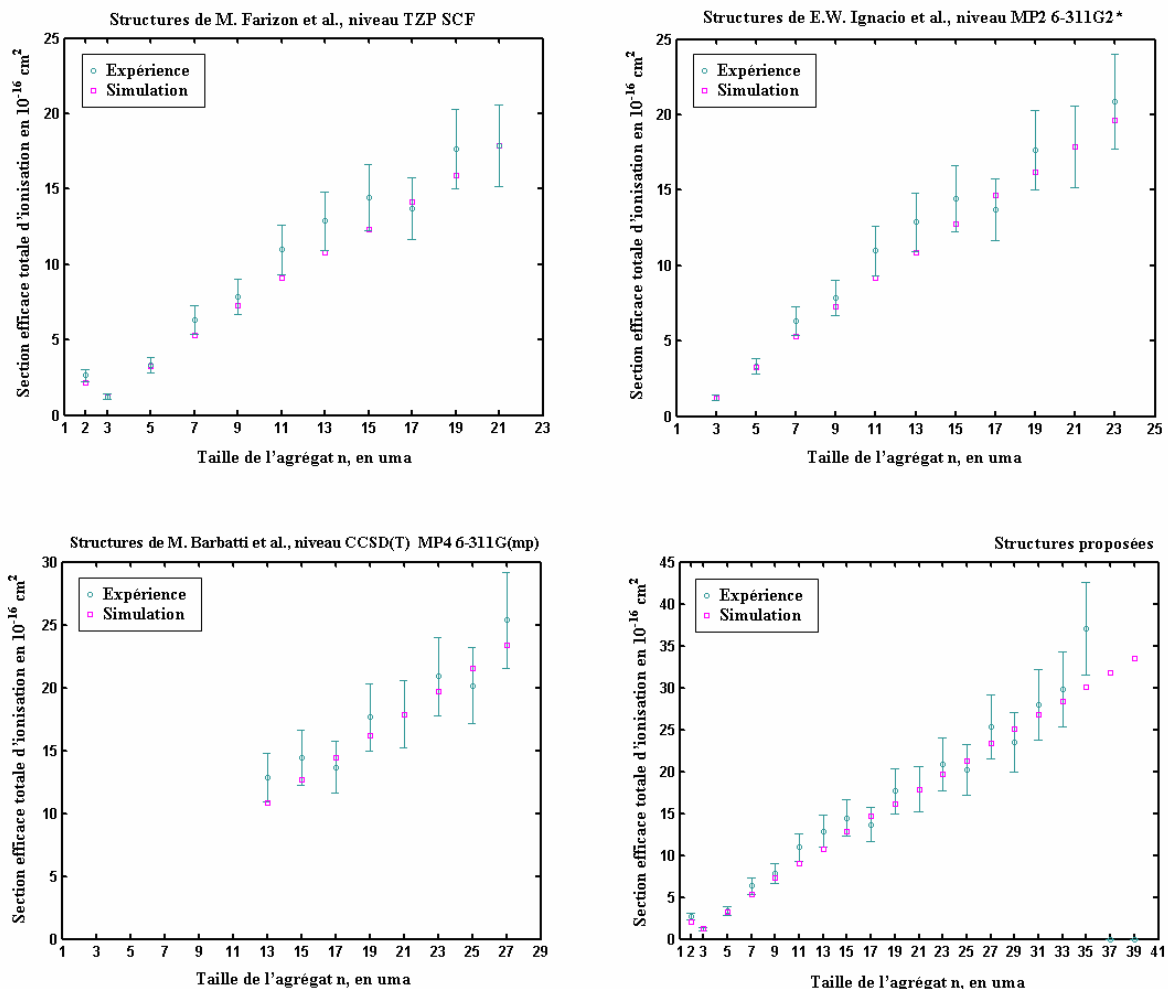


Figure IV-6 : Section efficace totale d'ionisation des agrégats  $\text{H}_n^+$  ( $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m$ ) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma en fonction de la taille de l'agrégat. Comparaison entre expérience et simulation.

La figure IV-7 [5] représente la probabilité d'au moins une ionisation de l'agrégat pour les agrégats de taille allant de 5 à 35 ainsi que pour l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$ .

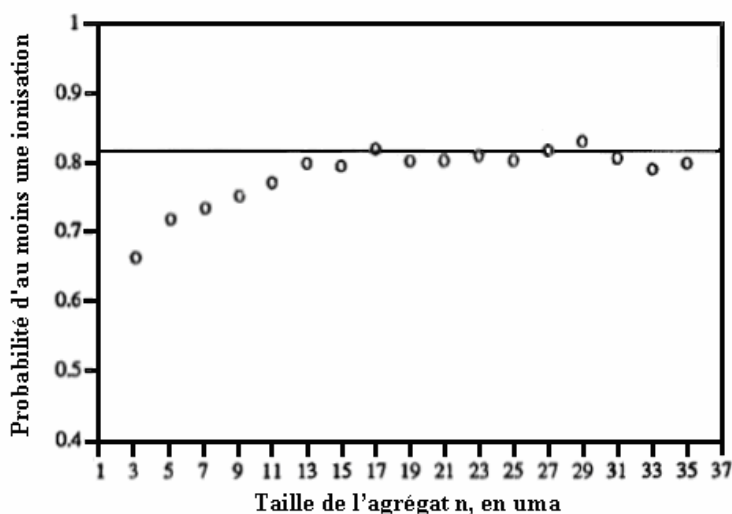


Figure IV-7 : Probabilité d'au moins une ionisation en fonction de la taille de l'agrégat [5].



La probabilité d'ionisation croît avec la taille de l'agrégat de 0.66 à 0.8 (pour  $n = 3-13$ ) puis devient constante et égale à 0.82 pour les plus grandes tailles. Ainsi, quelle que soit la taille de l'agrégat incident, l'ionisation d'au moins un constituant de l'agrégat est le processus le plus probable lors de la collision avec la cible.

La section efficace d'ionisation (au moins une ionisation) a été mesurée pour les différentes tailles d'agrégats. Comme la section efficace de dissociation, la section efficace d'ionisation croît aussi avec la taille de l'agrégat. Pour les agrégats de petite taille, la section efficace croît proportionnellement avec le nombre de molécules. Pour les agrégats de plus grande taille, un effet d'écrantage des molécules les unes par rapport aux autres est observé. On observe que, pour les plus gros agrégats, la probabilité d'ionisation ne dépend pas de leur taille. L'ionisation correspond alors à 80 % des événements résultant de la collision sur l'atome d'hélium à haute vitesse [5].

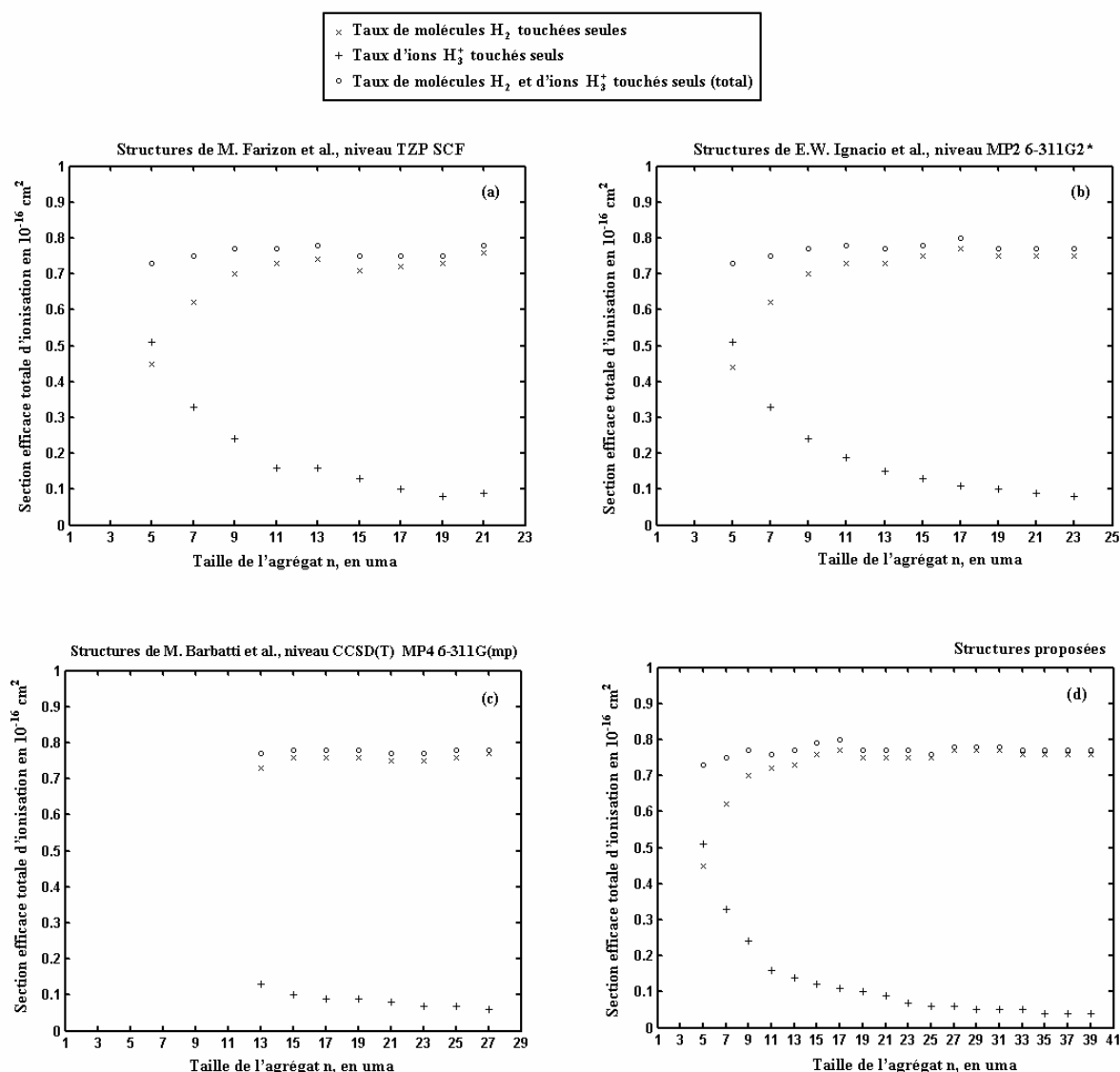


Figure IV-8 : Probabilité de toucher le cœur  $H_3^+$  seul et probabilité de toucher une molécule  $H_2$  seule en fonction de la taille de l'agrégat pour différentes structures et différents auteurs. (a) en moyenne 76 % de toucher un constituant seul, (b) en moyenne 77 % de toucher un constituant seul. (c) en moyenne 78 % de toucher un constituant seul, (d) en moyenne 77 % de toucher un constituant seul.

Dans ce travail, on a calculé la probabilité de toucher un seul constituant de l'agrégat par rapport à l'ensemble des processus de la dissociation et qu'on peut comparer avec la probabilité d'au moins une ionisation. Les résultats de la simulation (figure IV-8) montrent que pour les différents auteurs la probabilité de toucher un seul constituant de l'agrégat est presque constante avec une moyenne de 77 %. On constate que la probabilité de toucher le cœur  $H_3^+$  diminue avec la taille de l'agrégat et tend vers zéro vu qu'il est écranté par les molécules  $H_2$  pour lesquelles la probabilité d'être touchées seules augment progressivement pour les petits agrégats  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 11$ ) et devient constante pour les agrégats de grande taille. On peut dire donc que le phénomène de toucher les molécules  $H_2$  seules est le plus probable donc le plus dominant lors de cette collision et à cette gamme de vitesse.

## **IV. Capture électronique sur un atome d'hélium par les agrégats $H_n^+$ ( $3 \leq n \leq 35$ ) à 60 keV/uma - Section efficace de capture électronique**

### **IV.1. Fragmentation induite par capture électronique - Expérience de Lyon**

#### **IV.1.1. Introduction**

Dans l'expérience de la collision agrégat-hélium, la haute vitesse du projectile ( $c/100$ ) autorise de nombreuses réactions mettant en jeu l'échange électronique. En effet, la vitesse incidente étant de l'ordre de celle des électrons du projectile ( $\sim c/137$ ) et de la cible ( $\sim c/69$ ), ce qui favorisera les échanges de charge. Parmi les réactions d'échange de charge celle dans laquelle un agrégat d'hydrogène  $H_n^+$  capture un électron de l'atome d'hélium (cible).

Une autre voie originale est celle de l'étude de la capture électronique par des ions moléculaires. Notamment, de nombreux auteurs ont étudié l'interaction d'ions moléculaires  $H_2^+$  [21-25] et  $H_3^+$  [26-28] avec différentes cibles gazeuses dans le domaine d'énergie comprise entre quelques dizaines de keV à plusieurs centaines de keV.

L'extension des travaux sur la capture électronique par un ion moléculaire peut être regardée comme une première étape vers l'étude de la capture électronique par un agrégat.

C. Bréchnignac et al. [29] ont étudié le processus de capture électronique notamment par des agrégats  $NaCl^+$  d'énergie de l'ordre du keV sur un atome cible de césium en fonction de la taille de l'agrégat. A des énergies de l'ordre de plusieurs centaines de keV ( $\sim c/100$ ), le groupe IPM-IPNL a réalisé des expériences étudiant la capture électronique d'un agrégat d'hydrogène  $H_n^+$  sur un atome d'hélium d'une manière très détaillée [5].

#### **IV.1.2. Mesure des sections efficaces absolues de capture électronique**

##### **IV.1.2.1. Signature expérimentale du processus de capture électronique**

Le dispositif expérimental utilisé à l'IPNL permet la détection des fragments neutres. Comparativement à la détection des fragments chargés, la détection des fragments neutres apporte une autre information. En effet, les fragments neutres, qui sont essentiellement des molécules  $H_2$  et des atomes H, ne sont pas analysés en taille mais détectés simultanément pour chaque agrégat dissocié. On détecte alors la somme des masses de tous les fragments neutres pour chaque événement de fragmentation. C'est une caractéristique importante des événements de fragmentation

qui est exploitée. On note  $S_N$  cette somme des masses des fragments neutres dans un événement de fragmentation.

La somme des masses de fragments neutres dans un événement de fragmentation est obtenue par spectrométrie d'amplitude du signal correspondant à la détection simultanée des fragments neutres issus d'un même agrégat. A titre d'exemple, on présente dans la figure IV-9 le spectre de détection obtenu pour la fragmentation de l'agrégat  $H_{27}^+$ . Le spectre représente 27 pics d'importance différente.

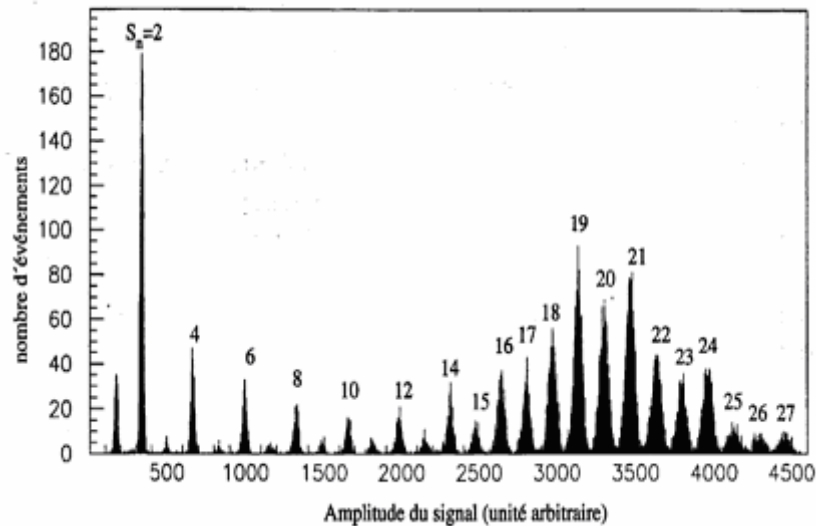


Figure IV-9 : Spectre de détection des fragments neutres obtenu pour la fragmentation de l'agrégat  $H_{27}^+$  par collision unique sur un atome d'hélium à 60 keV/u. Les nombres associés aux différents pics correspondent à la valeur de la masse totale des fragments neutres issus d'un même agrégat [15].

Dans la partie gauche du spectre, les pics correspondant à des valeurs de  $S_N$  paires sont dominants. Ces événements de fragmentation sont à relier principalement à la perte d'une ou de plusieurs molécules  $H_2$  par l'agrégat. Le dernier pic sur la droite du spectre,  $S_N = 27$ , révèle un état de charge nul après la collision. Ce sont ces événements qui correspondent à la capture d'un électron de la cible par l'agrégat.

En effet, le processus de capture électronique par l'agrégat lors de la collision avec un atome d'hélium correspond aux réactions :



Après capture, l'état de charge du projectile étant nul et tous les fragments sont neutres. Comme mentionné, ces fragments sont principalement des atomes et des molécules ( $i = 1$  et  $2$ ). C'est, donc, à partir de la section efficace de production d'événements avec au moins un fragment neutre qu'on a déterminé les sections efficaces de capture électronique,  $\sigma_c^{H_n^+}$ , sur un atome d'hélium par les agrégats  $H_n^+$  ( $3 \leq n \leq 35$ ).

### IV.1.2.2. Mesure de la section efficace de capture

Le dispositif expérimental permet d'envisager plusieurs méthodes pour déterminer la section efficace de capture :

- 1- Une première méthode consiste à mesurer le nombre d'événements de capture pour différentes épaisseurs de cible (en régime de collision unique) et pour un nombre donné d'agrégats incidents,
- 2- Une deuxième méthode consiste à mesurer le rapport de branchement du processus de capture électronique sur tous les événements dans le spectre du détecteur de fragments neutres. Ce spectre est obtenu à une épaisseur de cible donnée ( $\varepsilon < \varepsilon_L$  avec  $\varepsilon_L = -\frac{\ln 0.75}{\sigma_d^n}$ , correspondant à un taux d'agrégats dissociés de l'ordre de 20 %) et la section efficace de capture est déduite de ce rapport de branchement et de la section efficace totale de production d'événements avec au moins un fragment neutre.

L'utilisation des deux méthodes de mesure pour la section efficace de capture électronique d'un électron de l'hélium par l'ion  $H_3^+$  aboutit aux résultats respectifs suivants :

$$\sigma_c^{H_3^+} = (0.38 \pm 0.05) 10^{-16} \text{ cm}^2$$

et

$$\sigma_c^{H_3^+} = (0.40 \pm 0.06) 10^{-16} \text{ cm}^2$$

Compte tenu des incertitudes de mesure, les valeurs trouvées sont très cohérentes.

Il faut noter que le régime de collision unique se décrit comme suit : Comme le nombre de projectiles incidents dissociés par le jet d'hélium dépend de l'épaisseur de cible, donc, un fragment issu d'une première collision peut à son tour se dissocier dans une seconde collision ce qui augmentera la probabilité de double collision avec l'épaisseur de cible. Des expériences préliminaires ont permis de montrer que, pour un taux d'agrégats incidents dissociés inférieur à 30 %, la probabilité de double collision est négligeable [30,31].

Dans le cas d'ions atomiques ou moléculaires, d'atomes ou de molécules, ce taux d'interaction doit être inférieur à 10 %. Dans le cas de ces régimes de collision unique, chaque fragment est issu de la collision d'un projectile avec un seul atome d'hélium. L'ensemble des valeurs expérimentales des sections efficaces de capture électronique est reporté sur le tableau IV-3 :

Taille de l'agrégat, n	$\sigma_c^{H_n^+}$ (en $10^{-16} \text{ cm}^2$ )	Rapport de branchement
1	0.78*	---
2	$0.60 \pm 0.09$	$0.273 \pm 0.014$
3	$0.38 \pm 0.05$ $0.40 \pm 0.06$	$0.152 \pm 0.008$ $0.138 \pm 0.007$
5	$0.44 \pm 0.07$ $0.38 \pm 0.06$	$0.075 \pm 0.004$ $0.086 \pm 0.004$
7	$0.39 \pm 0.06$ $0.45 \pm 0.07$	$0.064 \pm 0.003$ $0.060 \pm 0.003$
9	$0.49 \pm 0.07$	$0.050 \pm 0.002$
11	$0.35 \pm 0.06$ $0.44 \pm 0.08$	$0.034 \pm 0.003$ $0.037 \pm 0.003$
13	$0.39 \pm 0.06$ $0.48 \pm 0.07$	$0.029 \pm 0.001$ $0.031 \pm 0.002$
15	$0.41 \pm 0.06$ $0.43 \pm 0.06$	$0.025 \pm 0.001$ $0.026 \pm 0.001$
17	$0.43 \pm 0.06$	$0.024 \pm 0.001$
19	$0.43 \pm 0.06$ $0.46 \pm 0.07$	$0.022 \pm 0.001$ $0.022 \pm 0.001$
21	$0.49 \pm 0.07$ $0.44 \pm 0.07$	$0.021 \pm 0.001$ $0.019 \pm 0.001$
23	$0.49 \pm 0.07$	$0.019 \pm 0.001$
25	$0.38 \pm 0.06$	$0.016 \pm 0.001$
27	$0.44 \pm 0.07$	$0.016 \pm 0.001$
29	$0.44 \pm 0.07$	$0.016 \pm 0.001$
31	$0.41 \pm 0.08$	$0.012 \pm 0.001$
33	$0.41 \pm 0.07$	$0.013 \pm 0.001$
35	$0.56 \pm 0.09$	$0.014 \pm 0.001$

Tableau IV-3 : Sections efficaces de capture électronique  $\sigma_c^{H_n^+}$  et rapport de branchement par rapport à l'ensemble des processus de fragmentation en fonction de la taille de l'agrégat  $H_n^+$  ( $H_3^+(H_2)_m$ ) par impact sur des atomes d'hélium à 60 keV/uma [5].

\*Moyenne des sections efficaces déterminées par plusieurs auteurs [32,33,34].

On trace ces valeurs, on obtient les graphes suivants :

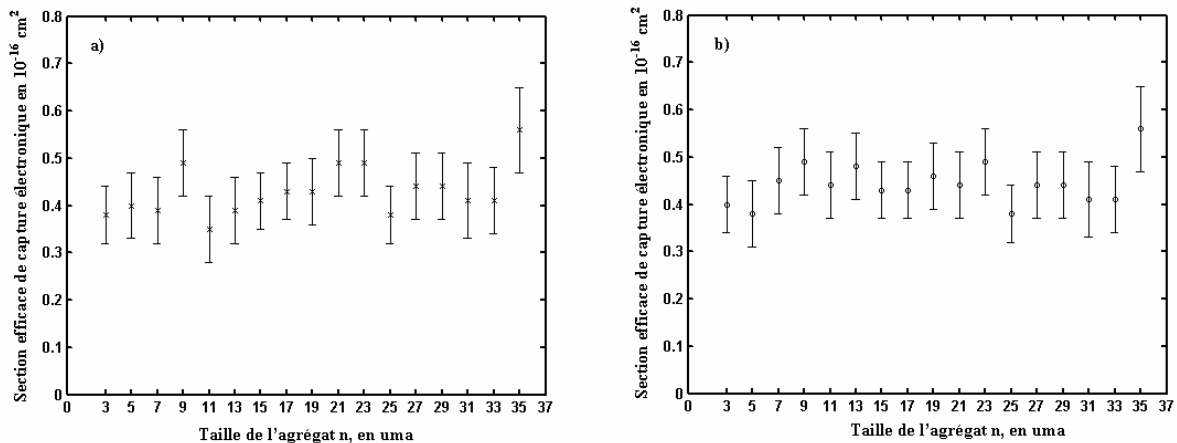


Figure IV-10 : Section efficace de capture électronique en fonction de la taille de l'agrégat par impact sur une cible d'atomes d'hélium à 60 keV/uma. a) Méthode de variation de l'épaisseur de cible, b) Méthode de mesure du rapport de branchement [5].

D'après les valeurs expérimentales, la section efficace de capture oscille autour d'une valeur moyenne de  $0.44 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ . L'ordre de grandeur de la section efficace de capture par un proton indique que le processus de capture a lieu pour des paramètres d'impact de l'ordre de  $0.4 \text{ \AA}$ . L'effet observé peut être associé à la délocalisation de la charge positive qui tend à diminuer la charge effective intervenant dans la capture et ainsi à diminuer la section efficace de capture pour ces agrégats par rapport au proton qui est de  $0.78 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  (moyenne des sections efficaces trouvées par plusieurs auteurs) [32-34].

Compte tenu des barres d'erreur, on peut dire que la section efficace de capture ne dépend pas de la taille de l'agrégat. Elle est voisine de celle de l'ion  $\text{H}_3^+$ . La capture par l'agrégat apparaît donc comme la capture par le cœur de celui-ci.

## IV.2. Simulation Monte Carlo de la capture électronique sur un atome d'hélium des agrégats $\text{H}_n^+$ ( $3 \leq n \leq 39$ ) à 60 keV/u

Dans notre simulation, on introduit les sections efficaces expérimentales de capture électronique de l'ion  $\text{H}_3^+$  mesurées par S. Louc [5] et celle de la molécule  $\text{H}_2$  mesurée par F. Gobet [15]. Comme la section efficace de capture électronique a été mesurée par deux méthodes différentes et donc on trouve deux valeurs de la section efficace pour un même agrégat alors on a effectué deux simulations en introduisant pour chaque simulation une valeur.

Pour la simulation 1 :  $\sigma_c^{\text{H}_3^+} = (0.38 \pm 0.05) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  [5] et  $\sigma_c^{\text{H}_2} = (0.31 \pm 0.05) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  [15].

Pour la simulation 2 :  $\sigma_c^{\text{H}_3^+} = (0.40 \pm 0.06) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  [5] et  $\sigma_c^{\text{H}_2} = (0.31 \pm 0.05) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  [15].

Avec le modèle corrigé, on trouve une section efficace de capture électronique pour la molécule  $\text{H}_2$  :  $\sigma_c^{\text{H}_2} = (0.23 \pm 0.05) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ . Les résultats de la simulation sont regroupés en annexes IV puis représentés dans les figures suivantes :

### Pour la simulation 1

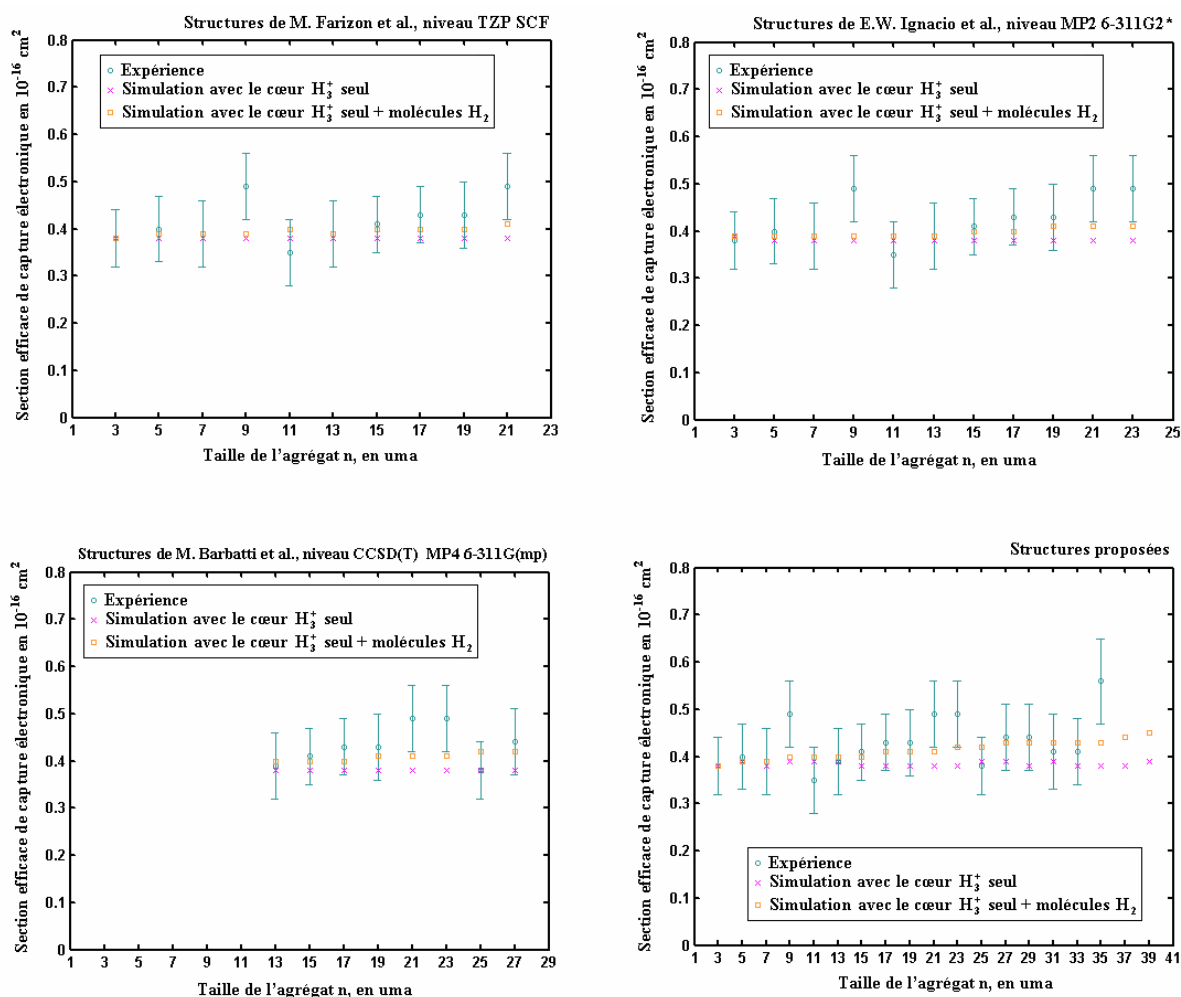


Figure IV-11 : Section efficace de capture électronique en fonction de la taille de l'agrégat par impact sur une cible d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (résultat de la simulation 1). Comparaison entre expérience et simulation.

D'après les figures, la section efficace de capture électronique ne dépend pas de la taille de l'agrégat et ne concerne que le cœur  $H_3^+$ . Pour les petits agrégats  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 13$ ), la simulation montre que seul le cœur  $H_3^+$  participe à la capture électronique tandis que pour les gros agrégats la participation des molécules de dihydrogène joue un rôle important aussi dans la capture électronique. Ce qui fait croire que la capture d'un électron se fait de façon collective par les constituants de l'agrégat donc et par le cœur et par les molécules  $H_2$  ensuite après un réarrangement interne, cet électron est transféré au cœur  $H_3^+$  selon la réaction :



Les valeurs moyennes pour les quatre structures sont respectivement 0.40, 0.40, 0.40 et 0.41. Les valeurs de la simulation et pour toutes les structures sont regroupées aux tableaux IV-(18-24) en annexe IV.

Il ne faut surtout pas oublier que la section efficace de capture électronique introduite dans la simulation concerne la molécule  $H_2$  apolaire alors que dans les agrégats d'hydrogène toutes les molécules  $H_2$  sont polarisées ce qui changerait la manière avec laquelle se fait l'interaction qui doit être pensée comme l'interaction d'un atome avec un dipôle-induit. Donc, la section efficace de capture électronique de la molécule  $H_2$  dans l'agrégat serait beaucoup plus importante que celle de la molécule  $H_2$  seule.

## Pour la simulation 2

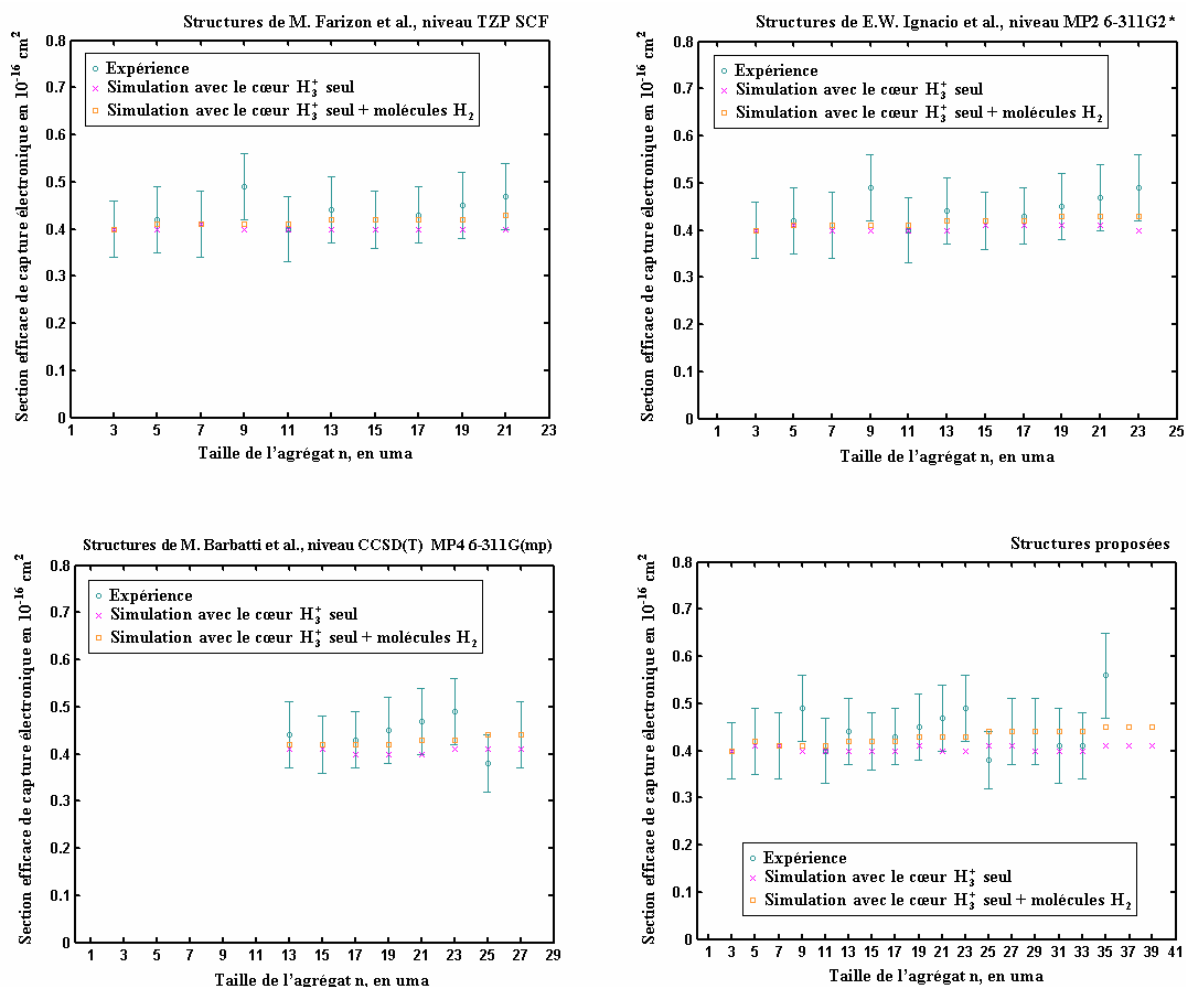


Figure V-12 : Section efficace de capture électronique en fonction de la taille de l'agrégat par impact sur une cible d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (résultat de la simulation 2). Comparaison entre expérience et simulation.

Pour la simulation 2, on souligne le même comportement de la section efficace de capture d'un électron. Les valeurs moyennes pour les quatre structures sont respectivement 0.42, 0.42, 0.43 et 0.43. Les valeurs de la simulation et pour toutes les structures sont regroupées aux tableaux IV-(18-24) en annexe IV. Il faut souligner la basse section efficace de capture électronique pour l'ion  $H_3^+$ ; cet ion est en fait très lié ce qui est traduit par une grande polarité des molécules  $H_2$  et cette grande déformation des charges est responsable de l'augmentation de la section efficace expérimentale de capture électronique. Ce comportement peut être observé chez tous les agrégats très liés (et donc plus stables).



## V. Sections efficaces partielles

### V.1. Production d'ions $H_2^+$

Le spectre de la figure V-13 représente la production d'ions  $H_2^+$  par dissociation d'un faisceau d'agrégats  $H_{25}^+$  à 60 keV/uma. Ce spectre montre trois pics correspondant à la détection d'un seul ion  $H_2^+$ , de deux ions  $H_2^+$  ou de trois ions  $H_2^+$ . On remarque ce phénomène de multiproduction d'ions moléculaires  $H_2^+$  par le même agrégat, ceci est acceptable du fait que l'agrégat est formé essentiellement de molécules  $H_2$ . Le spectre met en évidence le processus de multi-ionisation (double ou triple) de l'agrégat à la suite d'une collision unique avec un atome cible d'hélium.

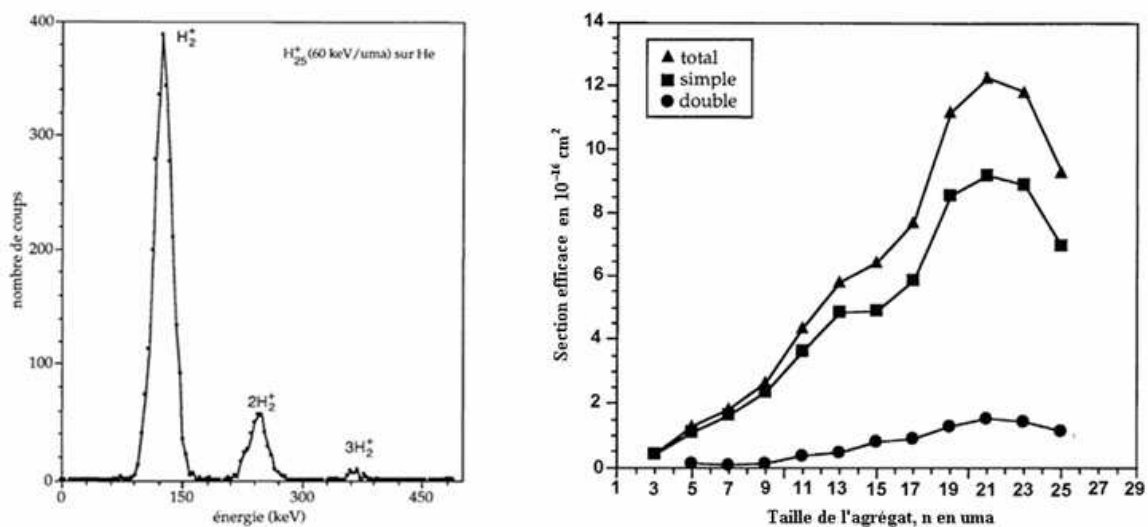


Figure IV-13 : Spectre en énergie des fragments  $H_2^+$  et sections efficaces de production d'ions  $H_2^+$  [35].  
(Les barres d'erreurs sont de l'ordre de la dimension des points).

Les courbes de variation des sections efficaces de production d'ions  $H_2^+$  présentent des similarités avec celles correspondant aux sections efficaces de production d'ions  $H_3^+$  (figure IV-17), ce qui pourrait signifier que ces corrélations puissent exister entre les deux voies relatives à la production de ces deux ions moléculaires [35].

#### V.1.1. Simple production d'ions $H_2^+$

Pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux concernant la détection d'un ion  $H_2^+$  produit par l'agrégat, nous avons comparé la courbe de la section efficace de production d'un seul ion  $H_2^+$  (figure IV-13) à celle déduite par la simulation et qui concerne la section efficace d'une molécule  $H_2$  "touchée" seule (figure IV-14). On remarque, tout d'abord, qu'on est dans les mêmes ordres de grandeur des sections efficaces. On constate aussi que les courbes relatives aux sections efficaces de toucher une molécule  $H_2$  seule et ce pour tous les auteurs présentent toutes des cassures à tailles différentes.

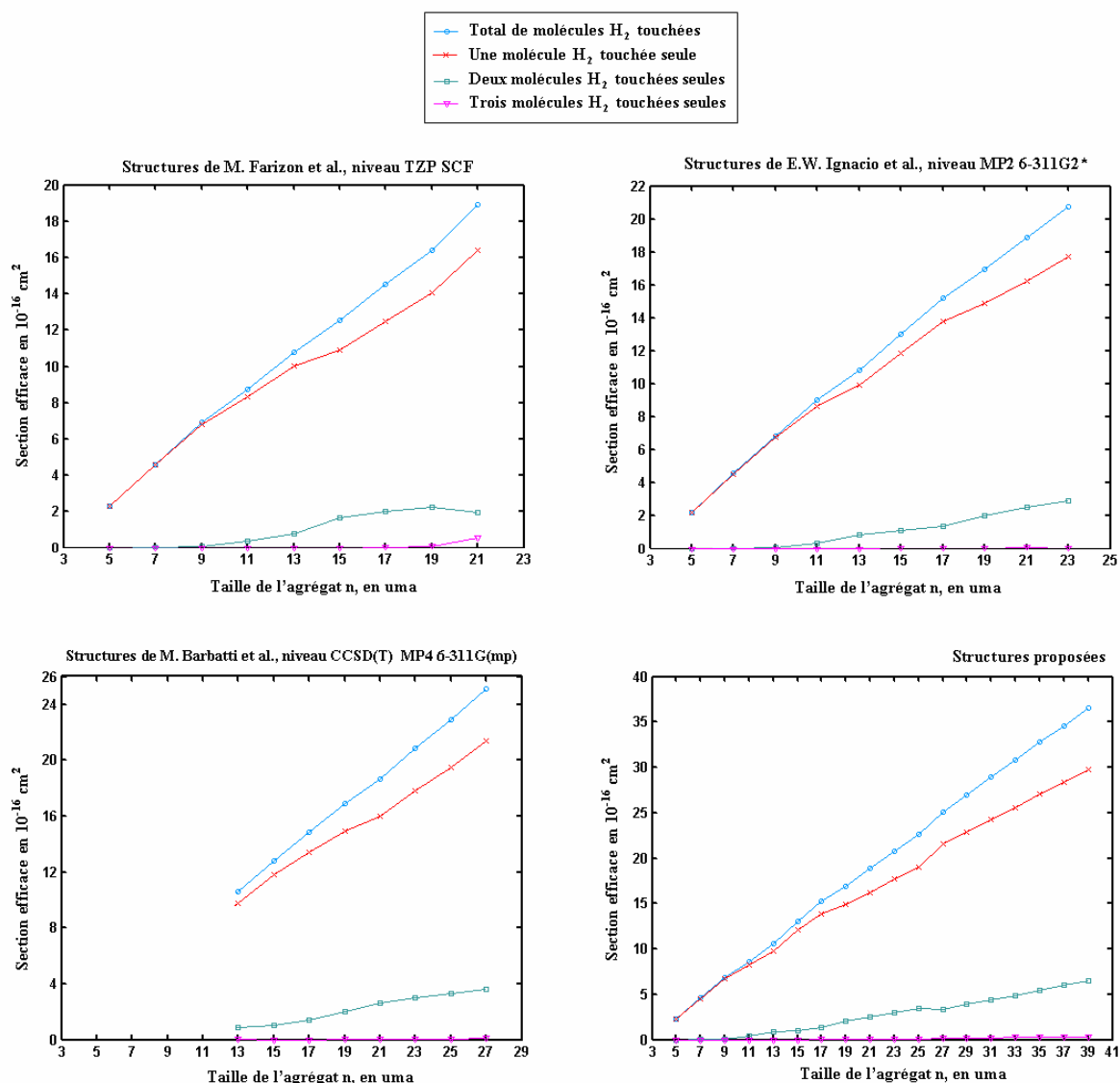


Figure IV-14 : Sections efficaces d'interaction d'un atome d'hélium avec une, deux voire trois molécules  $H_2$  à 60 keV/uma en fonction de la taille de l'agrégat pour différentes structures.

La courbe correspondant aux structures de M. Farizon et al. présente au premier ordre une allure quasi-linéaire avec des changements de pente "cassures" correspondants à des agrégats  $H_n^+$  pour  $n = 9, 13$  et  $21$  et à un minimum pour  $n = 15$ . Ces changements reproduisent parfaitement les changements de pentes observées expérimentalement. Au-delà de la taille  $n = 19$ , la courbe expérimentale de production d'ions  $H_2^+$  sature et cette production commence à chuter pour  $n = 23$ . Ce dernier comportement s'explique par la réactivité intramoléculaire (qui n'est pas tenue en compte par la simulation) liée à la réaction de production d'ions  $H_3^+$  identifiée pour la première fois en 1925 par Hogness et Lunn [36] :



Cette réaction est d'une grande efficacité vue qu'elle est exothermique (exothermicité d'environ 1.7 eV) et possède un taux de Langevin très élevé d'environ  $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Une très forte abondance des ions  $H_3^+$  a été mise en évidence lors des expériences d'ionisation de l'hydrogène et ce quelque soit l'état physique de ce dernier. Cette abondance est, en général, attribuée à une telle réaction.

La formation d'un ion  $H_3^+$  par un même agrégat se fait en deux étapes : L'ionisation d'une molécule  $H_2$  de l'agrégat induite par collision avec un atome cible suivie d'une interaction entre l'ion  $H_2^+$  produit et une autre molécule  $H_2$  voisine au sein du même agrégat conduisant à la formation d'un ion  $H_3^+$ . Cette procédure se justifie par la structure de l'agrégat ainsi que le taux d'ionisation élevé estimé à partir des sections efficaces de double production d'ions  $H_3^+$  et celles de simple et double production d'ions  $H_2^+$ .

Les deux courbes (Figure IV-15) de production des deux ions  $H_2^+$  et  $H_3^+$  évoluent de la même sorte ce qui entraîne que la voie d'ionisation de la molécule  $H_2$  en  $H_2^+$  et celle de production de l'ion  $H_3^+$  sont fortement corrélées d'où une interdépendance des deux mécanismes conduisant à la production de ces deux ions. Pour élucider cela, on considère le cas de la collision se produisant dans le centre de masse de l'agrégat et conduisant à son ionisation.

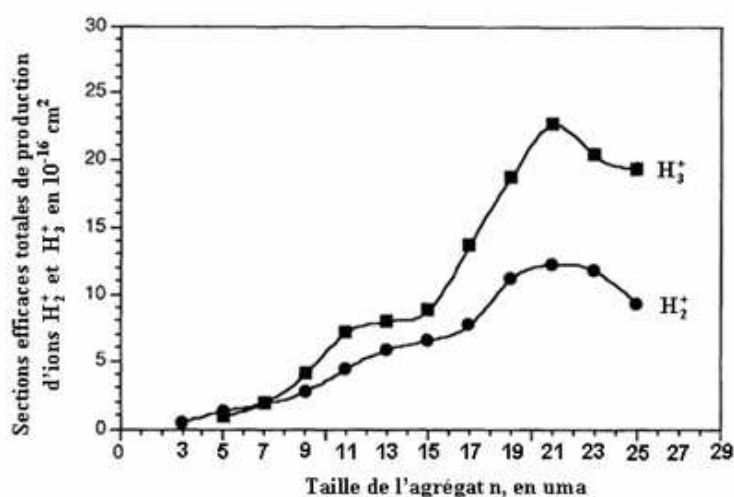


Figure IV-15 : Comparaison entre les sections efficaces totales de production des ions  $H_2^+$  et  $H_3^+$ .  
(Les barres d'erreurs sont de l'ordre de la dimension des points) [35].

Comme la délocalisation des électrons dans l'agrégat est très faible donc on peut considérer que la collision conduit à l'ionisation individuelle d'un constituant élémentaire de l'agrégat notamment les molécules  $H_2$ . D'autre part, l'énergie de recul de la molécule ionisée est négligeable, en revanche la présence d'une charge positive dans les couches internes de l'agrégat conduit à une très forte polarisation mettant en jeu deux sortes d'interactions compétitives :

- une répulsion coulombienne écrantée entre le cœur  $H_3^+$  et l'ion  $H_2^+$  formé,
- un réarrangement électronique entre l'ion  $H_2^+$  formé et les molécules  $H_2$  voisines.

Les temps caractéristiques des deux interactions sont comparables au temps de  $10^{-15}$  s [37,38]. Dans ces conditions, les différentes voies de sorties finales relatives à une collision conduisant à l'ionisation sont déterminées par les énergies mises en jeu par les deux interactions. Une étude expérimentale très récente [39] a montré que lors d'une collision  $H_2^+ - H_2$  à très basse énergie ( $E_c \leq 5$  eV dans le centre de masse) plusieurs voies d'interaction compétitives sont possibles. Le diagramme qui suit résume les résultats de cette étude :

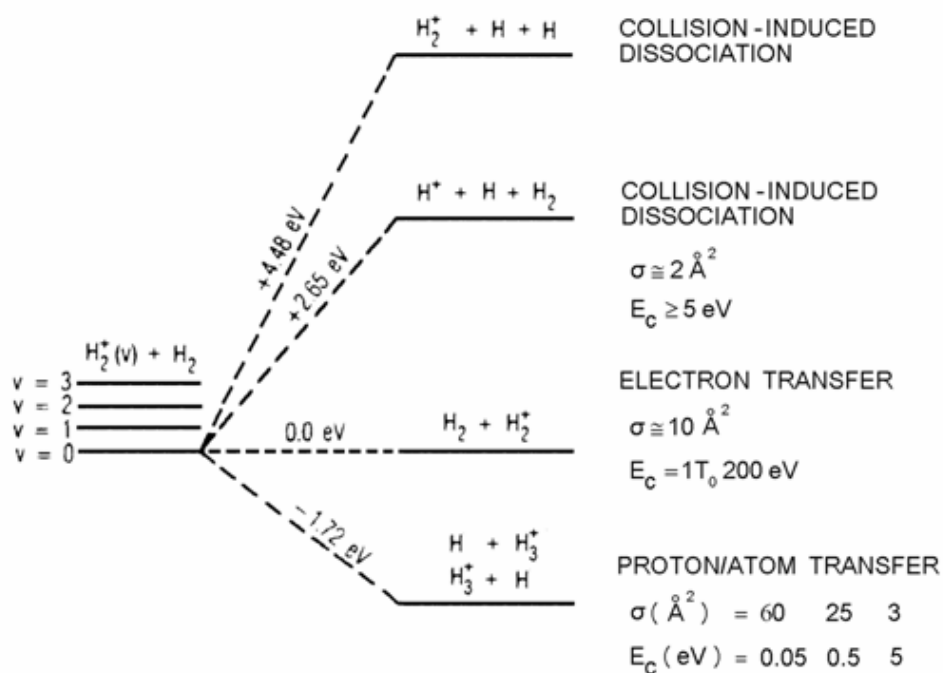


Figure IV-16 : Voies compétitives de la réaction  $H_2^+ + H_2$  [39].

Cette étude a permis entre autres de montrer que la section efficace de la voie conduisant à la formation de l'ion  $H_3^+$  diminue avec l'énergie vibrationnelle des ions  $H_2^+$ . Elle a montré aussi qu'elle se fait sans barrière potentielle à des distances d'approche inférieure ou égale à  $4 \text{ \AA}$ . L'ensemble de ces conditions est vérifié dans le cas de l'interaction  $H_2^+ - H_2$  au sein de l'agrégat ce qui tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle le processus de formation des ions moléculaires, mis en évidence dans les expériences, se fait suivant la réaction par ionisation de l'agrégat suivie d'un réarrangement électronique au sein du produit transitoire  $H_n^{2+}$  mettant en jeu la réaction IV-7.

Il faut noter que l'électron ionisé peut à son tour interagir avec les constituants de l'agrégat ce qui est susceptible d'engendrer l'excitation ou l'ionisation de ces entités.

### V.1.2. Double production d'ions $H_2^+$

Dans ce cas, nous constatons un accord remarquable de l'allure de la courbe de la section efficace expérimentale de production de deux ions  $H_2^+$  par le même agrégat avec la courbe de simulation de la section efficace de toucher deux molécules  $H_2$  appartenant au même agrégat.

On peut en conclure que l'ion  $H_2^+$  formé par dissociation du cœur  $H_3^+$  ne participe pas de façon significative à la production de deux ions  $H_2^+$ .

Il faut noter que lors de la dissociation  $H_3^+$  et  $H_2$  plusieurs voies sont possibles (voir chapitre II). Connaissant les sections efficaces partielles correspondant à chacune de ces voies et en pondérant la section efficace par l'importance de chaque voie, on peut aboutir aux sections efficaces partielles de dissociation de l'agrégat.

D'autre part, il faut noter que cette modélisation ne tient pas compte de la dissociation unimoléculaire (évaporation) conduisant aux pertes successives d'un dimère  $H_2$  suite à des faibles dépôts d'énergie par le projectile conduisant à une faible excitation (rotation ou vibration) des molécules  $H_2$  et qui peut avoir lieu à des paramètres d'impact supérieurs à ceux conduisant à l'excitation électronique ou à l'ionisation.

Dans notre simulation (figure IV-14), les différences entre les courbes (celles où l'on touche une molécule  $H_2$  seule ou deux molécules  $H_2$  seules) sont dues en fait à la manière avec laquelle se fait la nucléation surtout pour les agrégats  $H_n^+$  ( $n \geq 15$ ). En effet, pour les structures de M. Farizon et al. la nucléation de l'ion  $H_{15}^+$  se fait autour du cœur  $H_3^+$  de façon symétrique et isotrope et la nucléation des ions  $H_{17}^+$  et  $H_{19}^+$  se fait autour de l'ion  $H_{15}^+$  de la même sorte. Quant à l'ion  $H_{21}^+$ , la nucléation se fait autour du cœur  $H_9^+$  avec un certain empilement des molécules d'hydrogène d'où vient la petite montée de la courbe concernant l'obtention de toucher trois molécules  $H_2$  seules et la chute de la courbe concernant l'obtention de toucher deux molécules  $H_2$  seules.

Pour les structures de E. W. Ignacio et al. et celles de M. Barbatti et al., la nucléation des ions  $H_n^+$  ( $15 \leq n \leq 21$ ) se fait de manière isotrope et sans empilement autour d'un cœur  $H_9^+$ , les molécules  $H_2$  viennent occuper les sommets des triangles. Quant aux ions  $H_n^+$  ( $n \geq 21$ ), la nucléation se fait autour d'un cœur  $H_{21}^+$ . Pour les petits agrégats  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 13$ ), la nucléation se fait autour du cœur  $H_3^+$  et ce pour tous les auteurs.

La nucléation des structures que nous avons proposées dans ce travail se fait autour du cœur  $H_3^+$  pour les agrégats  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 9$ ), autour d'un cœur  $H_9^+$  pour les agrégats  $H_n^+$  ( $11 \leq n \leq 21$ ), autour d'un cœur  $H_{21}^+$  pour les agrégats  $H_n^+$  ( $23 \leq n \leq 33$ ) et autour d'un cœur  $H_{33}^+$  pour les agrégats  $H_{35}^+$  et  $H_{37}^+$ .

Sur ce, on peut dire que la structure géométrique des agrégats a une forte influence sur les sections efficaces partielles voire même la section efficace totale.

## V.2. Production d'ions $H_3^+$

L'expérience de fragmentation des agrégats  $H_n^+$  a mis en évidence la possibilité de production d'ions  $H_3^+$  issus d'un même agrégat. En effet, après la collision d'un agrégat  $H_n^+$  avec un atome d'hélium on a observé le phénomène de multiproduction d'ions  $H_3^+$  (simple, double voire triple). Le spectre suivant est caractérisé par la présence de trois pics équidistants correspondant aux énergies 180, 360 et 540 keV/uma. Ce résultat inattendu montre la production d'un ion  $H_3^+$  unique (premier pic), la double production  $H_3^+$  (second pic) et la triple production  $H_3^+$  (troisième pic) [35].

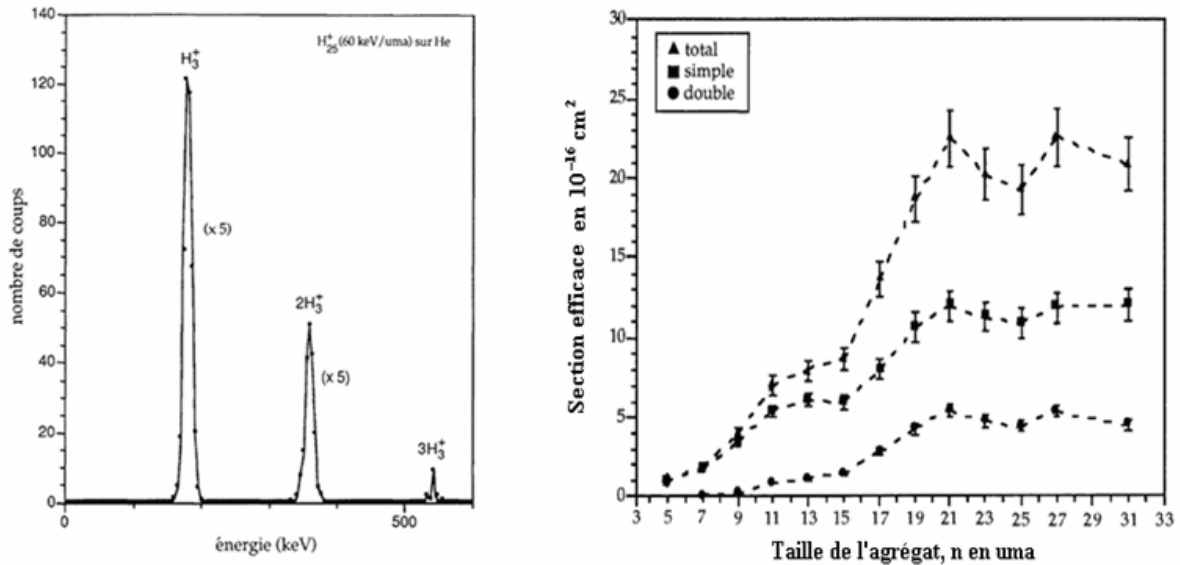


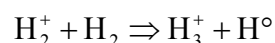
Figure IV-17 : Spectre en énergie des fragments  $H_3^+$  et sections efficaces de production d'ions  $H_3^+$  [35].

La figure de droite montre les courbes des sections efficaces de simple et double production d'ions  $H_3^+$  et leurs contributions à la section efficace totale de production d'ions  $H_3^+$ . On remarque que la section efficace totale de production d'ions  $H_3^+$  augmente avec la taille de l'agrégat jusqu'à une valeur maximale correspondant à l'agrégat  $H_{21}^+$  au-delà duquel on voit des irrégularités tandis que pour les sections efficaces de simple et double production d'ions  $H_3^+$  présentent des saturations pour les agrégats  $H_n^+$  ( $21 \leq n \leq 31$ ). On distingue également trois domaines où la variation reste monotone, caractérisés par des points de cassure aux agrégats  $H_9^+$ ,  $H_{15}^+$  et  $H_{21}^+$ , ce qui semble indiquer que les mécanismes mis en jeu lors de la formation d'ions  $H_3^+$  dépendent et de la structure et de la stabilité de l'agrégat.

### V.2.1. Simple production d'ions $H_3^+$

La production d'un seul ion  $H_3^+$  peut être interprétée de deux manières :

- 1- L'agrégat perd tous ces constituants  $H_2$  et on détecte un ion  $H_3^+$  et qui n'est autre que le cœur  $H_3^+$  de l'agrégat,
- 2- L'ion  $H_3^+$  observé correspond à une reconstitution de l'ion  $H_3^+$  à partir de la réaction :



Dans ce cas, le fait d'observer un seul  $H_3^+$  signifie ou bien le cœur  $H_3^+$  est détruit, ou bien il fait partie d'un fragment  $H_3^+ + i$  avec  $i = 2, 4, 5, \dots$

Les deux dernières voies semblent moins probables ce qui privilégie la voie où la simple production devrait correspondre à un agrégat dépouillé de toutes ses molécules  $H_2$ .

Du point de vue simulation, la comparaison doit être faite avec le cas où seuls les constituants  $H_2$  sont touchés (sans touché le cœur  $H_3^+$ ).

Les courbes précédentes de la figure IV-14 représentent les sections efficaces d'interaction d'un atome d'hélium avec une molécule ou deux voire trois molécules  $H_2$  dans une collision unique sans toutefois interagir avec le cœur  $H_3^+$ .

### V.2.2. Double production d'ions $H_3^+$

En utilisant les même arguments que précédemment, nous pouvons affirmer que la double production d'ions  $H_3^+$  correspond au cas où un  $H_3^+$  est produit à partir de la réaction (IV-7) et le deuxième correspond au cœur  $H_3^+$  de l'agrégat.

Du point de vue simulation, cette voie devrait être corrélée avec celle de toucher une molécule  $H_2$  seule sans toucher le cœur  $H_3^+$ .

D'autre part, comme l'ion  $H_3^+$  est le précurseur de la nucléation conduisant aux agrégats impairs, il n'est donc pas impossible que des molécules  $H_2$  de l'agrégat dissocié puissent se recombiner à l'ion  $H_3^+$  formé conduisant ainsi à la formation de petits agrégats  $H_5^+$ ,  $H_7^+$  ou  $H_9^+$ . Ceci pourrait expliquer en partie la saturation de la production des ions  $H_3^+$  observée pour des ions  $H_n^+$  ( $21 \leq n \leq 31$ ).

## V.3. Résultats de la simulation - Sections efficaces partielles

### V.3.1. Comparaison entre les différentes structures

Concernant la probabilité de toucher le cœur  $H_3^+$  avec ou sans toucher d'autres constituants, nous constatons que la probabilité de toucher le cœur  $H_3^+$  en même temps que deux molécules  $H_2$  augmentent généralement avec la taille de l'agrégat mais elle reste faible par rapport aux autres. Il faut noter une certaine décroissance de cette probabilité pour les structures de M. Farizon et al.. Seul l'ion  $H_{19}^+$  présente un maximum ( $\sigma_{(H_3^+ \text{ et } 2H_2)} = 0.24 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  qui est pratiquement le double de celle correspondant à l'ion  $H_{17}^+$  et le triple de celle correspondant à l'ion  $H_{21}^+$ ); ceci s'explique facilement à partir des structures respectives des trois structures. L'agrégat  $H_{19}^+$  est le seul cas où deux molécules  $H_2$  sont alignées dans le même axe que le cœur  $H_3^+$ .

Les courbes relatives à la probabilité de toucher le cœur  $H_3^+$  seul et à la probabilité de toucher en même temps le cœur  $H_3^+$  et une molécule  $H_2$  présentent des variations opposées en fonction de la taille de l'agrégat. Ce qui est remarquable c'est la dépendance de ces probabilités en fonction de la structure et la manière avec laquelle vient se grouper les molécules d'hydrogène autour du cœur  $H_3^+$ .

Cas où le centre de masse du cœur  $H_3^+$  est confondu avec le centre de masse de l'agrégat :  $H_9^+$ ,  $H_{15}^+$ ,  $H_{19}^+$  et  $H_{21}^+$  c'est à ces tailles que se produisent les cassures pour les deux courbes opposées.

On remarque que la probabilité de toucher le cœur  $H_3^+$  seul diminue avec la taille de l'agrégat, ceci s'explique par l'effet d'écrantage par les molécules  $H_2$ . Les structures proposées montrent la constance de cette probabilité pour les gros agrégats.

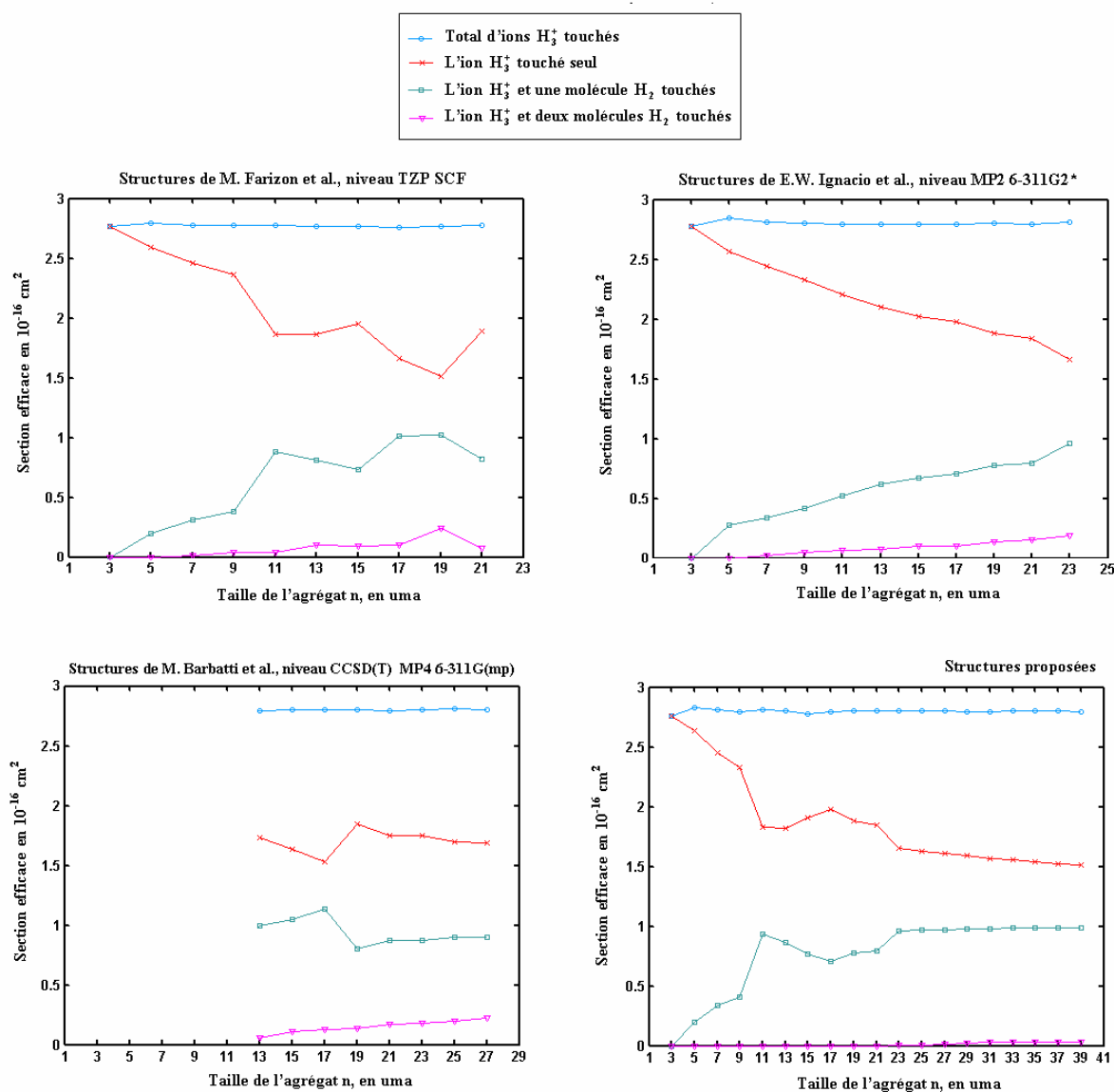


Figure IV-18 : Sections efficaces d'interaction d'un atome d'hélium avec le cœur  $H_3^+$  seul et avec le cœur  $H_3^+$  et une ou deux molécules  $H_2$  à 60 keV/uma en fonction de la taille de l'agrégat pour différentes structures.

Il apparaît que le fait que le cœur  $H_3^+$  coïncide avec le centre de masse de l'agrégat a une influence sur la probabilité de toucher les constituants  $H_2$  en même temps que le cœur  $H_3^+$ .

Plus l'agrégat est symétrique (le centre de masse coïncide avec celui du cœur  $H_3^+$ ) moins la probabilité de toucher le cœur avec un autre constituant est grande.

Enfin, on peut conclure que la structure géométrique de l'agrégat a une grande influence sur la section efficace et la manière avec laquelle se fait la nucléation.



## VI. Dépendance de la section efficace totale de dissociation en fonction des paramètres géométriques de l'agrégat

Dans ce paragraphe, on va essayer d'étudier l'évolution de la section efficace totale de dissociation avec les caractéristiques géométriques telles que les distances séparant le cœur de l'agrégat et les molécules d'hydrogène et les déviations entre les entités constituant l'agrégat.

Sur ce, on a choisi l'ion  $H_{15}^+$  ( $D_{3h}$ ) dont les paramètres à modifier sont :  $L = 2.223 \text{ \AA}$  et l'angle  $\beta = 134.9^\circ$  (voir figure IV-19).

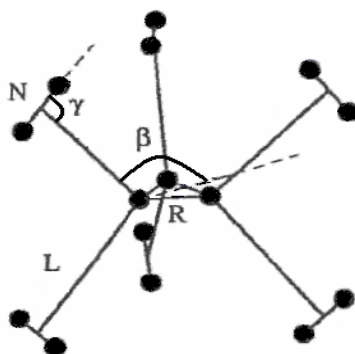


Figure IV-19: Structure géométrique de l'ion  $H_{15}^+$  ( $D_{3h}$ ) [40].

Les paramètres caractéristiques de cet ion sont regroupés dans le tableau suivant :

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Distances (en $\text{\AA}$ )			Déviations (en $^\circ$ )	
		R	L	N	$\beta$	$\gamma$
$H_{15}^+$ ( $D_{3h}$ )	HF [40]	0.867	2.223	0.738	134.9	90.8
	B3(H)/DFT [40]	0.874	2.004	0.740	136.1	90

Tableau IV-4 : Différents paramètres caractérisant de l'ion  $H_{15}^+$  calculés à l'IPNL.

La figure IV-20 montre l'évolution de la section efficace totale de dissociation avec l'angle  $\beta$ . C'est une courbe en forme de cloche, les valeurs se situent autour d'une valeur maximale ce qui veut dire que la section efficace est fortement sensible à la déviation des molécules  $H_2$  par rapport au plan du cœur  $H_3^+$ . Les sections efficaces pour les valeurs du tableau IV-4 ( $\beta = 134.9^\circ$  et  $\beta = 136.1^\circ$ ) sont voisines donc on obtiendra pratiquement la même section efficace qui est :  $\sigma_{\text{Dissociation}}(H_{15}^+) = 15.34 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  (trouvée par simulation).

La courbe ci-dessous montre que  $\beta$  ne prend pas n'importe quelle valeur, cette dernière doit être à quelques degrés près comprise entre  $120^\circ$  et  $150^\circ$  vu que la section efficace expérimentale est, compte tenu des incertitudes de mesure,  $14.81 \leq \sigma_{\text{Dissociation}}(H_{15}^+) \leq 16.93 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

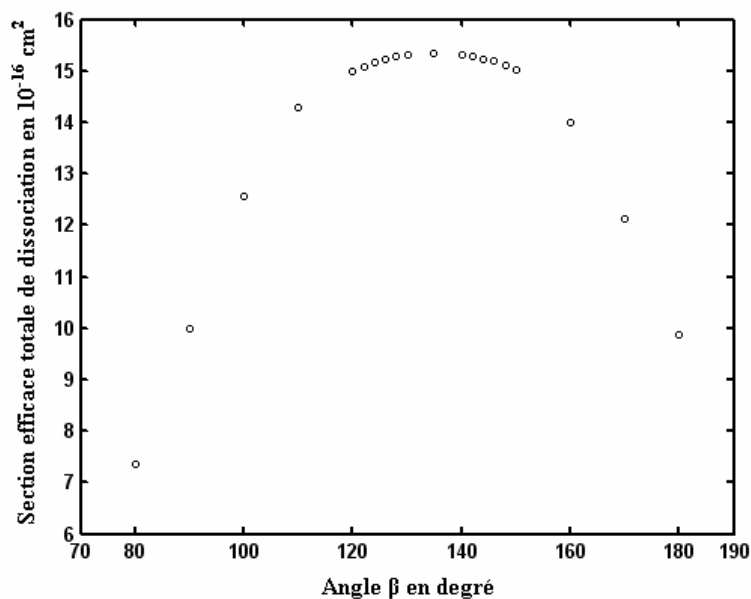


Figure IV-20 : Evolution de la section efficace totale de dissociation de l'ion  $H_{15}^+$  en fonction de l'angle bêta.

La figure IV-21 montre l'évolution de la section efficace totale de dissociation avec la distance  $L$  séparant le cœur de l'agrégat et les différentes molécules d'hydrogène. La courbe montre que la section efficace passe par un maximum de  $17.05 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour la valeur de  $L = 5 \text{ A}^\circ$  puis rechute très vite.

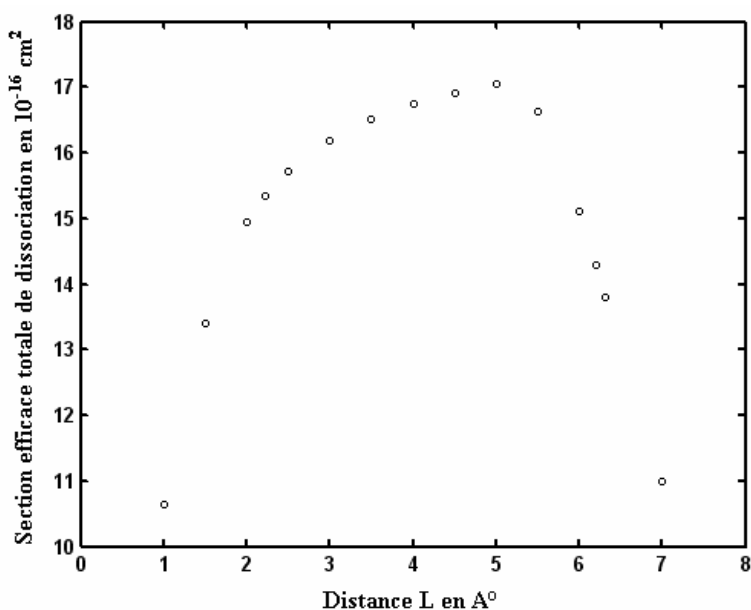


Figure IV-21 : Evolution de la section efficace totale de dissociation de l'ion  $H_{15}^+$  en fonction de la distance  $L$  (distance entre le cœur  $H_3^+$  et les molécules  $H_2$ ) à  $60 \text{ keV/uma}$ .

Les valeurs de  $L$  ont été choisies en prenant en considération la taille du faisceau d'atomes d'hélium ( $R_{\text{max}}^2 = 40 (\text{A}^\circ)^2$ ) ainsi que la valeur expérimentale de la section efficace totale de dissociation en tenant en compte les incertitudes de mesure.

Compte tenu de la section efficace expérimentale, le paramètre  $L$  peut prendre des valeurs allant de 2 à 6 Å. Cependant, ces valeurs ne peuvent pas être acceptées toutes du fait que les forces entre dipôles permanents varient en  $\frac{1}{r^6}$ . Donc, lorsque  $L$  devient grand (longue portée), ces forces deviennent faibles ce qui mettrait en cause la stabilité de l'agrégat.

Sur ce, on peut en fait trouver les structures géométriques réelles des différents agrégats d'hydrogène par simulation en ajustant les valeurs des sections efficaces totales de dissociation sur celles trouvées expérimentalement.

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de simuler la collision d'un agrégat d'hydrogène  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 39$ ) avec un atome d'hélium à 60 keV/u puis on a affronté les résultats obtenus avec l'expérience de l'IPNL. Dans Cette simulation de type Monte Carlo, on a étudié quelques processus tels que la dissociation, l'ionisation et la capture électronique. Le modèle que nous avons utilisé peut être qualifié de géométrique dont la mesure où il ne fait pas intervenir l'Hamiltonien du système agrégat-atome en interaction, néanmoins, il décrit bien et de façon très simple cette collision et permet de calculer des grandeurs très importantes telles que les sections efficaces totales de dissociation, d'ionisation et celle de la capture électronique.

L'étude du phénomène de la dissociation a confirmé la dépendance de la section efficace totale avec la taille de l'agrégat (forte augmentation) et que la dissociation peut avoir lieu par d'autres voies que l'ionisation et la capture électronique. : Pour les agrégats  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 19$ ), la dissociation se fait par le biais de l'interaction avec l'atome d'hélium qui lors de sa traversée pénètre dans l'un des domaines décrivant les densités électroniques de l'un des constituants (interactions localisées). Pour les gros agrégats  $H_n^+$  ( $21 \leq n \leq 39$ ), outre ces interactions on constate que la dissociation peut se faire lors de cette interaction sans pénétration de l'hélium dans ces domaines; en effet, l'atome d'hélium étant neutre traverse l'agrégat sans interagir avec ses constituants mais crée certaines perturbations telles que la vibration ou la rotation des molécules de dihydrogène et dont les énergies sont respectivement de l'ordre de 0.53 eV et 0.0073 eV. Ces très faibles dépôts d'énergie se font pour de très grands paramètres d'impact et sont responsables du processus d'évaporation unimoléculaire.

La simulation nous a également permis de conclure que le phénomène le plus dominant, lors de la collision, est celui de l'ionisation qui représente plus de 77 % des phénomènes qui se produisent. Elle a confirmé aussi la forte dépendance de la section efficace totale d'ionisation avec la taille de l'agrégat.

La section efficace de capture d'un électron de la cible par l'agrégat ne dépend pas de la taille de l'agrégat. De plus, la simulation nous a permis de conclure que la capture électronique est du même ordre de grandeur que celle du cœur  $H_3^+$ . En outre, elle nous laisse penser que la capture électronique peut se faire par l'une des molécules  $H_2$  polarisées et qu'après un réarrangement au sein de l'agrégat cet électron passe au cœur  $H_3^+$  d'où un autre comportement collectif.

L'étude des sections efficaces partielles a montré certaines similarités des courbes de productions simple et double des ions  $H_2^+$  et des ions  $H_3^+$  de la simulation avec l'expérience. La comparaison de ces courbes met en évidence le phénomène de réactivité intramoléculaire au sein du même agrégat qui n'est pas pris en compte par la simulation.

La simulation a mis en évidence une certaine dépendance de la section efficace totale de dissociation en fonction des paramètres géométriques de l'agrégat. Elle a aussi appuyé les structures géométriques trouvées vu que ces paramètres ne peuvent dépasser certaines plages de valeurs. Elle nous a permis de proposer une autre manière de calculer ces structures.

D'une façon générale, la simulation peut être exploitée de la même sorte pour l'étude de la dissociation d'autres agrégats, notamment les agrégats biomoléculaires tels que les bases d'ADN ou de l'ARN. Dans le chapitre suivant, on va essayer de dévoiler les perspectives de cette simulation.

## Références bibliographiques

- [1] M. Farizon, H. Chermette et B. Farizon-Mazuy, *J. Chem. Phys.*, 96 1325 (1992).
- [2] B. Farizon, M. Farizon, H. Raza\_njanahary, H. Chermette, *Phys. Rev. B*, 60 3821 (1999).
- [3] I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.*, 78 3669 (1997).
- [4] M. Barbatti, G. Jalbert, M. A. C. Nascimento, *J. Chem. Phys.*, 113 4230 (2000).
- [5] S. Louc, Thèse de Doctorat, Lyon I (1997).
- [6] S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, N. Gonçalves, H. Luna, G. Jalbert, N. V. de Castro Faria, M. C. Bacchus-Montabonel, J. P. Buchet, M. Carré, *Phys. Rev. A*, 58 3802 (1998).
- [7] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, *Z. Phys. D*, 33 53 (1995).
- [8] M. Okumura, L. I. Yeh, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 88 79 (1988).
- [9] T. E. Sharp, *At. Data Tables*, 2 119 (1971).
- [10] L. J. Schaad, W.V. Hicks, *J. Chem. Phys.*, 61 1934 (1974).
- [11] M. Farizon, Thèse de Doctorat, Lyon I (1988).
- [12] M. Farizon, N. V. de Castro Faria, B. Farizon-Mazuy, M. J. Gaillard, *Phys. Rev. A* 45, (1992).
- [13] M. Farizon, N. V. de Castro Faria, B. Farizon-Mazuy, M. J. Gaillard, *Phys. Rev. A*, 55 335 (1997).
- [14] S. Eden, J. Tabet, K. Samraoui, S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, T. D. Märk, *Phys. Rev. A* 73, 023201 (2006).
- [15] F. Gobet, Thèse de doctorat, Lyon I (2001).
- [16] G. Jalbert, L. F. S. Coelho et N. V. Castro de Faria, *Phys. Rev. A* 46 3840 (1992).
- [17] G. W. McClure, *Phys. Rev.*, 134 1226 (1966).
- [18] A. Bouliou, M. Sarret et P. Frere, *C. R. Acad. Sc., Paris*, t.296 sér.II 1377 (1983).
- [11] M. Farizon, Thèse de Doctorat, Lyon I (1988).
- [19] E. P. Kanter, P. J. Cooney, D. Gemmel, K. O. Groeneveld, W. J. Pietsch, A. J. Ratkowsky, Z. Vager, B. J. Zabransky, *Phys. Rev. A*, 20 834 (1979).
- [20] C. E. Klots, *J. Chem. Phys.* 83 (11) 5854 (1985).
- [21] Y. Suzuki, T. Kaneko, M. Tomita et M. Sakisaka, *J. Phys. Soc. Jap.*, 55,3037 (1986).
- [22] D. R. Sweetman, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 256,416 (1960).
- [23] J. F. Williams et D.N.F. Dunbar, *Phys. Rev.*, 149,62 (1966).
- [24] G. W. McClure, *Phys. Rev.*, 130, 1852 (1963).
- [25] D. Nir, B. Rosner, A. Mann et D. Maor, *Phys. Rev. A*, 16, 1483 (1977).
- [26] K. H. Berkner, T. J. Morgan, R. V. Pyle et J. W. Stearns, *Phys. Rev. A*, 8,2870 (1973).
- [27] D. Nir, B. Rosner, A. Mann et J. Kantor, *Phys. Rev. A*, 18, 156 (1978).
- [28] G. Jalbert, L. F. S. Coelho et N. V. de Castro Faria, *Phys. Rev. A*, 47,4768 (1993).
- [29] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner, *Phys. Rev. Lett.*, 61 314 (1988).
- [30] S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, A. Chevallier, N. Chevallier, E. Gerlic, M. Stern, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, 139 141 (1994).
- [31] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, *Z. Phys. D*, 33 53 (1995).
- [32] W. K. Wu, B. A. Huber et K. Wiesemann, *At. Data and Nucl. Data Tables*, 40,58 (1988).
- [33] H. F. Busnengo et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29, 4193 (1996).
- [34] P. M. Stier et C. F. Barnett, *Phys. Rev.*, 103, 896 (1956).
- [35] S. Ouaskit, Thèse de doctorat, FSBM, Université Hassan II-Mohammadia (1994).
- [36] T. R. Hogness, E. G. Lunn, *Phys. Rev.* 26 44 (1925).
- [37] S. Ouaskit, Thèse de doctorat, Lyon I (1986).
- [38] J. R. Stine, J. T. Mucherman, *J. Chem. Phys.* 65 3975 (1976).
- [39] J. E. Pollard, L.K. Johnson, D. A. Lichtin et R.B. Cohen, *J. Chem. Phys.* 95 4877 (1991).
- [40] B. Farizon, M. Farizon, H. Razafinjanahary, H. Chermette, *Phys. Rev. B*, Vol. 60, N°6, (1999-II).

## Chapitre V

### Application aux agrégats d'intérêts biologiques

#### I. Interactions des particules chargées lourdes avec la matière biologique dans le domaine des vitesses de pic de Bragg

Jusqu'aujourd'hui, la compréhension du comportement de la matière biologique soumise à une irradiation reste encore un souci majeur pour la communauté scientifique, aussi bien pour les physiciens que pour les biologistes. Les rayonnements électromagnétique, électronique ou ionique induisent dans la matière des dépôts d'énergie parfois très importants et extrêmement localisés. En outre, l'interaction d'un rayonnement avec le milieu étant statistique par nature et par conséquent les prévisions thérapeutiques peuvent devenir très délicates. Dès lors, on comprend l'attente des cliniciens qui, désireux de léser les cellules malignes sans détruire les cellules saines situées en amont, cherchent à optimiser les dépôts d'énergie radio-induits. Que ce soit pour la thérapie ou prévention (mesure des risques encourus par le personnel travaillant dans les centrales nucléaires ou encore par les cosmonautes lors de voyages spatiaux), les conséquences biologiques d'une exposition à un rayonnement restent jusqu'à maintenant mal maîtrisées. Et bien que l'étape post-irradiation (dite étape physicochimique) ne dure que quelque  $10^{-12}$  seconde, elle n'en constitue pas moins le chaînon initiateur d'une longue séquence d'événements chimiques puis biologiques qui, en définitive, peut entraîner une modification du patrimoine génétique (on parle alors d'aberrations chromosomiques) ou encore la mort cellulaire (on parle d'inactivation cellulaire). Néanmoins, entre l'interaction proprement dite du rayonnement avec la cellule et l'apparition des effets biologiques, il se produit toute une suite d'événements que l'on peut répartir en 5 grandes étapes de durées inégales [1] :

- Pour  $t < 10^{-15}$  s : Cette première étape dite physique est très courte et correspond aux tous premiers instants de la post-irradiation.
- Pour  $10^{-15}$  s  $< t < 10^{-12}$  s : C'est l'étape physico-chimique pendant laquelle les différents produits de l'interaction atteignent la température du milieu : C'est le processus de thermalisation qui conduit à la formation de produits radicalaires tels que  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$  ainsi que d'électrons thermalisés puis hydratés  $e_{\text{aq}}^-$ .
- Pour  $10^{-12}$  s  $< t < 10^{-6}$  s : Dans cette étape, le milieu irradié se trouve dans une phase dite de chimie pure au cours de laquelle les différentes espèces créées diffusent et réagissent entre elles. A la microseconde qui suit l'interaction, la distribution des espèces présentes a ainsi atteint un état stationnaire au sein du milieu : Le système entre dans une étape biologique.
- Celle-ci commence par une phase qualifiée de biochimique pendant laquelle les espèces radicalaires produites altèrent chimiquement les biomolécules présentes dans le milieu environnant et entraînent leur dégradation.
- Enfin l'étape biologique : Les dégâts produits tout au long de cette longue chaîne d'événements sont pris en charge par le système de réparation interne à la cellule. Cette réparation (plus ou moins fidèle) peut durer plusieurs heures et se traduit en définitive par l'apparition ou non de lésions moléculaires graves.

Selon leurs effets sur la matière biologique, les rayonnements sont classés en deux catégories : Les rayonnements ionisants (ceux dont l'énergie est suffisante pour arracher un électron

à la structure moléculaire biologique) et les rayonnements non-ionisants (ceux dont l'énergie est insuffisante). L'énergie d'ionisation des principaux constituants de la matière biologique étant de l'ordre de 13.6 eV (H : 13.54 eV, N : 14.24 eV, C : 11.24 eV et O : 13.57 eV), il est apparu judicieux de prendre cette valeur comme valeur seuil. Donc, on dénomme radiation non-ionisante toute radiation d'énergie inférieure à 13.6 eV. Ceci regroupe toutes les radiations électromagnétiques d'énergie inférieure à 13.6 eV (les ondes radioélectriques, la lumière ultraviolette, visible et infrarouge) et toute particule matérielle de très faible énergie. Il en résulte que cette classification oppose d'une part les rayonnements électromagnétiques UV, visibles et infrarouges, d'autre part les rayonnements électromagnétiques (X et  $\gamma$ ) et les rayonnements particuliers qui constituent l'ensemble des rayonnements ionisants.

A leur tour, les rayonnements ionisants sont classés en deux catégories : Les rayonnements directement ionisants et les rayonnements indirectement ionisants.

**Les rayonnements directement ionisants :** Ils sont constitués de particules chargées qui délivrent directement à la matière leur énergie par le jeu des forces coulombiennes s'exerçant entre elles et les atomes du milieu. Les transferts d'énergie dépendent des masses des particules en mouvement et il y a lieu de distinguer entre particules chargées lourdes (protons deutérons, alphas, ions lourds) et particules chargées légères (électrons et positons).

**Les rayonnements indirectement ionisants :** Ils sont électriquement neutres et sont susceptibles de transférer une importante fraction ou la totalité de leur énergie en une seule interaction à des particules chargées et ce sont ces particules secondaires qui ionisent le milieu. Les rayonnements électromagnétiques (X et  $\gamma$ ) et les neutrons entrent dans cette catégorie mais leurs modes d'interaction sont différents.

Les rayonnements ionisants rencontrés, en médecine et en biologie, sont principalement constitués soit par des particules matérielles chargées (électrons, protons, deutons, ...) ou neutres (neutrons), soit par des photons (essentiellement les rayons X et  $\gamma$ ). Ces rayonnements ionisants ont en commun la propriété de provoquer des ionisations dans les milieux matériels où ils pénètrent, c'est-à-dire l'éjection d'un ou plusieurs électrons de l'édifice atomique ou moléculaire rencontré. Les ionisations sont à l'origine des effets utilisés pour la détection des rayonnements (compteurs de particules, dosimètres, ...), et sont à l'origine des effets biologiques constatés sur les milieux vivants. En effet, l'interaction entre un rayonnement et la matière se traduit par un transfert d'énergie, ce dernier représentant la première étape de l'action biologique des rayonnements [2]. De plus, une interaction est nécessaire pour détecter un rayonnement d'où l'importance de cette notion en imagerie diagnostique.

Les rayonnements ionisants sont l'objet d'une certaine médiatisation liée probablement à une réelle ambivalence : Fascinants par leur potentiel, inquiétants par le risque qu'ils peuvent représenter pour l'environnement et la santé. Ils sont l'objet de nombreuses applications (thérapies, méthodes d'imagerie, méthodes d'analyses). Ainsi à côté des enjeux technologiques, l'évaluation des risques ouvre aussi des champs d'investigation. En amont de l'utilisation des rayonnements ionisants et de l'évaluation des risques, l'action des rayonnements ionisants dans les systèmes moléculaires est l'objet d'un champ de recherche très ouvert tant sur le plan fondamental que sur le plan de l'innovation technologique.

La description à l'échelle moléculaire des mécanismes cellulaires et le développement des techniques d'analyse moléculaire renouvellent les questions posées par l'action des rayonnements dans les cellules. Plusieurs échelles de temps doivent être considérées : Les lésions (fraction de seconde), les réponses précoces et les processus de réparations (d'une minute à quelques jours) et

les réponses tardives (années, générations). Nous nous intéressons plus spécifiquement aux premières étapes. Elles sont dominées par deux approches : L'une, plutôt produite par la physique, consiste à apporter des informations détaillées sur la quantité d'énergie déposée et la pénétration des particules. L'autre, approche plus chimique, consiste à étudier les réactions chimiques induites par l'action des rayonnements sur les molécules mises en solutions.

Le développement des techniques et les avancées de la physique des agrégats permettent aujourd'hui d'étudier en laboratoire des molécules biologiques en phase gazeuse mais aussi des molécules déposées sur un agrégat de molécules d'eau. Cette situation modèle, intermédiaire entre la molécule isolée et la molécule en phase liquide, permet d'étudier d'une manière nouvelle les interactions entre biomolécules sous irradiation.

Dans le cadre du P.I.C.S (Projet International de Convention Scientifique), le projet de la convention CNRST-Maroc/CNRS-France est ciblé sur l'action des protons sur des agrégats de biomolécules. L'idée est d'observer les réactions chimiques dans l'agrégat suite à l'impact d'un proton. Les protons sont accélérés dans le domaine de vitesses de pic de Bragg (domaine de vitesse où l'ionisation est maximale). Le dispositif permettra d'irradier des agrégats mixtes d'eau et molécules biologiques. L'impact d'un proton va provoquer un dépôt d'énergie qui provoque la libération d'électrons et des réactions à l'intérieur de l'agrégat avant la fragmentation du système [3]. Les fragments conservent la trace de ces réactions qui interviennent suite à l'irradiation. Il sera possible de détecter ces fragments. On pourra étudier différents types d'impact : Impact sur l'eau et en observer les conséquences sur la molécule biologique ou bien étudier un impact sur la molécule biologique qui peut alors interagir avec les molécules d'eau voisines.

Ainsi, l'objectif scientifique est l'étude des mécanismes qui résultent de l'ionisation dans un système biomoléculaire : Fragmentation, capture dissociative, réactivité. Le dispositif est conçu pour la mesure de sections efficaces absolues, la caractérisation des gerbes d'ionisation, l'étude de l'émission d'électrons, de la production de radicaux libres et de fragments chargés.

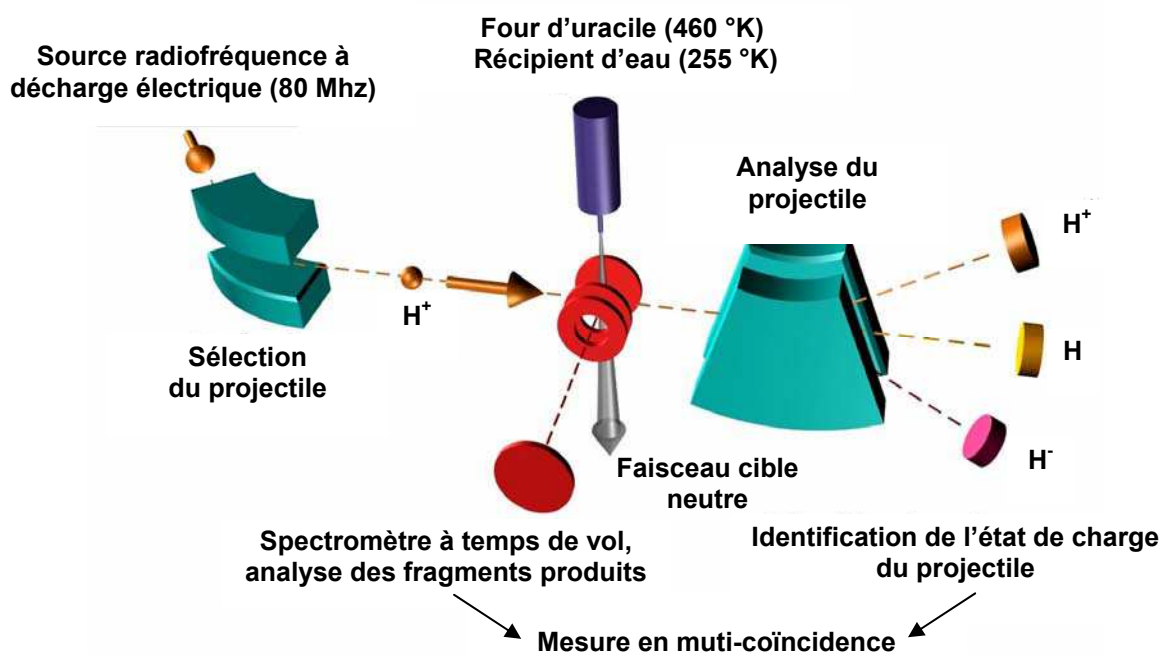


Figure V-1 : Dispositif expérimental permettant la mesure en coïncidence.



Les premières expériences réalisées dans le cadre de ce programme ont été axées sur l'étude des molécules isolées et notamment les molécules d'eau. On a étudié la collision entre la molécule d'eau et un proton de grande vitesse. L'utilisation d'un spectromètre de masse (mesure de temps de vol) associé à un multi-détecteur a permis de détecter les ions produits dans la collision ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}^+$  ainsi que des ions négatifs) en coïncidence avec le projectile analysé en charge ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}$  et  $\text{H}^-$ ) (Figure V-1).

On a ainsi séparé l'ionisation directe de l'ionisation par capture électronique et mesuré les sections efficaces totales et partielles correspondant aux différents canaux de fragmentation dans la gamme 20-150 keV. Des résultats ont été obtenus sur l'impact de protons et d'électrons sur l'uracile (base de l'ARN) qu'on citera par la suite.

## II. Impact des protons sur les molécules biologiques (eau, uracile)

### II.1. Impact des protons sur la molécule d'eau à une vitesse comprise entre 20 et 150 keV

Les premiers résultats de l'impact des protons (20-150 keV) sur les molécules biologiques (eau, uracile) ont été étudiés par B. Coupier et al. [4]. Les ions du spectre de masse correspondant ont été détectés événement par événement en coïncidence avec l'état de charge final du projectile.

La figure V-2 présente le spectre de masse de l'ionisation de la molécule d'eau. Dans ce spectre, on a séparé la contribution de l'ionisation directe (Figure V-2 a) où le proton ne change pas d'état de charge de celle par capture électronique où le proton capture un électron et devient un atome d'hydrogène. Les ions issus de l'ionisation par capture électronique présentent une contribution relative plus importante que ceux issus du processus d'ionisation directe.

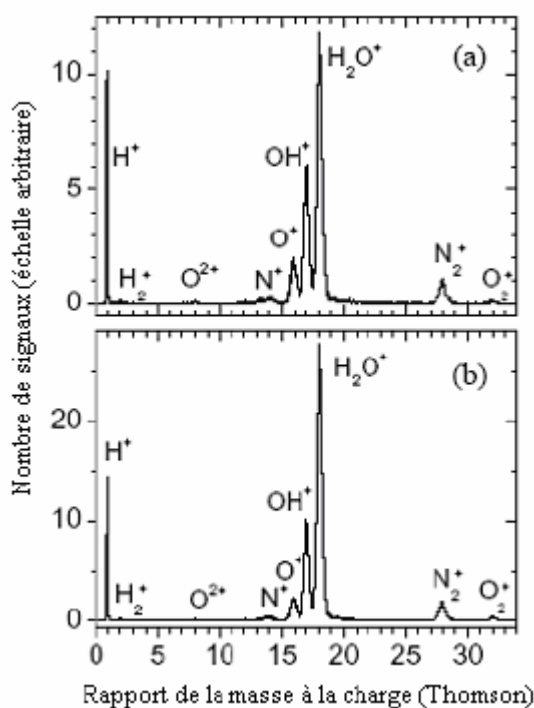
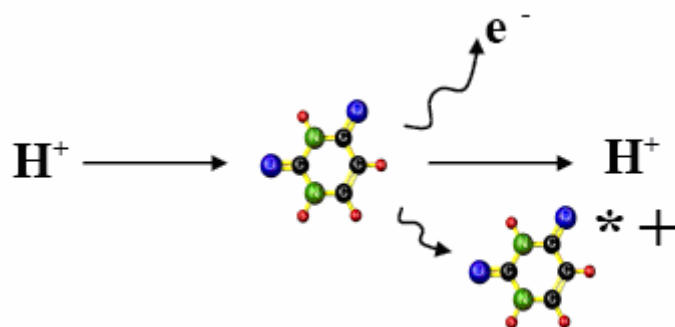


Figure V-2 : Spectres de masse issus de la collision de la molécule d'eau par impact de protons d'énergie entre 20 et 150 keV. (a) Les événements de la capture électronique. (b) Les événements de l'ionisation directe [4].

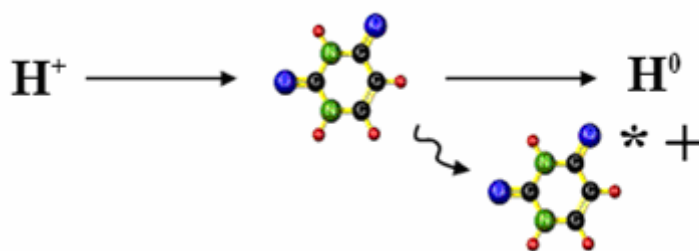
## II.2. Impact des protons sur l'uracile (base de l'ARN) à une énergie comprise entre 20 et 150 keV

A partir de l'analyse des données, on peut caractériser les processus qui interviennent dans l'ionisation des molécules de la cible par impact de protons. A chaque processus on peut associer un état de charge du projectile différent en fin de réaction. Le dispositif de détection permet donc d'identifier la réaction ionisante mise en jeu. Le spectre de masse présenté pour toutes les bases étudiées correspond à la détection d'un seul ion en coïncidence avec le projectile en fin de parcours. Des événements présentant deux ions ou plus en coïncidence avec un projectile sont observés. Pour l'énergie 80 keV, la coïncidence de deux ions détectés dans le dispositif de temps de vol avec un seul projectile représente typiquement quelques % du total des événements. Ces événements ne sont pas présentés dans le spectre. Les événements de double ionisation conduisant à la formation d'un ion doublement chargé sont présents dans les spectres, ils sont cependant en nombre négligeable. Le dispositif permet également d'observer les événements de double capture électronique. Cette dernière étant très rare, moins de 0.2 % de tous les événements à 80 keV, la double capture électronique n'est pas présentée dans les spectres. On présente ici les événements de simple ionisation de la cible.

Pour la simple ionisation directe de la cible, l'état de charge du projectile est inchangé comme l'indique l'équation de réaction ci-dessous. L'ionisation directe est associée à la détection d'un proton :



Pour la simple ionisation par capture électronique, il y a changement de charge pour le projectile, on détecte un atome d'hydrogène neutre :



Dans les deux cas, les molécules cibles irradiées (uracile par exemple) sont excitées et ionisées puis fragmentent avec la formation de fragments chargés et de fragments neutres.

Dans la figure V-3, on compare les spectres obtenus par impact de protons sur l'uracile (cumul des spectres obtenus dans le domaine d'énergie 20-150 keV [4]), les spectres obtenus par impact d'électrons à 200 eV [4] et ceux obtenus par impact d'ions  $C^{5+}$  [5]. Sur cette figure, on observe que suivant le type de rayonnement ionisant utilisé que ce soient électrons, protons, ou ions lourds

multichargés, les régions en masse des fragments sont semblablement identiques mais l'intensité relative des différents canaux de fragmentation est différente.

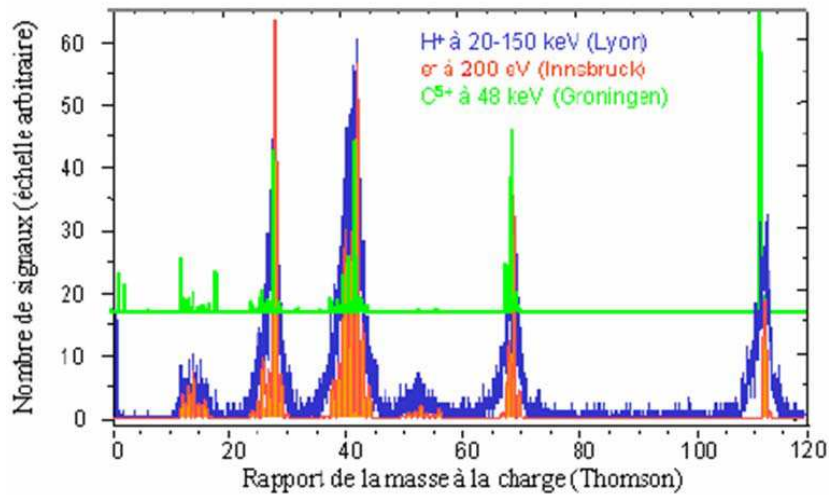


Figure V-3: Fragments produits par la collision de protons (bleu) [4], d'électrons (orangé) [4] et de  $C^{5+}$  (vert) [5] sur l'uracile en fonction de leur rapport masse sur charge. La courbe verte a été décalée pour plus de lisibilité. Ces courbes permettent une comparaison relative.

On remarque, par exemple, que le fragment ayant un rapport masse sur charge de 41 uma est majoritaire pour l'impact de protons alors que pour l'impact d'électrons, c'est celui ayant  $\frac{m}{q} = 27$  uma qui prédomine et dans le cas de l'impact de  $C^{5+}$ , c'est le pic parent (112 uma) qui est majoritaire.

Comme nous l'avons déjà constaté lors de l'étude de l'interaction des agrégats d'hydrogène par impact d'atomes d'hélium, lors de la collision et selon le paramètre d'impact l'énergie transférée peut conduire à des processus allant de la simple excitation rotationnelle ou vibrationnelle jusqu'à l'ionisation. Lors de son parcours dans la matière ces transferts d'énergie contribuent directement à la perte d'énergie de la particule incidente (pouvoir d'arrêt du milieu).

### III. Processus de perte d'énergie dans la matière biologique : Pic de Bragg

Outre le pouvoir d'arrêt, il y a d'autres grandeurs caractérisant le ralentissement des particules chargées dans la matière notamment le parcours et l'ionisation spécifique.

#### III.1. Parcours

Les particules chargées lourdes ont, dans la matière, une trajectoire pratiquement rectiligne. On appelle parcours  $R$  la longueur de cette trajectoire. La relation entre le parcours et le pouvoir d'arrêt est donnée par :

$$\int_{E_{ion}}^0 dx = \int_{E_{ion}}^0 \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} = \int_{E_{ion}}^0 \frac{dE}{TEL} \quad (V-5)$$

Expérimentalement, on trace la courbe de transmission d'un faisceau parallèle de particules monoénergétiques en fonction de l'épaisseur  $x$  de l'écran absorbeur. On détecte un nombre de particules pratiquement constant jusqu'à ce que l'épaisseur de l'écran atteigne une valeur suffisante pour les arrêter complètement. Néanmoins, on constate que les particules ne sont pas toutes arrêtées par une même épaisseur d'écran : Il y a une certaine dispersion des parcours due au processus aléatoire du ralentissement. Cette fluctuation est couramment appelée Straggling. On définit le parcours moyen comme étant l'épaisseur de l'absorbeur qui diminue de moitié le nombre de particules incidentes.

La figure ci-après montre les parcours de quelques particules chargées lourdes et légères en fonction de l'énergie de ces particules.

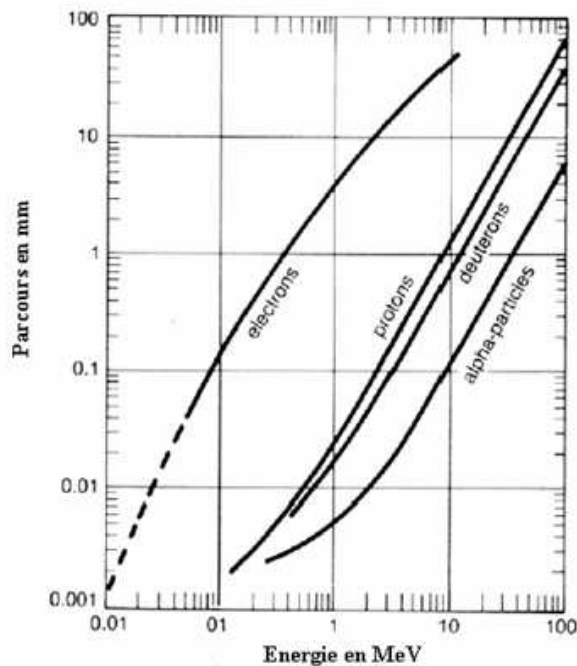


Figure V-4: Parcours de particules chargées dans un plastique scintillant [6].

Le tableau suivant donne l'énergie cinétique nécessaire pour parcourir 5 cm dans l'eau pour différentes particules chargées.

Particules	$p^+$	$d^+$	$He^{2+}$	$C^{6+}$	$Ne^{10+}$
Energie cinétique (MeV)	79	108	297	1752	3420

Tableau V-1 : Energie cinétique nécessaire des particules chargées pour parcourir 5 cm dans l'eau.

On constate que, plus la particule est lourde et chargée plus elle a un parcours petit pour une énergie donnée.

### III.2. Ionisation spécifique - Courbe de Bragg

Une autre grandeur extrêmement importante au regard du biologiste est la courbe de Bragg qui représente l'ionisation spécifique moyenne, c'est-à-dire le nombre de paires d'ions créées par une particule d'énergie  $E_{\text{ion}}$  jusqu'à son arrêt complet dans la matière (grandeur directement proportionnelle au dépôt d'énergie) en fonction de la distance à la source. Elle est caractérisée par l'existence d'un maximum très prononcé précédant une chute brutale montrant ainsi que le dépôt d'énergie est très localisé (Figure V-5). Cette caractéristique peut être mise à profit lors d'irradiations de tumeurs extrêmement localisées et peu profondes comme les tumeurs de l'œil par exemple, et ce afin de détruire avec efficacité les cellules tumorales sans pour cela léser les cellules saines situées en amont du parcours de la particule ionisante.

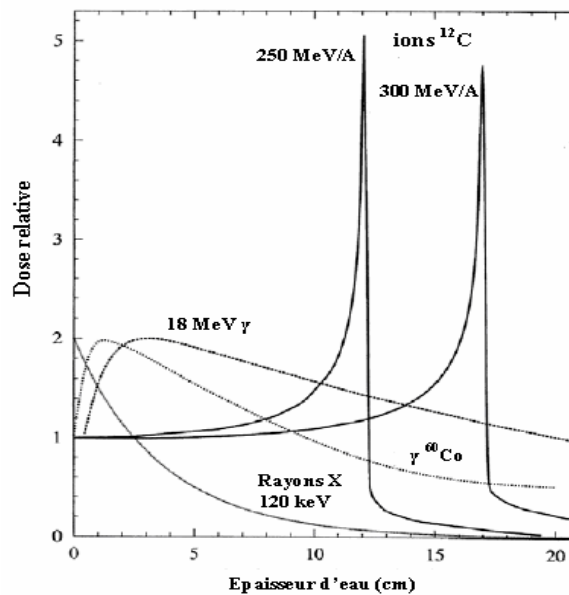


Figure V-5: Courbes de Bragg pour des ions  $^{12}\text{C}$  comparées aux dépôts d'énergie pour des rayonnements X et  $\gamma$  [6].

Parmi les hadrons, les ions carbone ont l'avantage d'avoir un transfert d'énergie linéique (TEL) dans la matière nettement supérieur à celui des protons. Ils créent ainsi des radiolésions cellulaires plus difficilement réparables (coupures double brins de l'ADN) que les radiations de faible TEL (coupures simple brin de l'ADN). Ces propriétés radiobiologiques leur confèrent une meilleure efficacité biologique relative (EBR  $\sim 3$  par rapport aux protons ou aux photons du  $^{60}\text{Co}$  pris comme référence) qui augmente encore le rapport de dose efficace déposée entre la région du plateau et le pic de Bragg étalé défini ci-après (Figure V-6). Toutes ces propriétés rendent ces rayonnements plus efficaces pour stériliser les tumeurs radiorésistantes.

Le pic de Bragg étant très étroit en profondeur, il est nécessaire de produire un étalement de celui-ci pour traiter une tumeur de grande dimension dans tout son volume. Le pic de Bragg étalé est obtenu en superposant plusieurs pics de Bragg simples par variation pas à pas de l'énergie du faisceau.

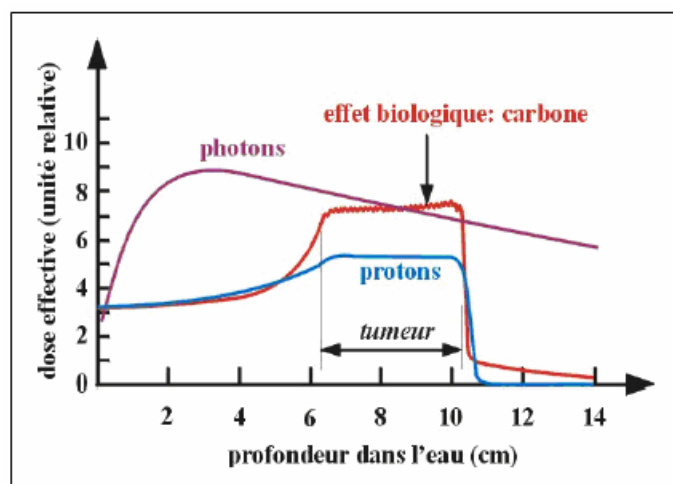


Figure V-6: Pour traiter en profondeur les tumeurs de grand volume, il est nécessaire de superposer des pics de Bragg de différentes énergies et de moduler leur intensité pour avoir une répartition homogène du dépôt de dose. On remarque que pour une même dose déposée en amont de la tumeur, l'effet biologique est plus important pour les ions carbone que pour les protons [7].

## IV. Agrégats d'intérêts biologiques

### IV.1. But et motivations

Les travaux expérimentaux de fragmentation des agrégats d'hydrogène réalisés ces dernières années à l'IPNL ont suscité plusieurs expériences nouvelles en France comme à l'étranger. L'orientation développée actuellement à Lyon est liée à un aspect original de la dynamique dans des systèmes moléculaires : L'impact de particules à des vitesses de l'ordre de la vitesse de Bohr permet une grande variété de dépôts d'énergie sur des temps très courts devant le temps caractéristique du mouvement des noyaux dans les systèmes moléculaires. Or, c'est typiquement ce domaine de vitesse qui intervient dans les techniques de thérapie par faisceaux d'ions où il est montré que la réparabilité de l'ADN est fortement altérée par des impacts d'ions rapides. Dans cette direction, on a développé l'étude de l'impact de protons sur des agrégats mixtes de molécules d'intérêt biologique et de molécules d'eau. En étudiant la molécule biologique entourée de molécules d'eau, on se rapproche des conditions réelles de l'interaction telle qu'elle se produit *in vivo*. L'enjeu principal étant d'apporter des informations nouvelles non seulement sur la molécule isolée mais aussi lorsque celle-ci est liée faiblement à d'autres molécules; molécules de solvant ou d'autres molécules biologiques. Il est alors possible d'obtenir des informations sur les réactions avec les molécules voisines et l'influence de celles-ci sur les produits de réaction résultant de l'ionisation ou de l'attachement d'un électron.

En effet, il est aujourd'hui possible non seulement d'isoler en phase vapeur des molécules d'uracile, de thymine ou d'adénine par exemple (bases de l'ADN ou de l'ARN) mais aussi de produire et de caractériser en laboratoire des agrégats de ces molécules. L'effet des rayonnements ionisants présente deux aspects : L'ionisation directe qui provoque la fragmentation des molécules et un effet indirect lié à l'action des électrons qui, libérés par l'ionisation, vont eux-mêmes interagir avec les molécules voisines de l'impact.

Par ailleurs l'obtention de données expérimentales sur la dynamique des molécules d'intérêt biologique au sein d'un agrégat ouvre des perspectives nouvelles pour le développement des modèles de simulation concernant les interactions des ions rapides dans les milieux biologiques. Les résultats escomptés peuvent constituer une source d'informations originales et variées sur les

mécanismes liés aux effets des rayonnements ionisants. Un des objectifs principaux est de contribuer à clarifier et à quantifier la distinction classique entre effets directs (fragmentation liée à l'ionisation directe par le rayonnement) et effets indirects (action des électrons qui vont eux-mêmes interagir avec les molécules environnantes une fois libérés par ionisation).

## IV.2. Dispositif expérimental

Le système expérimental développé par le groupe IPM-IPNL permet d'isoler en phase vapeur des molécules d'uracile, de thymine ou d'adénine (bases de l'ADN ou de l'ARN) par exemple mais aussi de produire et de caractériser en laboratoire des agrégats de molécules biologiques. Ainsi, c'est à l'échelle moléculaire qu'on travaille. Mais, pas seulement sur une molécule isolée : On étudiera les conséquences de l'impact d'un ion sur une molécule entourée d'un nombre donné de molécules d'eau.

Le dispositif de production d'agrégats biologiques est actuellement achevé en parallèle avec l'accélérateur des protons. Ce qui permettra de réaliser des collisions protons (30 à 150 keV) - agrégats (10 à 30 keV).

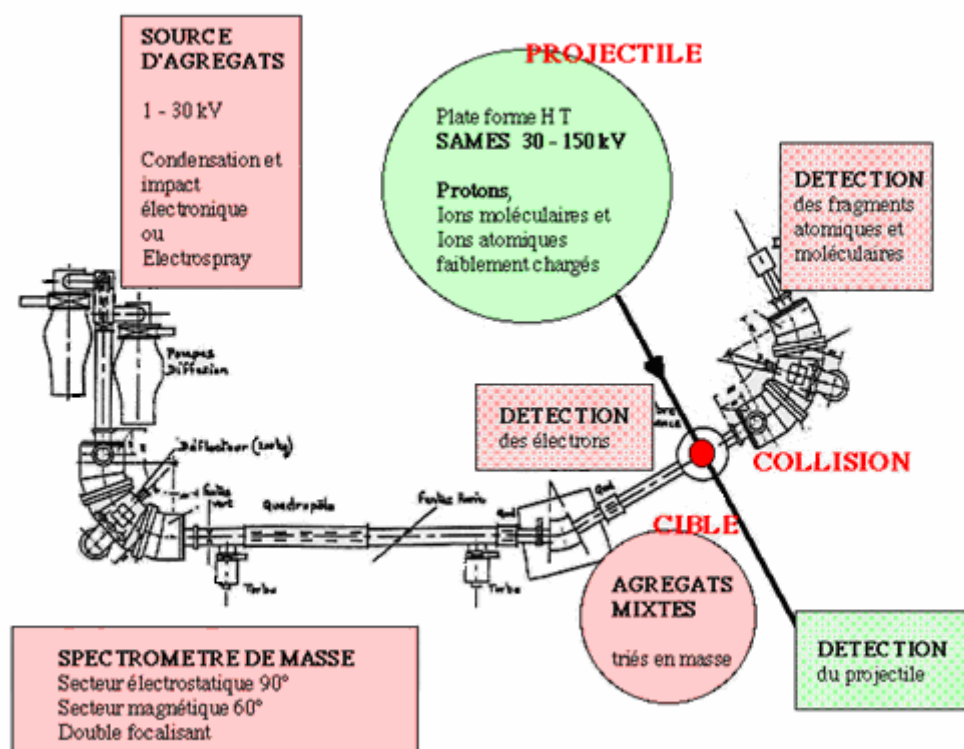


Figure V-7: Synoptique du dispositif expérimental permettant la collision agrégats biologiques-protons dans le domaine des vitesses de pic de Bragg.

## IV.3. Source d'agrégats mixtes

La source est basée sur le principe d'une condensation sous vide d'un gaz inerte dans lequel ont été vaporisées les molécules d'intérêt biologique (une base de l'ADN par exemple) et de l'eau. La présence d'électrons rapides lors de la détente permet la formation d'agrégats chargés.

#### IV.4. Sélection en taille des agrégats

Cette sélection est réalisée par spectrométrie de masse. La source est placée sur une plateforme isolée dont le potentiel sera fixé entre 5 keV et 30 keV (positif ou négatif). Une lentille de Einzel focalise le faisceau d'agrégats à l'entrée d'un spectromètre de masse à double focalisation. Le spectromètre de masse permettra d'atteindre la résolution nécessaire avec des faisceaux de forte intensité. Le spectromètre de masse sera automatisé sous LabVIEW.

#### IV.5. Système de détection des produits de l'interaction

Le premier enjeu est la mise en évidence des différents canaux de fragmentation et l'influence du nombre de molécules d'eau entourant la base de l'ADN. L'identification des différents fragments est réalisée par un système composé de réflecteurs électrostatiques. On dispose de plusieurs déflecteurs électrostatiques hémisphériques de grande ouverture, de qualités mécaniques exceptionnelles et placés dans des enceintes ultravides. Ces éléments, disposés judicieusement, permettent des mesures sur les énergies de répulsion des fragments avec une résolution théorique de  $10^{-6}$ .

Sous un autre angle, la détection des électrons émis lors de la collision est à l'étude avec une première étape de détermination de la multiplicité des électrons émis suivant les canaux de fragmentation observés.

### V. Simulation et perspective

La structure des agrégats moléculaires d'hydrogène est une nucléation de molécules  $H_2$  autour d'un cœur  $H_3^+$ . La nature des constituants élémentaires de ces agrégats en fait des systèmes moléculaire et électronique parmi les plus simples. Quant aux agrégats biologiques telle que l'uracile-eau  $[(U_m^+)(H_2O)_n]$  [8] qui sont des agrégats hétérogènes, ils peuvent être caractérisés par une nucléation des molécules d'eau autour d'un cœur formé d'une molécule biologique. La figure V-8 montre un cœur uracile ( $C_4H_4N_2O_2$ ) entouré de molécules d'eau.

La structure électronique des agrégats biologiques est plus compliquée comparée à celle des agrégats d'hydrogène et la modélisation de la densité électronique ne peut pas se déduire des courbes d'isodensité par des ellipsoïdes ou de simples sphéroïdes. Il serait donc nécessaire d'introduire ces densités en se basant sur les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires. En effet, les premières expériences sur la fragmentation de ces agrégats biologiques par impact de protons et les mesures des sections efficaces donneront une première approche à cette modélisation pour pouvoir envisager une simulation de cette collision.

Dans ce cas aussi, la même approche réalisée dans le cas de la fragmentation des agrégats d'hydrogène peut être étendue à ces agrégats biologiques. Le principe de simulation serait de considérer la collision dans le centre de masse agrégat-proton qui est pratiquement confondu avec celui de l'agrégat. La vitesse relative de collision est une composition entre les deux vitesses incidentes et du proton et de l'agrégat.



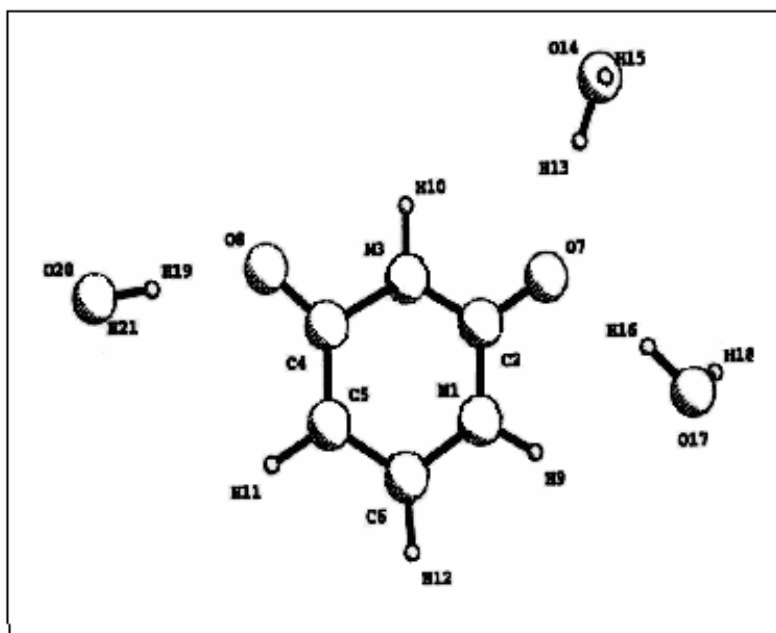


Figure V-8 : Anions stables des agrégats uracile-eau, Adamowics et al. [8].

La simulation nécessite la connaissance des structures des agrégats à partir des données bibliographiques en plus de celles qui sont actuellement en cours d'étude au sein du groupe IPM-IPNL. Les sections efficaces relatives à la dissociation de la molécule d'eau et de la molécule d'uracile vont servir de base de validation de la simulation de la même manière que les sections efficaces de la molécule  $H_2$  et de l'ion  $H_3^+$  dans le cas des agrégats  $H_n^+$ . Les sections efficaces de dissociation ou d'ionisation ou multi-ionisation de l'agrégat peuvent ainsi être déterminées par simulation de la collision en tenant compte de toutes les orientations relatives de l'agrégat qui seront tirées au hasard en considérant un seul agrégat entrant en impact avec un faisceau de protons dont la dimension devrait tenir compte de la dimension de l'agrégat et dont les particules sont tirées également au hasard.

Nous avons effectivement commencé la simulation avec la molécule d'uracile. Nous montrons un premier essai dans ce qui suit.

#### a. Structure géométrique de la molécule d'uracile

Un calcul expérimental de la géométrie de la molécule d'uracile a été effectué par M. C. Bacchus-Montabonel. Les positions des noyaux des atomes formant cette molécule sont déterminées par rapport au centre de masse de cet agrégat. Nous avons ensuite tracé (après vérification) ces positions (figure V-9) qui seront prises comme positions de départ de l'agrégat d'uracile et avec lesquelles on pourra faire une modélisation de la cible d'uracile.

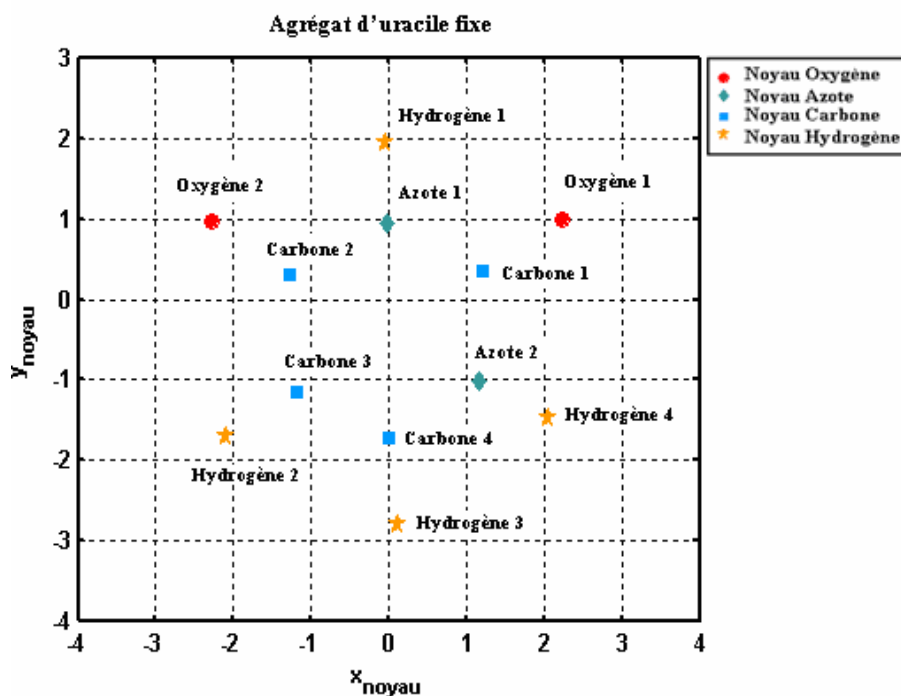


Figure V-9 : Positions des noyaux des atomes formant la molécule d'uracile par rapport à son centre de masse, calculées par M. C. Bacchus-Montabonel.

**b. Modélisation de la cible d'uracile**

Dans une cible formée des bases d'uracile, on trouve différentes orientations de cette molécule d'uracile. Les trois angles d'Euler permettent d'orienter cette molécule d'une bonne manière. Après tirage aléatoire de ces trois angles, on obtient une multitude d'orientations qu'on peut assimiler à une cible d'uracile.

**b.1. Test du mouvement de précession**

Le premier test est effectué sur le mouvement de précession illustré par la figure V-10. Dans cette dernière, on constate que ce mouvement se fait d'une bonne manière en respectant le sens de rotation.

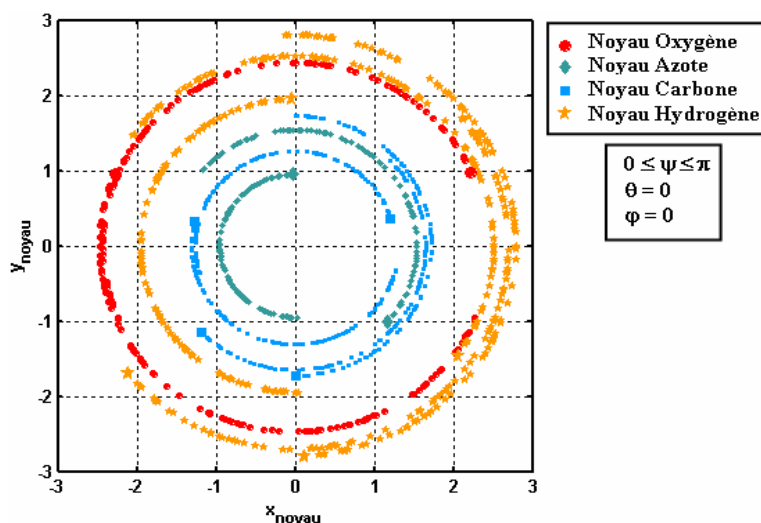


Figure V-10 : Rotation selon le demi-tour de précession.

On voit bien que tous les noyaux font des demi-cercles. Cette molécule est plane, on s'attend donc à ce que le mouvement soit plan.

La figure V-11 traduit le tour complet de la précession des noyaux des atomes de l'uracile.

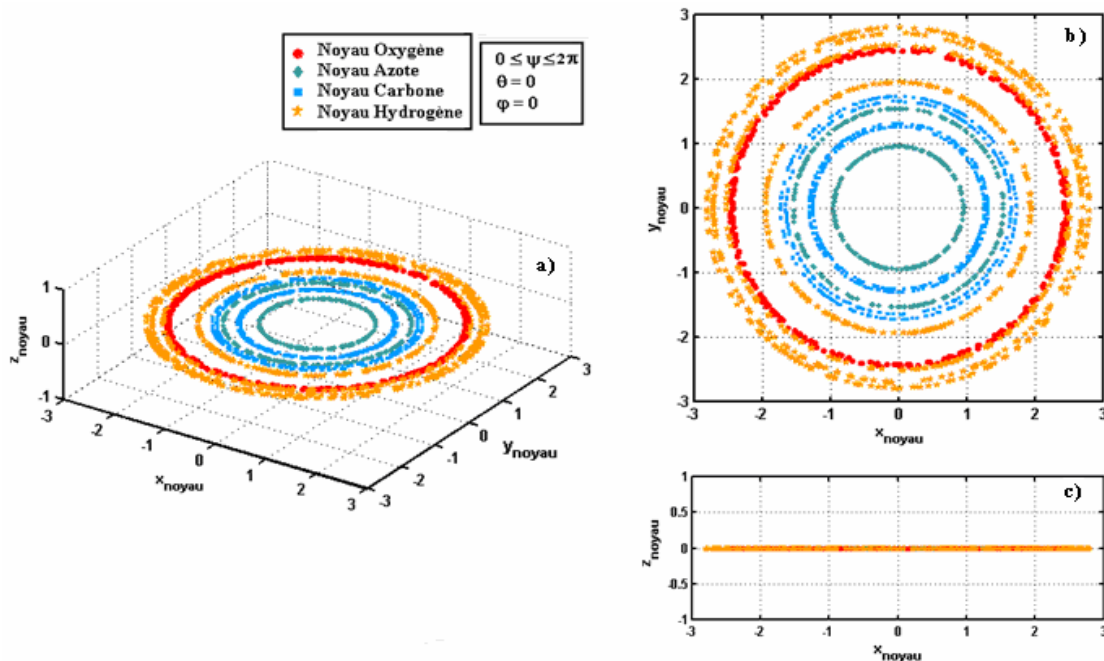


Figure V-11 : Mouvement de précession des noyaux des atomes formant l'uracile (tour complet). a) Mouvement des noyaux à trois dimensions, b) Projection dans le plan oxy, c) Projection dans le plan oxz.

On remarque que les parcours des noyaux d'uracile sont tous des cercles. La projection dans le plan oxy donne des cercles. Celle dans le plan oxz donne des segments qui sont cachés par le plus long celui de l'atome d'hydrogène (Hydrogène 4). Ceci affirme que le mouvement de précession se fait d'une manière juste et correcte.

## b.2. Test du mouvement de la nutation

La figure V-12 a) montre que les trajectoires des noyaux formant l'uracile sont toutes des demi-cercles. La projection dans le plan confirme la circularité des mouvements de ces noyaux et les deux projections des figures V-12 c) et V-12 d) sont respectivement des segments et des demi-segments. Ceci prouve la très bonne rotation de la nutation.

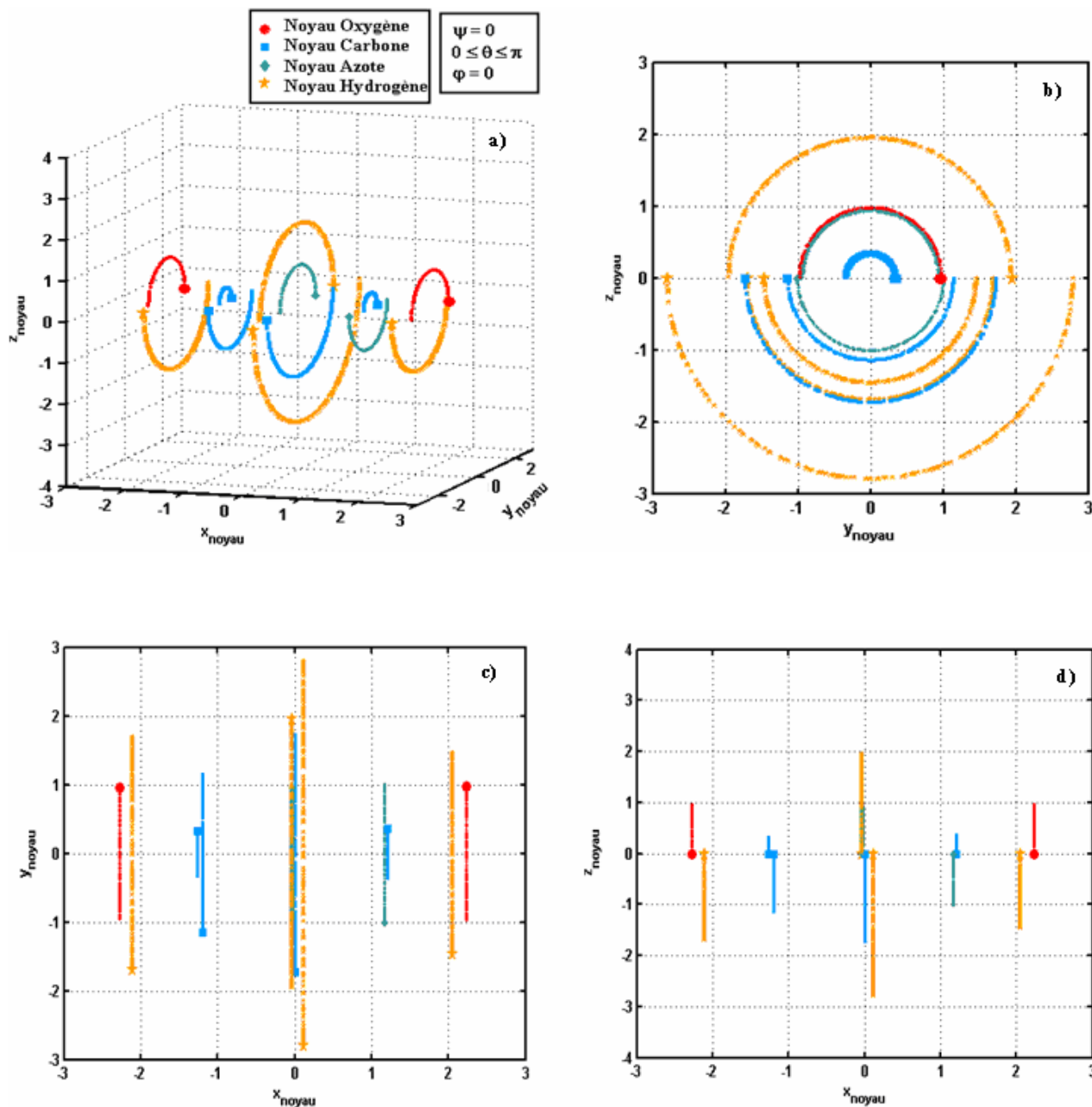


Figure V-12 : Mouvement de nutation des noyaux des atomes formant l'uracile. a) Mouvement des noyaux à trois dimensions, b) Projection dans le plan oyz, c) Projection dans le plan oxy, d) Projection dans le plan oxz

### b.3. Test du mouvement de la rotation propre

Dans la figure V-13 a), on voit des cercles inclinés tous d'un angle de  $\pi/4$  (nutation) qui lorsqu'ils sont projetés dans le plan oxy deviennent des ellipses et des segments quand ils sont projetés dans le plan oxz. Ceci confirme indiscutablement le bon mouvement de la rotation propre.

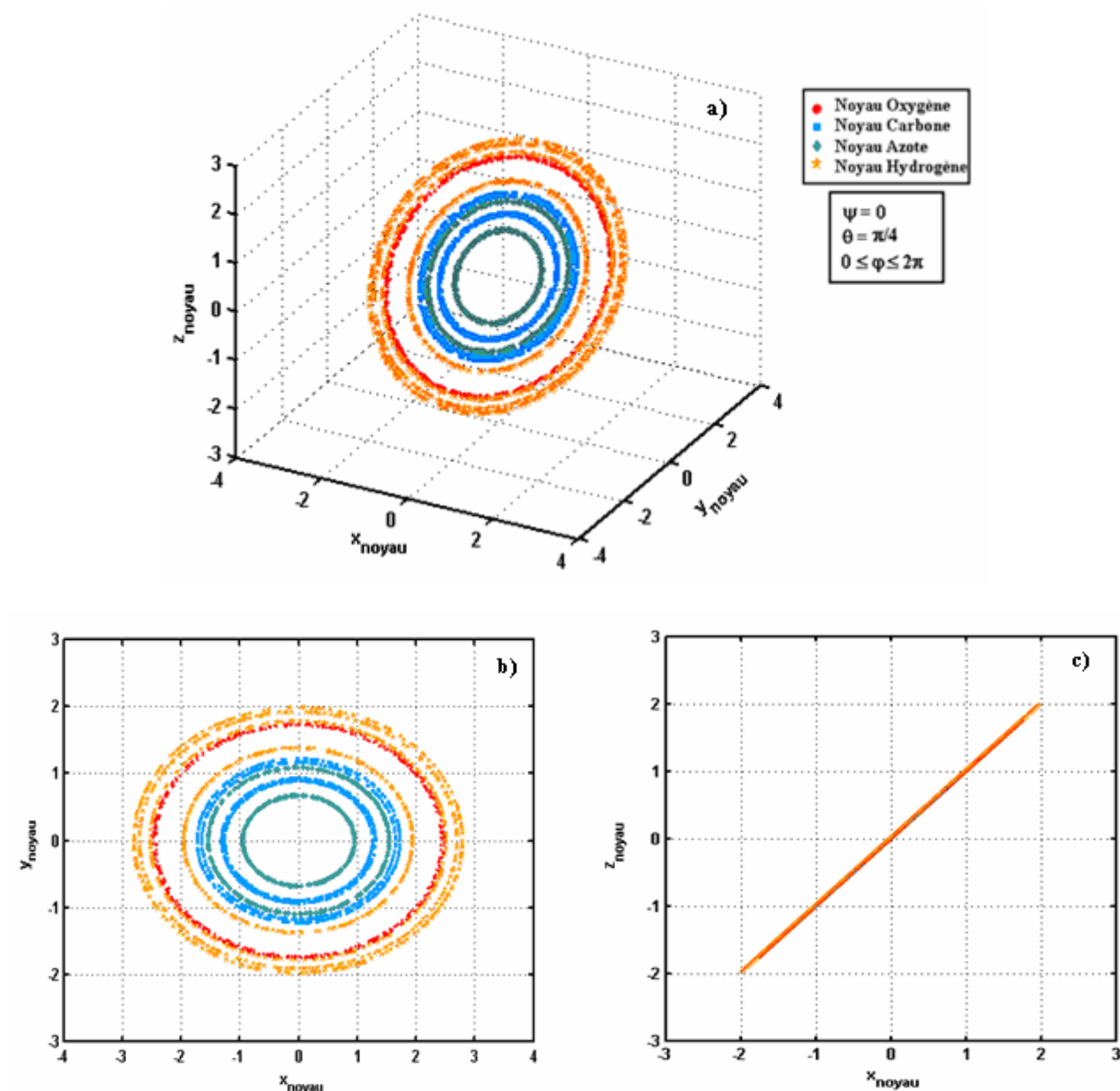


Figure V-13 : Mouvement de rotation propre des noyaux des atomes formant l'uracile. a) Mouvement des noyaux à trois dimensions, b) Projection dans le plan oxy, c) Projection dans le plan oxz.

En conclusion, on peut dire d'après les tests que nous avons pu tenir en compte toutes les orientations possibles de l'agrégat d'uracile et en conséquence réaliser la modélisation d'une telle cible biomoléculaire qui servira par la suite à la réalisation de la simulation Monte Carlo.

### c. Simulation de la collision d'un faisceau de protons sur une molécule d'uracile à 100 keV/u (Etude de la capture électronique) : Premier essai

De la même sorte que pour les agrégats d'hydrogène, on fait introduire les sections efficaces individuelles de capture électronique  $\sigma_{\text{CE}}$  trouvées par Toburen et al. [9] pour différents constituants de l'uracile (voir tableau V-2).

Entité cible	H <sub>2</sub>	C	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O
$\sigma_{CE}$ (en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> )	0.3	0.45	0.95	1	1	1

Tableau V-2 : Sections efficaces de capture électronique par un proton sur diverses cibles à 100 keV/u [9].

Le problème essentiel attendu est lié à la manière avec laquelle les densités électroniques seront modélisées ce qui faciliterait la modélisation de l'interaction.

Une première tentative de modélisation de la collision uracile-proton a été réalisée prenant des densités électroniques localisées (qui n'est pas le cas bien sur) afin de vérifier la règle des sommes des sections efficaces, cette règle de somme étudiée par G. Bissinger et al. [10]. La comparaison de la section efficace de capture électronique mesurée expérimentalement avec celle déduite de la simulation montre un écart important ce qui met en évidence la limite de l'hypothèse selon laquelle les sections efficaces d'échange de charge d'une molécule seraient les sommes des sections efficaces individuelles des constituants.

Finalement, la réalisation d'une telle simulation nécessite des données expérimentales quantifiées qui sont attendues des expériences effectuées par le groupe IPM-IPNL concernant la fragmentation des différentes bases d'ADN et d'ARN suite à la collision avec des protons à des vitesses de pic de Bragg. Ces données vont faire un certain éclairage et donner une première vision réaliste de la modélisation de telles interactions.

---

## Références bibliographiques

- [1] M. Tubiana, J. Dutreix, A. Dutreix, and P. Jockey, Bases physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie (1963), Paris : Masson et Cie.
- [2] G. Kraft, and K. Langbein, In 6<sup>th</sup> Workshop on heavy charged particles in biology and medicine. GSI Report 97-09 (1998).
- [3] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, and S. Ouaskit, Z. Phys. D 33, 53 (1995).
- [4] B. Coupier, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, F. Gobet, N. V. de Castro Faria, G. Jalbert, S. Ouaskit, M. Carré, B. Gstyr, G. Hanel, S. Denifl, L. Feketeova, P. Scheier, and T. D. Märk, Eur. Phys. J. D 20 459 (2002).
- [5] J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern, and T. Schlathölter, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35 4373 (2002).
- [6] A. De Château-Thierry, J. Safieh, Cours Interrégional de Radioprotection, Saclay, CEA (1994).
- [7] J. P. Gérard et J. Remillieux, M. Bajard, J. Balosso, J. M. De Conto, P. Jalade, P. Pommier, D. Sappey-Marinier, Projet Rhône-Alpes de centre de traitement par ions carbone des tumeurs radiorésistantes Lyon 1 et Grenoble 1 (2001).
- [8] Adamowics at al., J. Phys. Chem. A vol. 101, N° 48, 9153 (1997).
- [9] [4] L. H. Toburen, M. Y. Nakai, R. A. Langley, Phys. Rev. 171 114 (1968).
- [10] G. Bissinger, J. M. Joyce, G. Lapicki, R. Laubert et L. Varghese, Phys. Rev. Lett. Vol. 49 N° 5 (1982).

## Conclusion générale

La dissociation d'agrégats d'hydrogène chargés  $H_3^+(H_2)_m$  ( $1 \leq m \leq 18$ ) induite par collision avec un atome d'hélium à haute vitesse (60 keV/u) présente une grande diversité de canaux : L'agrégat peut perdre une ou plusieurs molécules (voire se dissocier complètement) à la suite d'une excitation électronique, de l'ionisation d'un ou de plusieurs de ses constituants ou après une capture électronique.

Compte tenu de la structure des agrégats d'hydrogène chargés, un cœur ionisé  $H_3^+$  entouré de molécules  $H_2$ , l'étape de collision peut être pensée comme une interaction de l'atome d'hélium sur une ou plusieurs molécules de l'agrégat vu aussi que ces agrégats  $H_3^+(H_2)_m$ , dits de Van der Waals par leurs natures d'interaction, ont une distribution de charge localisée. Et comme le projectile (atome d'hélium) est neutre alors l'interaction est perçue comme étant individuelle c.à.d que l'interaction agrégat-hélium se traduit par les interactions  $H_3^+ - He$  ou  $H_2 - He$ , ce qui a ouvert la voie à notre simulation.

Cette simulation a montré que l'évolution de la section efficace avec la taille de l'agrégat est qualitativement bien décrite par un modèle géométrique simple construit sur l'hypothèse d'interaction de l'atome avec une ou plusieurs molécules de l'agrégat. L'étude de la section efficace totale de dissociation a montré que, pour des agrégats  $H_n^+$  ( $n \geq 21$ ) donc de plus grande taille, d'autres processus de dissociation entrent en jeu telle que l'évaporation; ces processus correspondent à des grands paramètres d'impact et par conséquent à des faibles dépôts d'énergie (excitation vibrationnelle ou rotationnelle) et à une excitation collective de l'agrégat suivie d'une relaxation dans un mode dissociatif donné. La simulation a montré aussi que l'ionisation et la capture électronique sont les deux processus prépondérants; l'ionisation est le phénomène le plus prononcé avec un taux de plus de 77 %. Nous avons montré que la capture électronique peut se faire aussi par les molécules  $H_2$  de l'agrégat et qu'après un réarrangement au sein de celui-ci cet électron est pris par le cœur  $H_3^+$  qui reste le grand responsable de ce processus.

L'étude des sections efficaces partielles telle que l'étude de celles concernant le fait de toucher une ou deux voire trois molécules  $H_2$  seules dans une collision unique a montré l'existence du phénomène de réactivité intramoléculaire. L'étude de celles concernant le fait de toucher le cœur  $H_3^+$  seul et avec une molécule  $H_2$  ou deux dans une seule collision a montré la sensibilité de ces sections efficaces aux structures géométriques ce qui ouvre la voie à une détermination des structures géométriques des agrégats par simulation.

L'ensemble de ce travail sur les agrégats d'hydrogène a été réalisé de manière plus fine afin de donner une première vision sur la fragmentation de ces agrégats. D'autres agrégats d'intérêts biologiques font actuellement l'objet de recherches expérimentales par plusieurs instituts européens. Le groupe IPM-IPNL s'intéresse actuellement à la fragmentation d'agrégats biologiques (bases d'ADN ou d'ARN) par impact de protons à la vitesse de pic de Bragg. Il s'agit d'associer les développements de la physique des agrégats à ceux de l'étude des molécules biologiques en phase gazeuse. Il est possible de produire et de caractériser en laboratoire des agrégats de molécules biologiques entourées d'un nombre donné de molécules d'eau. L'enjeu est de comprendre l'interaction entre les molécules sous l'action des rayonnements ionisants.



---

L'utilisation des techniques récentes permet la mesure de nombreuses grandeurs nécessaires pour augmenter la fiabilité des simulations. Ces mesures constitueront un point d'appui solide pour l'identification des mécanismes dominants.

La simulation nécessite la connaissance des structures des agrégats à partir des données bibliographiques en plus de celles qui sont actuellement en cours d'étude au sein du groupe IPM-IPNL. Les sections efficaces relatives à la dissociation de la molécule d'eau et de la molécule d'uracile vont servir de base de validation de la simulation de la même manière que les sections efficaces de la molécule  $H_2$  et de l'ion  $H_3^+$  dans le cas des agrégats  $H_n^+$  vu que les agrégats biologiques d'uracile-eau s'écrivent sous la forme  $(U_m^+)(H_2O)_n$ .

## Annexes

### Annexe I

**1. Structures géométriques des agrégats  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 15$ ) et celles de l'ion  $H_3^+$  et de la molécule  $H_2$ , calculées par différents auteurs à différents niveaux de théorie [1-12] (Etude bibliographique).**

#### L'ION $H_3^+$ ( $D_{3h}$ )

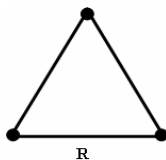


Figure I-1: Structure géométrique de l'ion  $H_3^+$  ( $D_{3h}$ ) [1-8].

Les trois protons qui constituent l'ion  $H_3^+$  forment un triangle équilatéral de côté R. le tableau suivant regroupe toutes les valeurs de R calculées par différents auteurs à différents niveaux de théorie.

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètre R (en Å°)
$H_3^+$ ( $D_{3h}$ )	DZ SCF [1]	0.8497
	DZ SCF [2]	0.8457
	DZ SCF [3]	0.8443
	DZ CISD [1]	0.8606
	DZ CISD [3]	0.8554
	DZP SCF [1]	0.8613
	DZP SCF [2]	0.8640
	DZP SCF [3]	0.8556
	DZP CISD [1]	0.8670
	DZP CISD [2]	0.8640
	DZP CISD [3]	0.8606
	TZ SCF [3]	0.8696
	TZ CISD [3]	0.8797
	TZP SCF [3]	0.8694
	TZP MP4D [3]	0.8773
	TZP CISD [3]	0.8780
	QZP SCF [1]	0.8692
	QZP CSID [1]	0.8771
	SZP SCF [1]	0.8683
	SZP CSID [1]	0.8752
	CCSD(T) aug-cc-pV(T/Q)Z [4]	0.87367
	MP2 6-311G2* [6]	0.874
	DFT [7]	0.89
Théorie ou expérience [8]	0.877	
Valeur moyenne	0.8669	

Tableau I-1 : Distance interprotonique de l'ion  $H_3^+$  calculée par différents auteurs à différents niveaux de théorie.

## La molécule H<sub>2</sub>

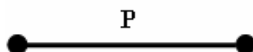


Figure I-2: Structure géométrique de la molécule H<sub>2</sub>.

Les deux protons de la molécule H<sub>2</sub> sont distants de P.

Molécule	Niveau de théorie	Paramètre P en A°
H <sub>2</sub>	TZP SCF [5]	0.7355
	TZP CISD [5]	0.7439
	CCSD(T) aug-cc-pV(T/Q)Z [4]	0.74186
	Théorie ou expérience [9]	0.7415
	Valeur moyenne	0.7407

Tableau I-2 : Distance interprotonique de la molécule H<sub>2</sub> calculée par différents auteurs à différents niveaux de théorie.

## L'ION H<sub>5</sub><sup>+</sup>

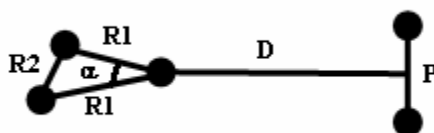
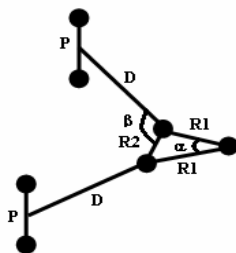


Figure I-3: Structure géométrique de l'ion H<sub>5</sub><sup>+</sup> [1-4,6,7,9,10].

La structure de cet ion est calculée par plusieurs auteurs. Une étude très détaillée de cet ion a été faite [4] montrant qu'il présente 10 structures géométriques différentes avec des symétries très différentes. La structure perpendiculaire qu'on présente ici est celle la plus commune de tous les auteurs.

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètres (en Å°)				Angles (en °)
		R1	R2	D	P	$\alpha$
$H_5^+$ ( $C_{2v}$ )	DZ SCF [1]	0.8697	0.8276	1.7510	0.7406	56.82
	DZ SCF [2]	---	---	1.857	0.738	---
	DZ SCF [3]	0.8579	0.8285	1.8538	0.7374	57.74
	DZ CISD [1]	0.8822	0.8369	1.7131	0.7562	56.63
	DZ CISD [3]	0.8707	0.8381	1.8113	0.7530	57.54
	DZ CIF [1]	0.8833	0.8373	1.7091	0.7573	56.58
	DZP SCF [1]	0.9028	0.8250	1.5375	0.7464	54.38
	DZP SCF [2]	0.891	0.838	1.595	0.747	56.10
	DZP SCF [3]	0.8801	0.8312	1.6767	0.7428	56.36
	DZP CISD [1]	0.9759	0.8035	1.2622	0.7608	48.62
	DZP CISD [2]	0.891	0.838	1.503	0.747	56.10
	DZP CISD [3]	0.9408	0.8082	1.3367	0.7537	50.88
	DZP CIF [1]	0.9921	0.8003	1.2287	0.7636	47.57
	TZ SCF [3]	0.9102	0.8319	1.5660	0.7455	54.39
	TZ CISD [3]	0.9296	0.8378	1.5010	0.7618	53.57
	TZP SCF [3]	0.9191	0.8269	1.4907	0.7506	53.47
	TZP CISD [3]	0.9951	0.8101	1.2546	0.7685	48.04
	TZP MP4DTQ [3]	1.0168	0.8054	1.2140	0.7717	46.82
	QZP SCF [1]	0.9102	0.8310	1.5468	0.7496	54.32
	QZP CSID [1]	0.9817	0.8131	1.2831	0.7672	48.93
	QZP CIF [1]	0.9988	0.8098	1.2466	0.7705	47.83
	SZP SCF [1]	0.9098	0.8297	1.5456	.07490	54.26
	SZP CSID [1]	0.9606	0.8174	1.3387	0.7640	50.36
CCSD(T) cc-pV(T/Q)Z [4]	0.97738	0.81275	1.29289	0.76641	---	
MP2 6-311G2* [6]	0.994	0.806	1.2508	0.765	---	
DFT [7]	1.13	1.13	1.06	0.81	---	
$H_5^+$ ( $D_{2d}$ )	CCSD(T) cc-pV(T/Q)Z[10]	1.12502	0.78487	1.05436	0.78487	---
	Valeur moyenne	0.927	0.9211	1.5478	0.7522	---

Tableau I-3 : Différents paramètres caractérisant l'ion  $H_5^+$  calculés par plusieurs auteurs à différents niveaux de théorie.

L'ION  $H_7^+$  ( $C_{2v}$ )Figure I-4: Structure géométrique de l'ion  $H_7^+$  [3,4,6,7].

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètres (en Å)				Angles (en °)	
		R1	R2	D	P	$\alpha$	$\beta$
$H_7^+$ ( $C_{2v}$ )	TZP SCF [3]	0.8632	0.9151	1.6764	0.7450	64.02	148.19
	TZP CISD [3]	0.8723	0.9492	1.5519	0.7544	65.92	147.48
	TZP MP4SDTQ [3]	0.8742	0.9530	1.5391	0.7554	66.06	147.36
	CCSD(T) cc-pV(T/Q)Z [4]	0.87211	0.94115	1.57382	0.75496	---	---
	MP2 6-311G2* [6]	0.870	0.947	1.551	0.751	---	---
	DFT [7]	0.89	1.03	1.45	0.78	---	---
	<b>Valeur moyenne</b>	0.8736	0.9559	1.5570	0.7568	---	147.68

Tableau I-4 : Différents paramètres caractérisant l'ion  $H_7^+$  calculés par plusieurs auteurs à différents niveaux de théorie.

## L'ION $H_9^+$ ( $D_{3h}$ ) : Structures perpendiculaire et plane

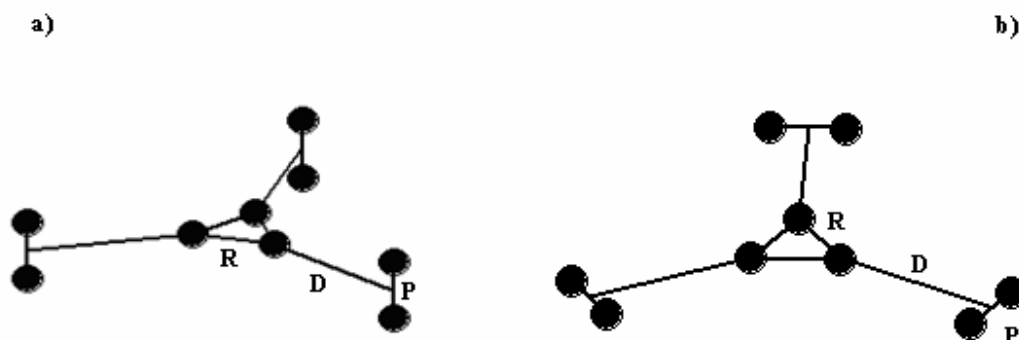
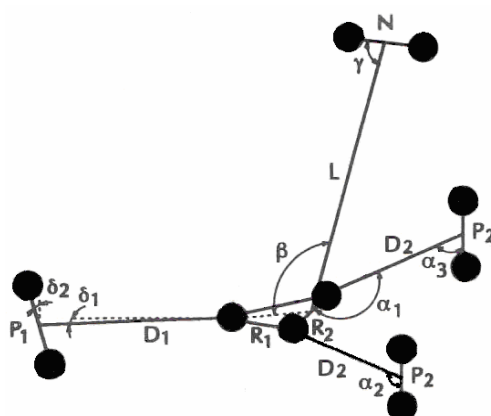


Figure I-5: Structures géométriques de l'ion  $H_9^+$  ( $D_{3h}$ ).  
a) Structure perpendiculaire [3,4,6,7], b) Structure plane [3].

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètres (en Å°)		
		R	D	P
$H_9^+$ ( $D_{3h}$ ) (a) Structure perpendiculaire	TZP SCF [3]	0.8766	1.7701	0.7430
	TZP CISD [3]	0.8901	1.6580	0.7504
	TZP MP4SDTQ [3]	0.8930	1.6441	0.7523
	CCSD(T) cc-pV(T/Q)Z [4]	0.89034	1.66154	0.75367
	MP2 6-311G2* [6]	0.889	1.657	0.748
$H_9^+$ ( $D_{3h}$ ) (b) Structure plane	DFT [7]	0.92	1.62	0.77
	TZP SCF [3]	0.8759	1.7786	0.7428
	TZP CISD [3]	0.8892	1.6679	0.7502
	TZP MP4SDTQ [3]	0.8923	1.6523	0.7521
$H_9^+$ ( $D_{3h}$ ) Structure perpendiculaire	Valeur moyenne	0.8907	1.6788	0.7514

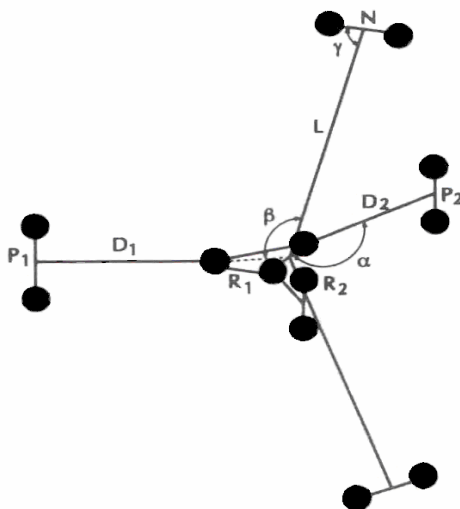
Tableau I-5 : Différents paramètres caractérisant l'ion  $H_9^+$  ( $D_{3h}$ ) calculés par plusieurs auteurs à différents niveaux de théorie.

L'ION  $H_{11}^+$  ( $C_s$ )Figure I-6: Structure géométrique de l'ion  $H_{11}^+$  ( $C_s$ ) [5].

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètres (en Å)					Angles (en °)						
		R1/R2	D1/D2	L	P1/P2	N	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\beta$	$\gamma$	$\delta_1$	$\delta_2$
$H_{11}^+$ ( $C_s$ )	TZP SCF [3]	0.8751/0.8774	1.7788/1.7695	2.8634	0.7428	0.7370	174.11	84.11	87.79	88.87	112.42	0.25	0.05
	TZP CISD [3]	0.8874/0.8904	1.6728/1.6556	2.7358	0.7496	0.7424	174.46	84.46	88.03	88.72	112.56	0.20	0.06
	CCSD(T) cc- pV(T/Q)Z [4]	0.88665/0.89040	1.69325/1.67352	2.59369	0.75316	0.74662	150.11	90	90	90	90	---	---
	MP2 6-311G2* [6]	0.887/0.891	1.669/1.649	2.740	0.748	0.740	155.51	89.76	89.76	90	90	---	---
	DFT [7]	0.92/0.92	1.61/1.59	2.73	0.76	0.77	150	90	90	90	90	---	---
	Valeur moyenne	0.8912/0.8938	1.6848/1.6675	2.7326	0.7507	0.7472	160.84	87.67	89.12	89.52	99	0.225	0.055

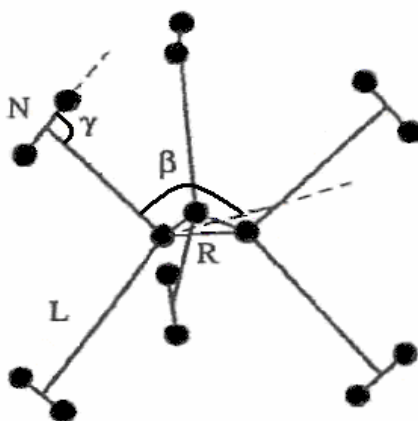
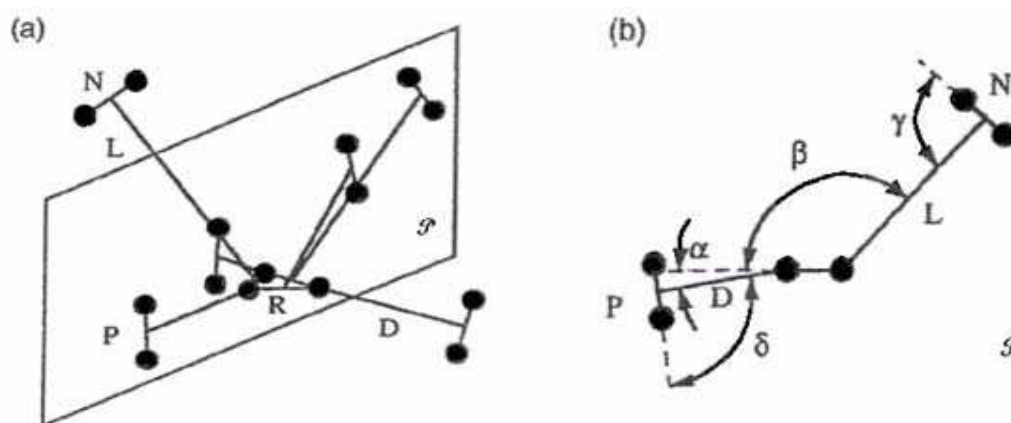
Tableau I-6 : Différents paramètres caractérisant l'ion  $H_{11}^+$  calculés par plusieurs auteurs à différents niveaux de théorie.



L'ION  $H_{13}^+$ Figure I-7: Structure géométrique de l'ion  $H_{13}^+$  [5].

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètres (en Å°)					Angles (en °)		
		R1 /R2	D1/D2	L	P 1/P2	N	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$H_{13}^+$ ( $C_{2v}$ )	TZP SCF [3]	0.8738/0.8784	1.7875/1.7674	2.8942	0.7426	0.7370	153.02	109.30	89.02
	TZP CISD [3]	0.8846/0.8920	1.6852/1.6517	2.7508	0.7488/0.7490	0.7418	152.24	109.68	88.84
	MP2 6-311G2* [6]	0.885/0.894	1.681/1.641	2.756	0.747/0.748	0.740	150.34	110	90
	DFT [7]	0.92/0.92	1.61/1.59	2.72	0.77	0.76	---	110	90
	CCSD(T) MP4 6-311G(mp) [11]	0.885/0.893	1.681/1.641	2.747	0.748	0.740	150.29	110	90
$H_{13}^+$ ( $C_s$ )	CCSD(T) MP4 6-311G(mp) [11]	0.886/0.889	1.660/1.659	2.733	0.748	0.740	149.89	110	93.5
$H_{13}^+$ ( $C_{2v}$ )	Valeur moyenne	0.8891/0.8944	1.6841/1.6584	2.7668	0.7507/0.7509	0.7431	151.16	109.83	90.23

Tableau I-7 : Différents paramètres caractérisant de l'ion  $H_{13}^+$  calculés par plusieurs auteurs à différents niveaux de théorie.

L'ION  $H_{15}^+$ Figure I-8.1 : Structure géométrique de l'ion  $H_{15}^+$  ( $D_{3h}$ ) [12].Figure I-8.2 : Structure géométrique de l'ion  $H_{15}^+$  ( $C_{3v}$ ) [12].

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètres (en Å°)					Angles (en °)			
		R1/R2 /R3	D1/D2/D3	L1/L2/L3	P1/P2	N	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta_1/\delta_2/\delta_3$
$H_{15}^+$ ( $D_{3h}$ )	HF [12]	0.867	---	2.223	---	0.738	---	134.9	90.8	---
	B3(H)/DFT [12]	0.874	---	2.004	---	0.740	---	136.1	90	---
$H_{15}^+$ ( $C_{3v}$ )	HF [12]	0.875	1.791	2.877	0.741	0.737	11.5	132.7	88.7	87.79
	B3(H)/DFT [12]	0.886	1.658	2.835	0.745	0.738	8.4	132.3	87.1	88.03
	MP2 6-311G2* [6]	0.888/0.883/0.891	1.669/1.661/1.646	2.789/2.752/2.052	0.747	0.740	---	---	--	89.61/89.69/89.84
	CCSD(T) MP4 6-311G(mp) [11]	0.887	1.666	2.716	0.747	0.740	---	135	90	---
$H_{15}^+$ ( $C_{3v}$ )	Valeur moyenne	0.8814	1.6818	2.5310	0.745	0.7388	9.95	134.2	89.32	88.99

Tableau I-8 : Différents paramètres caractérisant l'ion  $H_{15}^+$  calculés par plusieurs auteurs à différents niveaux de théorie.

## 2. Structures géométriques des agrégats $H_n^+$ ( $17 \leq n \leq 21$ ) calculées par M. Farizon [16] (Etude bibliographique).

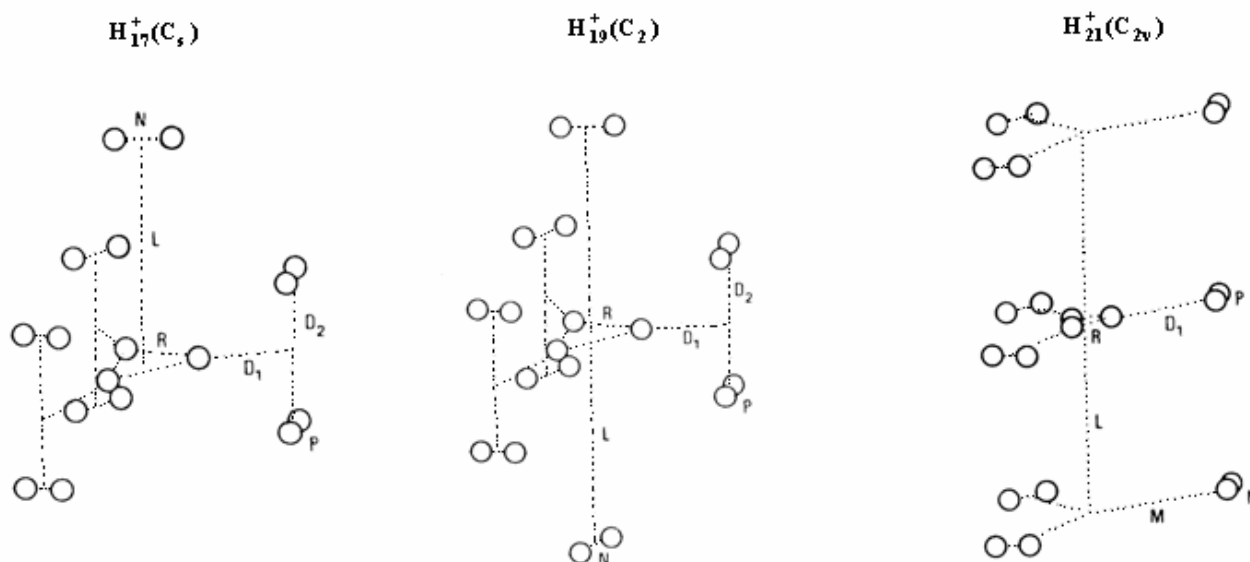


Figure I-9 : Structures géométriques des ions  $H_3^+(H_2)_m$  ( $7 \leq m \leq 9$ ) [16].

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètres (en Å°)						
		R	P	N	D1	D2	L	M
$H_{17}^+(C_s)$	TZP SCF	0.867	0.74	0.74	1.575	1.541	4.889	---
$H_{19}^+(C_2)$		0.8671	0.74	0.74	1.5759	1.5397	4.8945	---
$H_{21}^+(C_{2v})$		0.8759	0.74	0.74	1.7787	----	3.5090	2.3077

Tableau I-9 : Différents paramètres caractérisant les ions  $H_3^+(H_2)_m$  ( $7 \leq m \leq 9$ ) trouvés par un calcul HF [16].

**3. Structures géométriques des agrégats  $H_n^+$  ( $19 \leq n \leq 27$ ) calculées par M. Barbatti et al. [13] en utilisant un calcul ab initio optimisé à MP2/6-311G(p) (Etude bibliographique).**

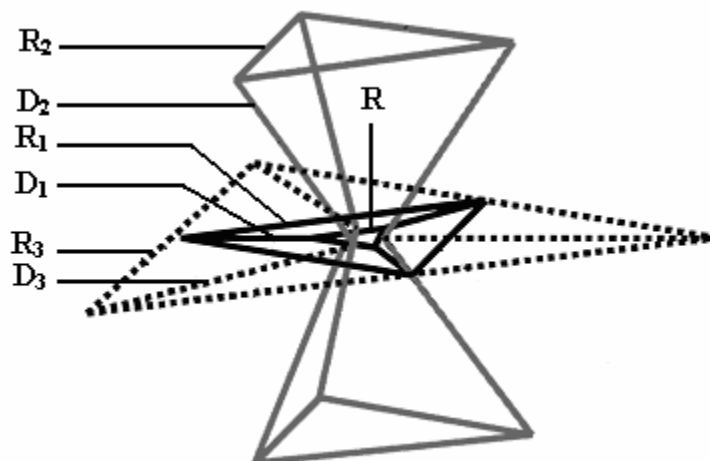


Figure I-10 : Représentation schématique des ions  $H_n^+$  ( $19 \leq n \leq 27$ ) [13].

Agrégat (Symétrie)	Niveau de théorie	Paramètres (en Å°)									
		R	P1	P2	P3	D1	D2	D3	R1	R2	R3
$H_{19}^+(C_s)$	MP2/6-311G(p)	0.889	0.747	0.740	---	1.651	2.903	---	3.820	3.596	---
$H_{21}^+(D_{3h})$		0.889	0.747	0.740	---	1.654	2.901	---	3.827	3.546	---
$H_{23}^+(C_{2v})$		0.889	0.747	0.740	0.739	1.658	2.909	4.174	3.754	3.580	---
$H_{25}^+(C_{2v})$		0.889	0.747	0.740	0.739	1.652	2.872	4.209	3.754	3.461	7.743
$H_{27}^+(D_{3h})$		0.889	0.747	0.740	0.739	1.655	2.879	4.236	3.828	3.485	7.780

Tableau I-10 : Différents paramètres caractérisant les ions  $H_3^+$  ( $H_2$ )<sub>m</sub> ( $8 \leq m \leq 12$ ) optimisés à MP2/6-311G (p) [13].

**4. Structures géométriques des agrégats  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 23$ ) et celle de l'ion  $H_3^+$  calculées par E.W. Ignacio et S. Yamabe [6] en utilisant un calcul ab initio optimisé à MP2 6-311G2\* (Etude bibliographique).**

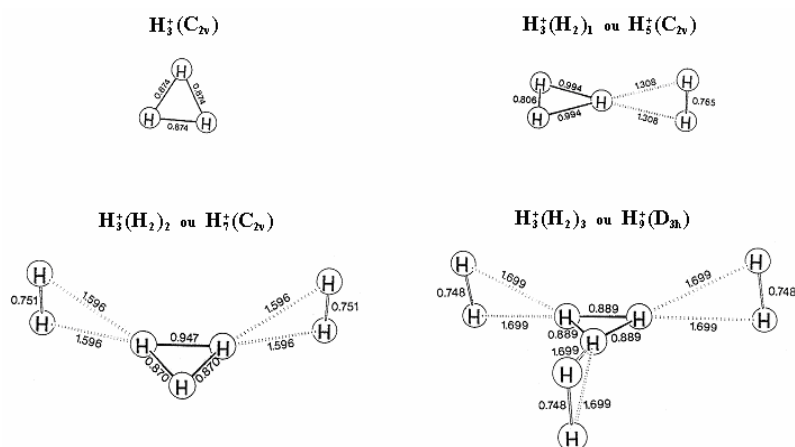


Figure I-11: Structures géométriques des agrégats d'hydrogène  $H_n^+$  ( $3 \leq n \leq 9$ ) [6].

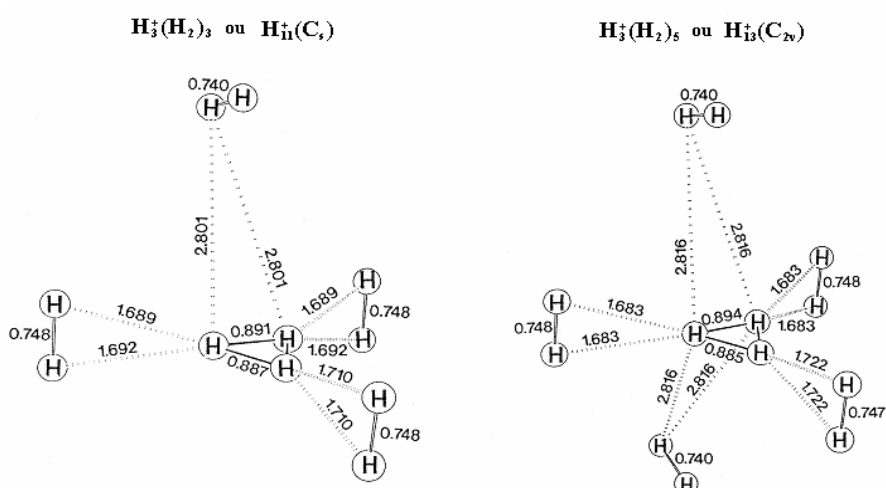


Figure I-12: Structures géométriques des agrégats d'hydrogène  $H_{11}^+$  et  $H_{13}^+$  [6].

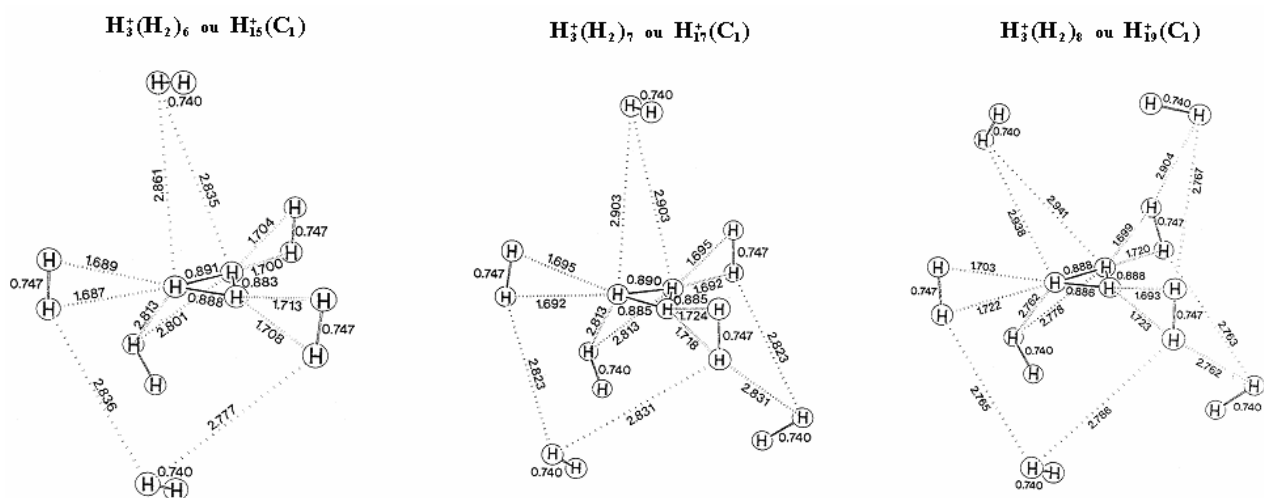


Figure I-13: Structures géométriques des agrégats d'hydrogène  $H_{15}^+$ ,  $H_{17}^+$  et  $H_{19}^+$  [6].

**$H_3^+(H_2)_9$  ou  $H_{21}^+(D_{3h})$**

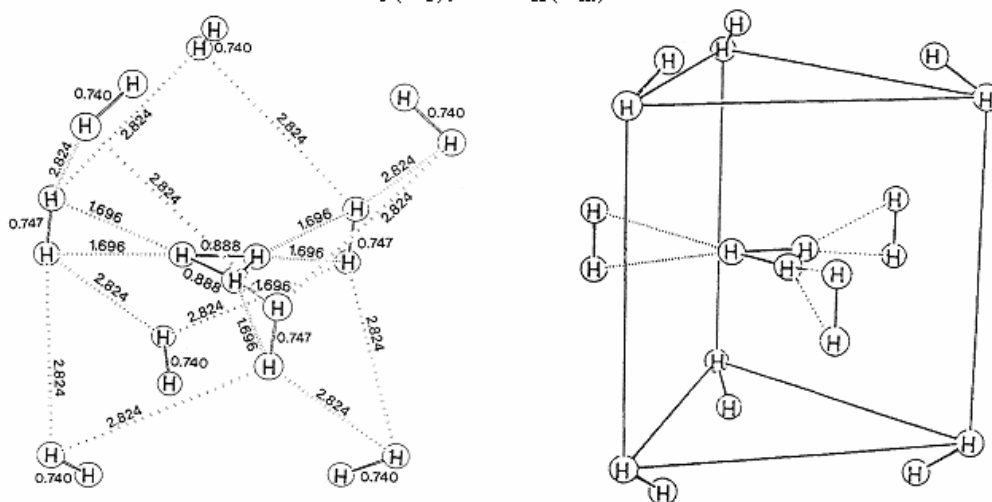


Figure I-14: Structure géométrique de l'agrégat  $H_{21}^+$ .

**$H_3^+(H_2)_{10}$  ou  $H_{23}^+(C_s)$**

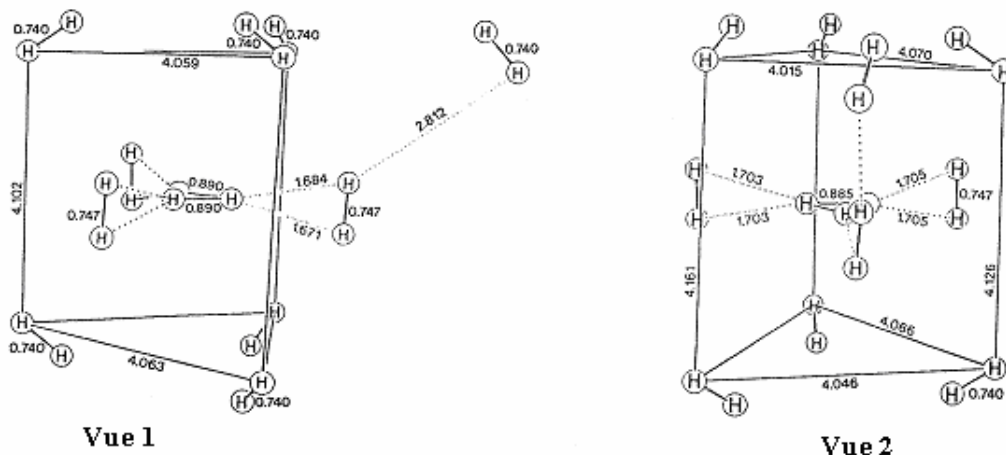


Figure I-15: Structure géométrique de l'agrégat  $H_{23}^+$  [6].

**$H_3^+(H_2)_{15}$  ou  $H_{33}^+(C_s)$**

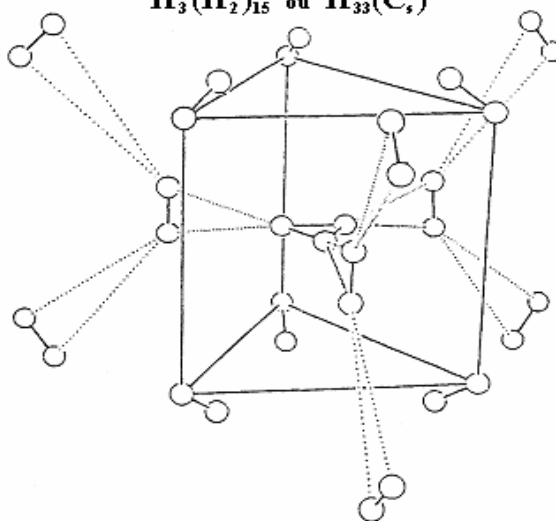


Figure I-16 : Structure du cation  $H_{33}^+$  prédite par E. W. Ignacio et S. Yamabe [6].

## Annexe II

### 1. Positions des protons de l'ion $H_3^+$ et des protons des agrégats $H_n^+$ ( $5 \leq n \leq 21$ ) par rapport au centre de masse calculées dans ce travail et à comparer avec les structures calculées à l'IPNL [3,5,12,16]

#### L'ION $H_3^+$ ( $D_{3h}$ )

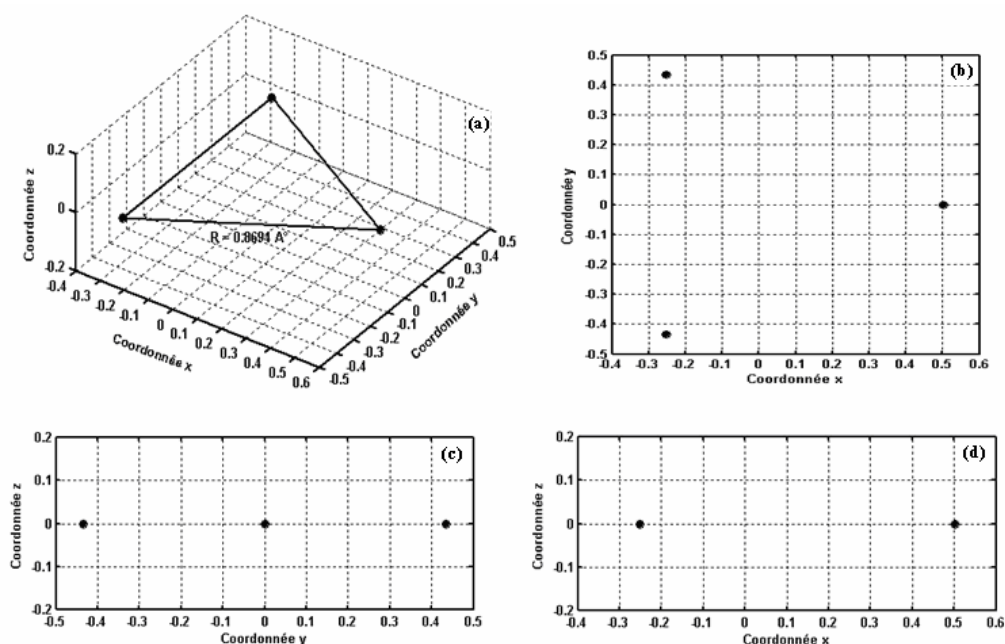


Figure II-1 : Structure de l'ion  $H_3^+$  ( $D_{3h}$ ). (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oyz, (d) Projection dans le plan Oxz.

#### L'ION $H_5^+$ ( $C_{2v}$ )

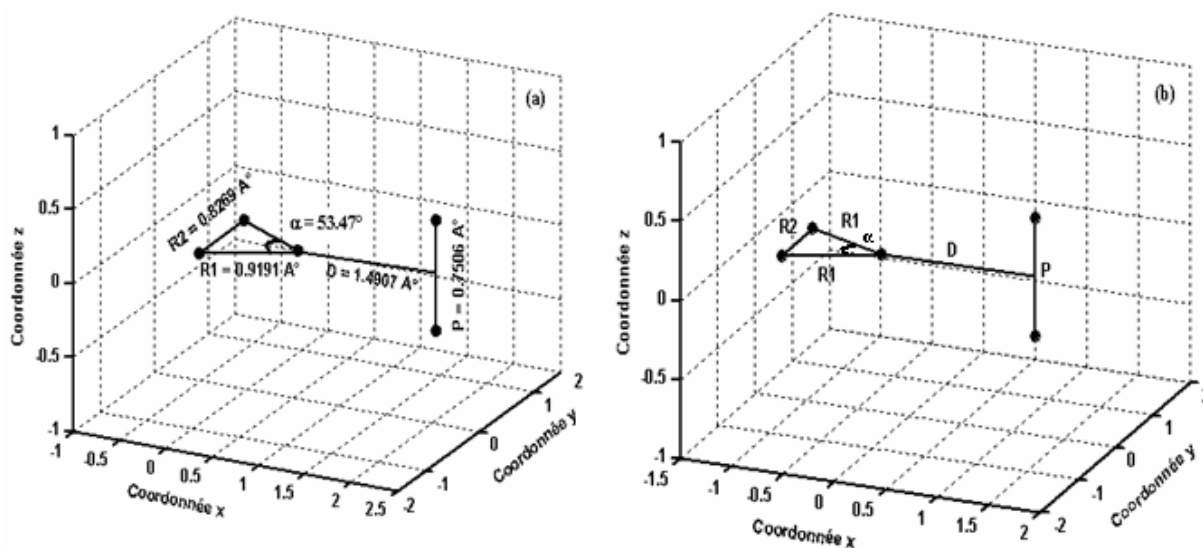
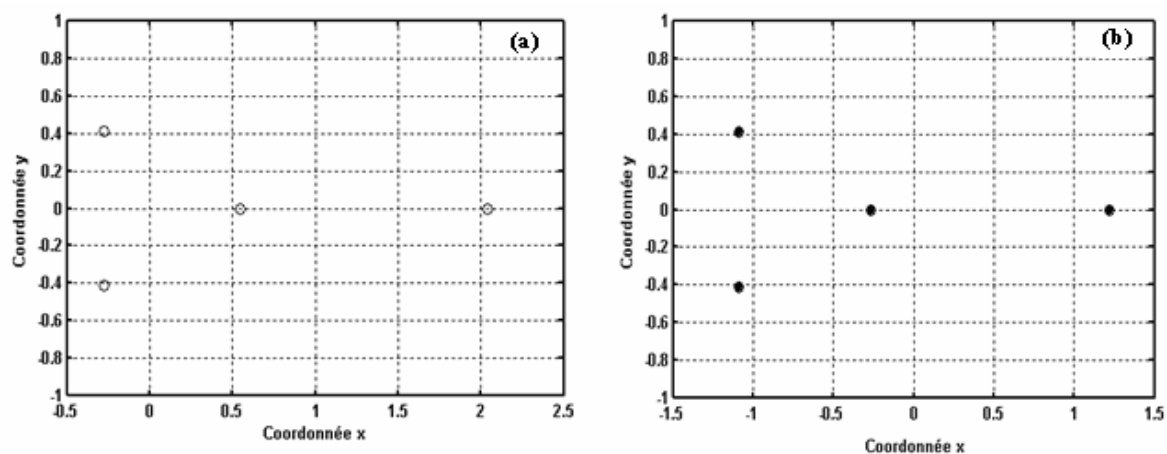
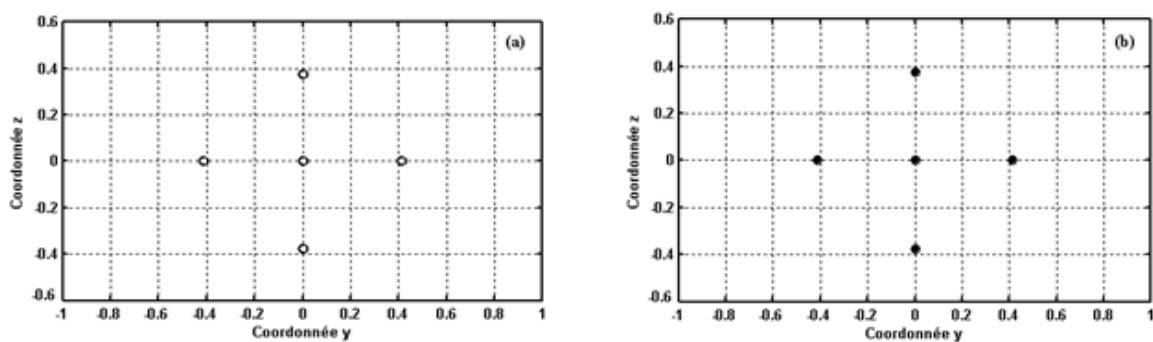


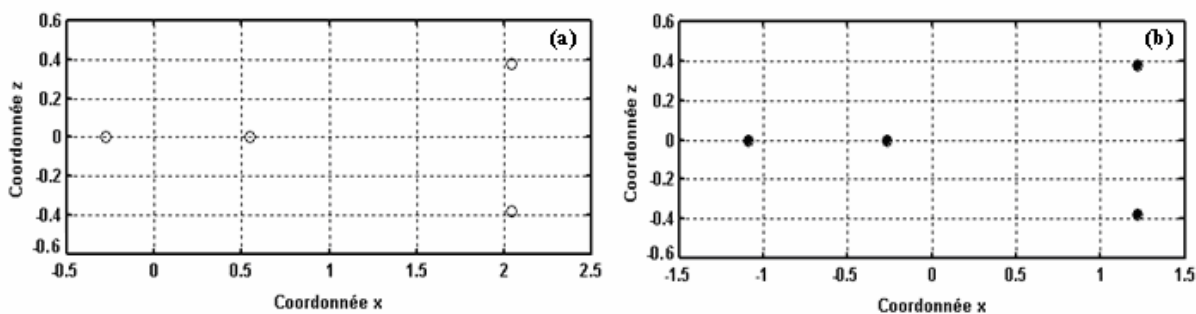
Figure II-2.1 : Structures de l'ion  $H_5^+$  ( $C_{2v}$ ) à trois dimensions. (a) Positionnement de départ, (b) Positions par rapport au centre de masse de l'agrégat.

Figure II-2.2 : Projection de l'ion  $H_5^+$  ( $C_{2v}$ ) dans le plan Oxy.

(a) Positionnement de départ, (b) Positions par rapport au centre de masse de l'agrégat.

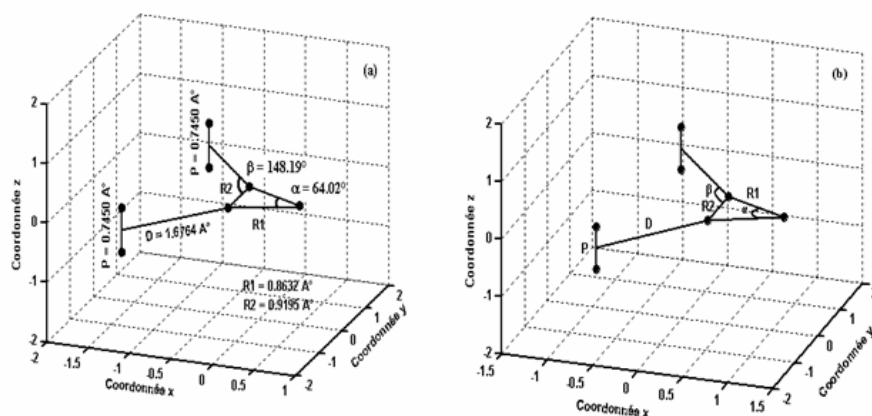
Figure II-2.3 : Projection de l'ion  $H_5^+$  ( $C_{2v}$ ) dans le plan Oyz.

(a) Positionnement de départ, (b) Positions par rapport au centre de masse de l'agrégat.

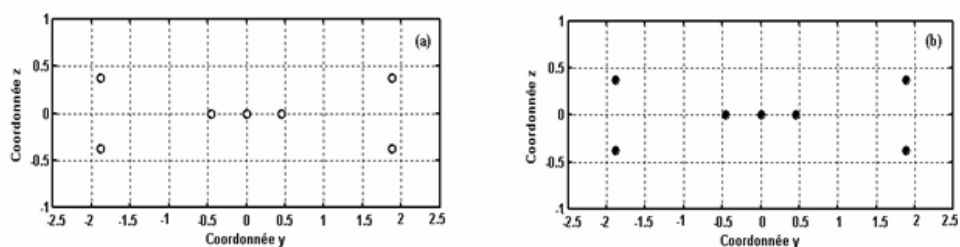
Figure II-2.4 : Projection de l'ion  $H_5^+$  ( $C_{2v}$ ) dans le plan Oxz.

(a) Positionnement de départ, (b) Positions par rapport au centre de masse de l'agrégat.

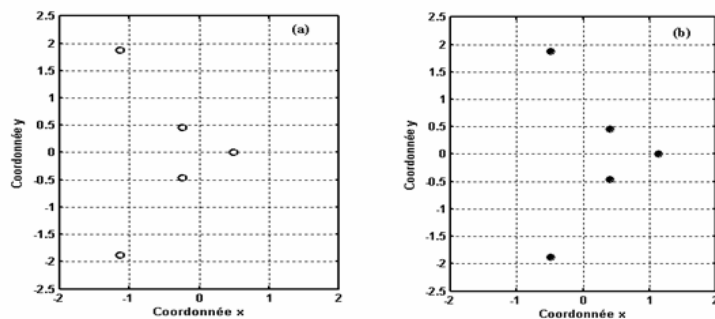


L'ION  $H_7^+$  ( $C_{2v}$ )Figure II-3.1 : Structures de l'ion  $H_7^+$  ( $C_{2v}$ ) à trois dimensions.

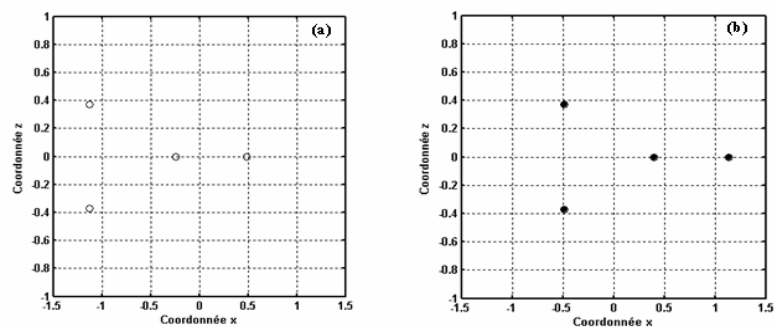
(a) Positionnement de départ, (b) Positions par rapport au centre de masse de l'agrégat.

Figure II-3.2 : Projections de l'ion  $H_7^+$  ( $C_{2v}$ ) dans le plan Oyz.

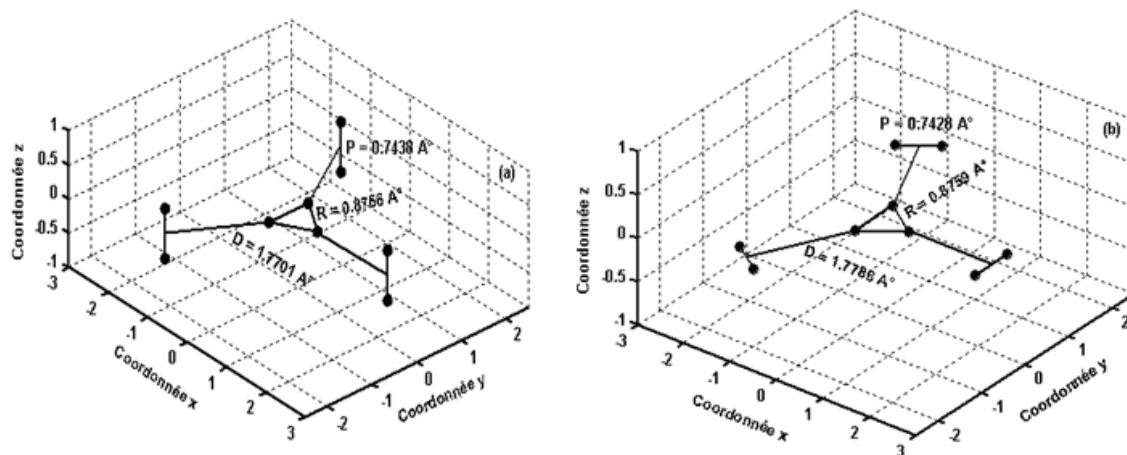
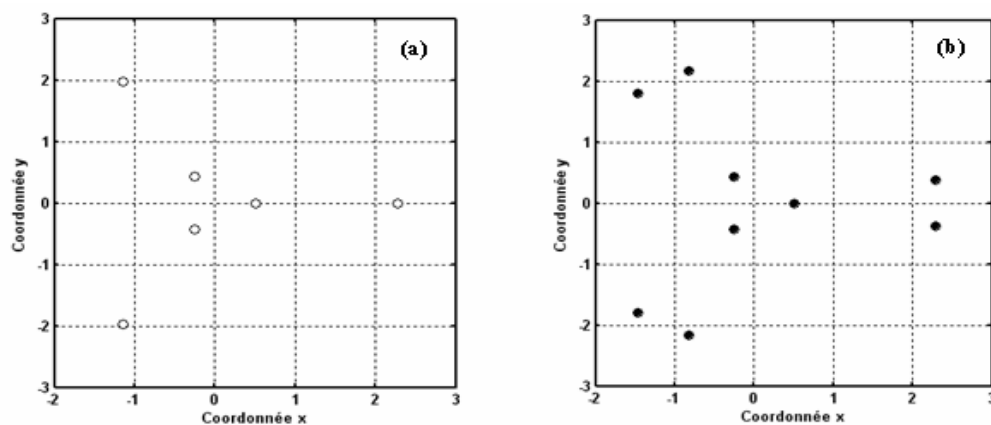
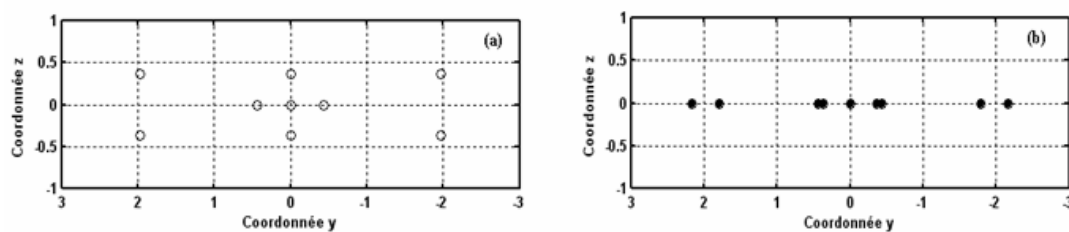
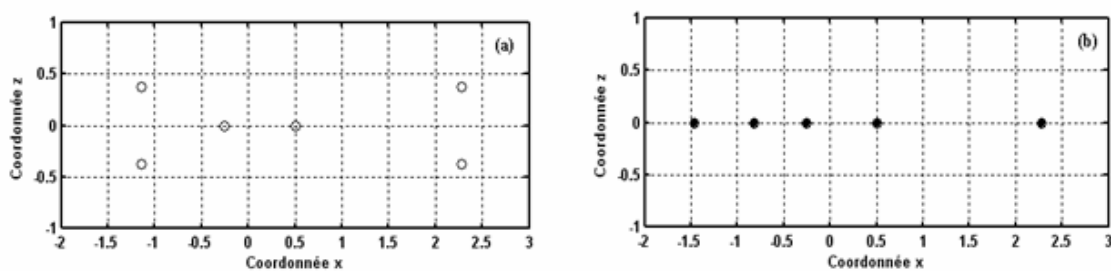
(a) Positionnement de départ, (b) Positions par rapport au centre de masse de l'agrégat.

Figure II-3.3 : Projections de l'ion  $H_7^+$  ( $C_{2v}$ ) dans le plan Oxy.

(a) Positionnement de départ, (b) Positions par rapport au centre de masse de l'agrégat.

Figure II-3.4 : Projection de l'ion  $H_7^+$  ( $C_{2v}$ ) dans le plan Oxz.

(a) Positionnement de départ, (b) Positions par rapport au centre de masse de l'agrégat.

L'ION  $H_9^+$  ( $D_{3h}$ )Figure II-4.1 : Structures de l'ion  $H_9^+$  ( $D_{3h}$ ) à trois dimensions. (a) Structure perpendiculaire, (b) Structure plane.Figure II-4.2 : Projection de l'ion  $H_9^+$  ( $D_{3h}$ ) dans le plan Oxy. (a) Structure perpendiculaire, (b) Structure plane.Figure II-4.3 : Projection de l'ion  $H_9^+$  ( $D_{3h}$ ) dans le plan Oyz. (a) Structure perpendiculaire, (b) Structure plane.Figure II-4.4 : Projection de l'ion  $H_9^+$  ( $D_{3h}$ ) dans le plan Oxz. (a) Structure perpendiculaire, (b) Structure plane.

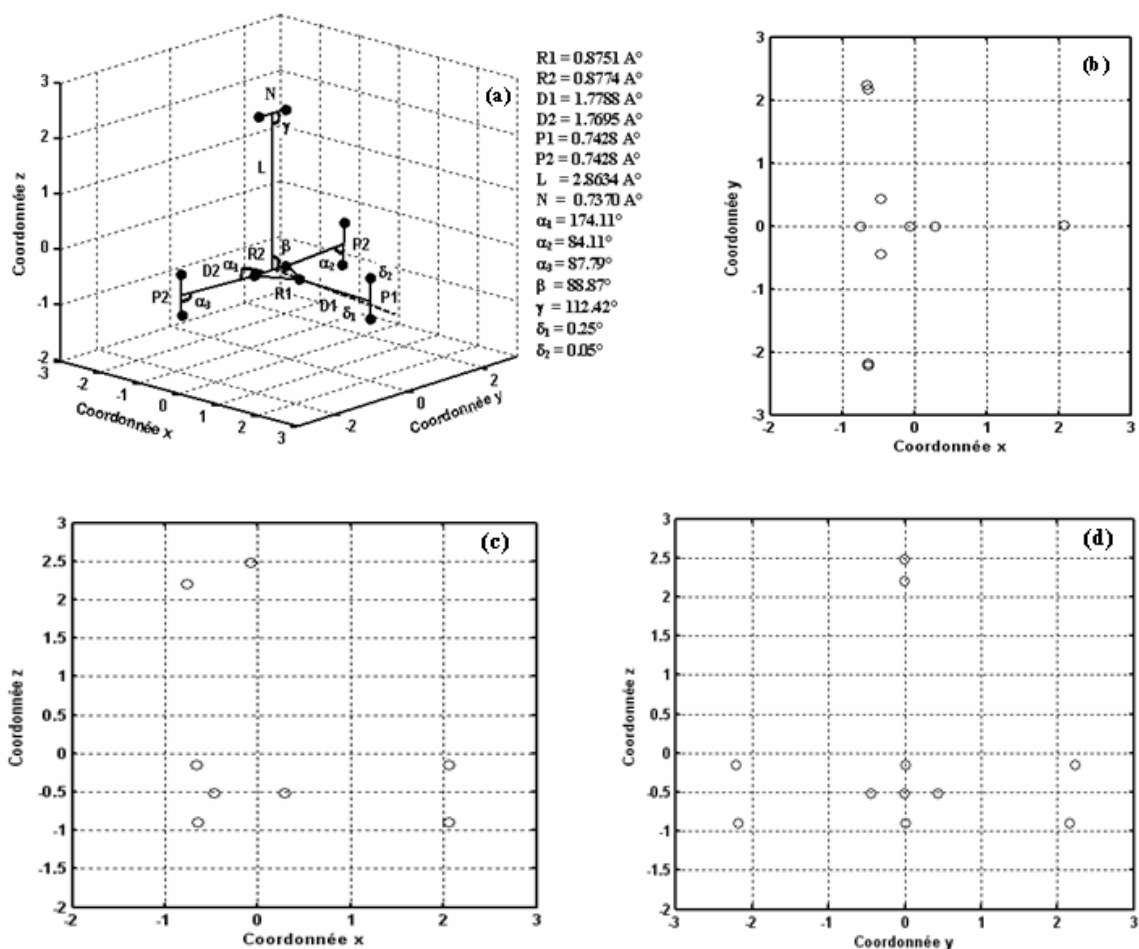
L'ION  $H_{11}^+$  ( $C_s$ )

Figure II-5 : Structure de l'ion  $H_{11}^+$  ( $C_s$ ). (a) Structures à trois dimensions, (b) Projection dans le plan  $Oxy$ , (c) Projection dans le plan  $Oxz$ , (d) Projection de dans le plan  $Oyz$ .

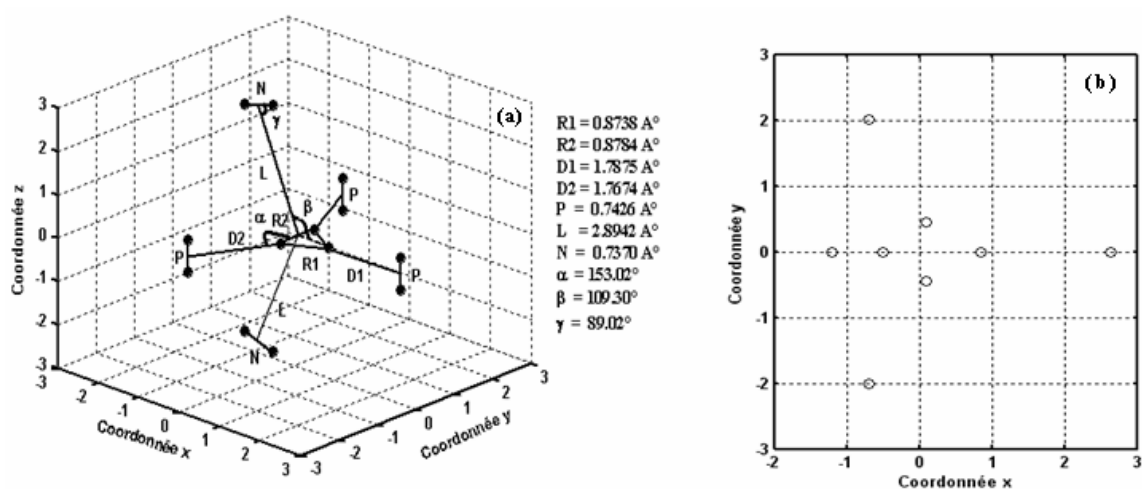
L'ION  $H_{13}^+$  ( $C_{2v}$ )

Figure II-6.1 : Structure de l'ion  $H_{13}^+$  ( $C_{2v}$ ). (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan  $Oxy$ .

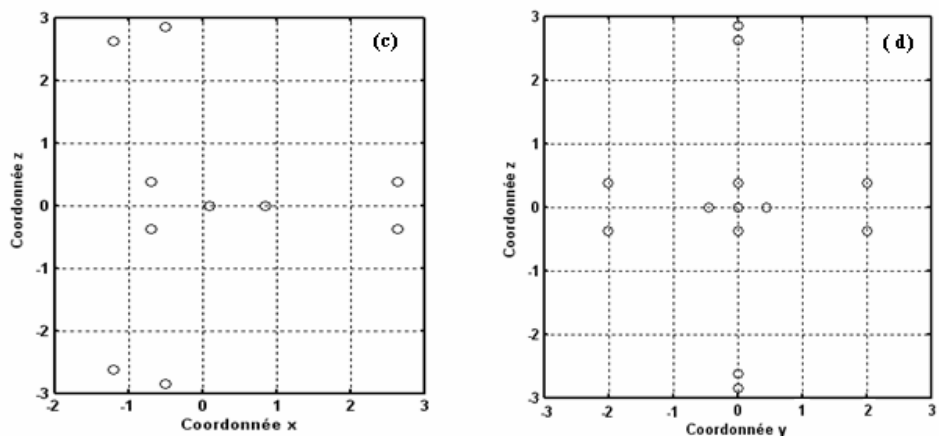


Figure II-6.2 : Structure de l'ion  $H_{13}^+$  ( $C_{2v}$ ). (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

### L'ION $H_{15}^+$ ( $D_{3h}$ )

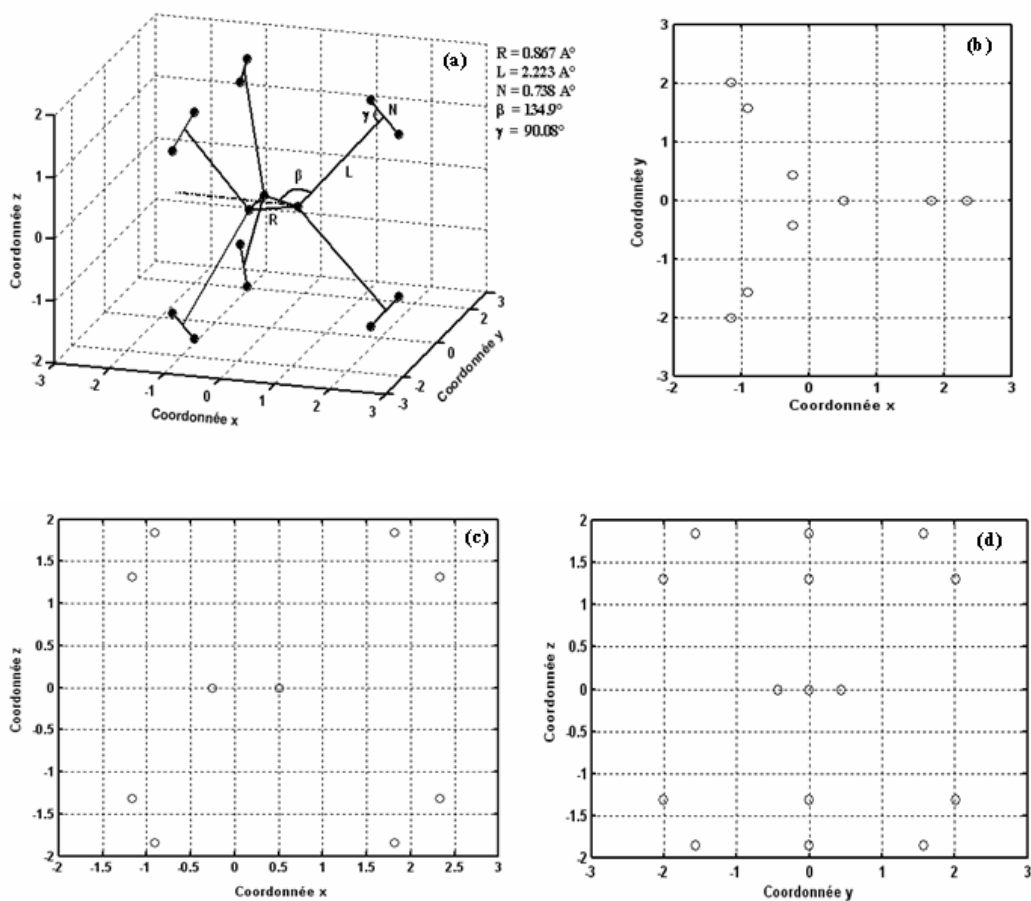


Figure II-7 : Structure de l'ion  $H_{15}^+$  ( $D_{3h}$ ). (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

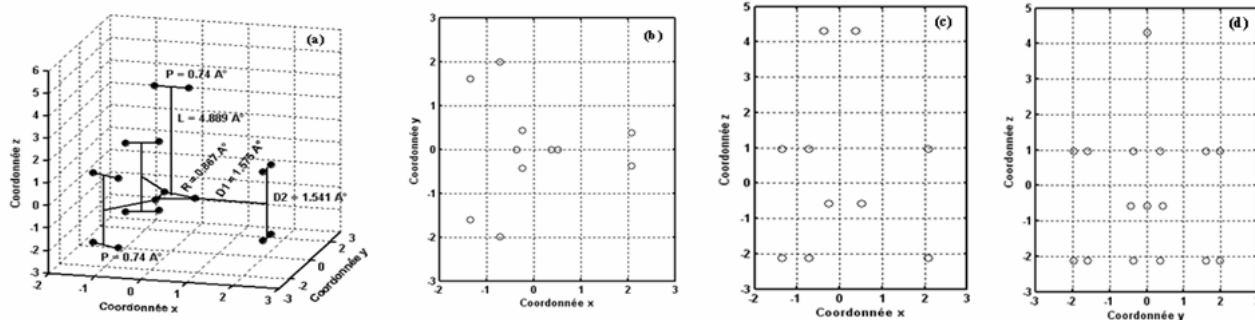
L'ION  $H_{17}^+$  ( $C_s$ )

Figure II-8 : Structure de l'ion  $H_{17}^+$  ( $C_s$ ). (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

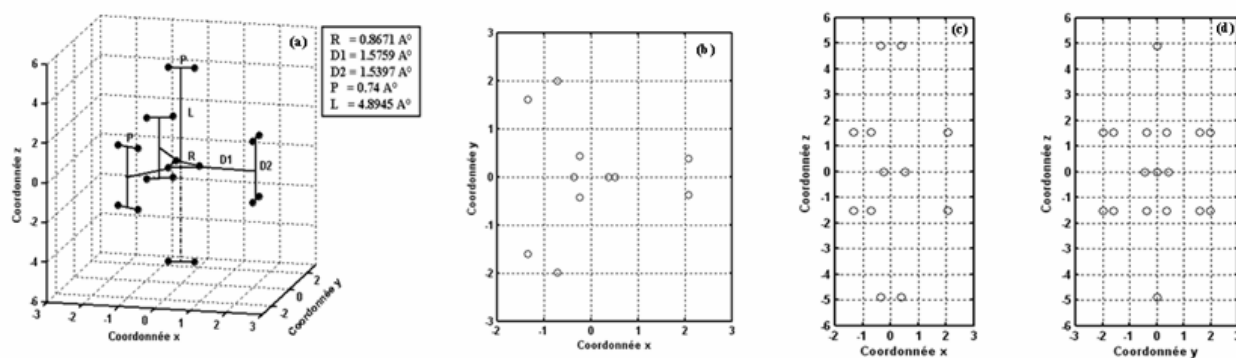
L'ION  $H_{19}^+$  ( $C_2$ )

Figure II-9 : Structure de l'ion  $H_{19}^+$  ( $C_2$ ). (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

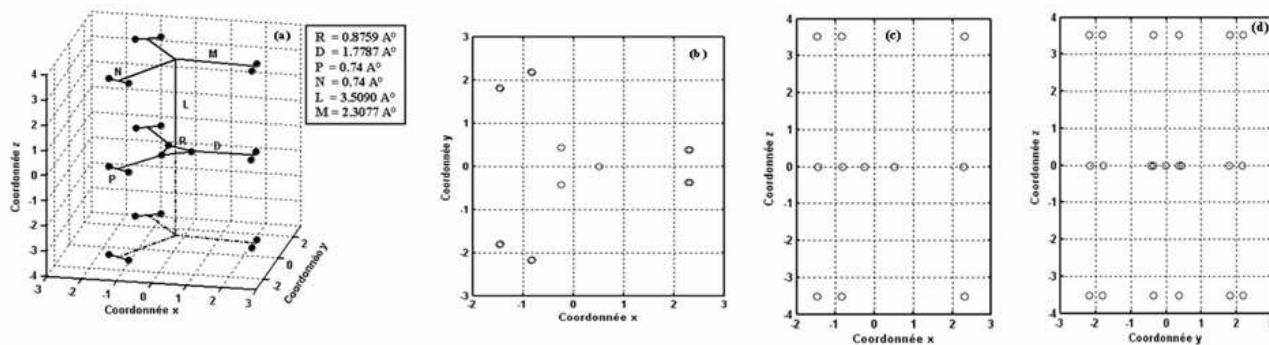
L'ION  $H_{21}^+$  ( $C_{2v}$ )

Figure II-10 : Structure de l'ion  $H_{21}^+$  ( $C_{2v}$ ). (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

## 2. Positions des protons par rapport au centre de masse de l'agrégat $H_n^+$ pour ( $13 \leq n \leq 27$ ) calculées dans ce travail et à comparer avec les structures calculées par M. Barbatti et al. [11,13].

On montrera seulement les structures pour lesquelles  $19 \leq n \leq 27$ . Notons que les agrégats pour  $13 \leq n \leq 17$  présentent deux structures différents chacun et la section efficace totale de dissociation n'est pas affectée par ces différences (voir annexe IV).

### L'ION $H_{19}^+(C_s)$

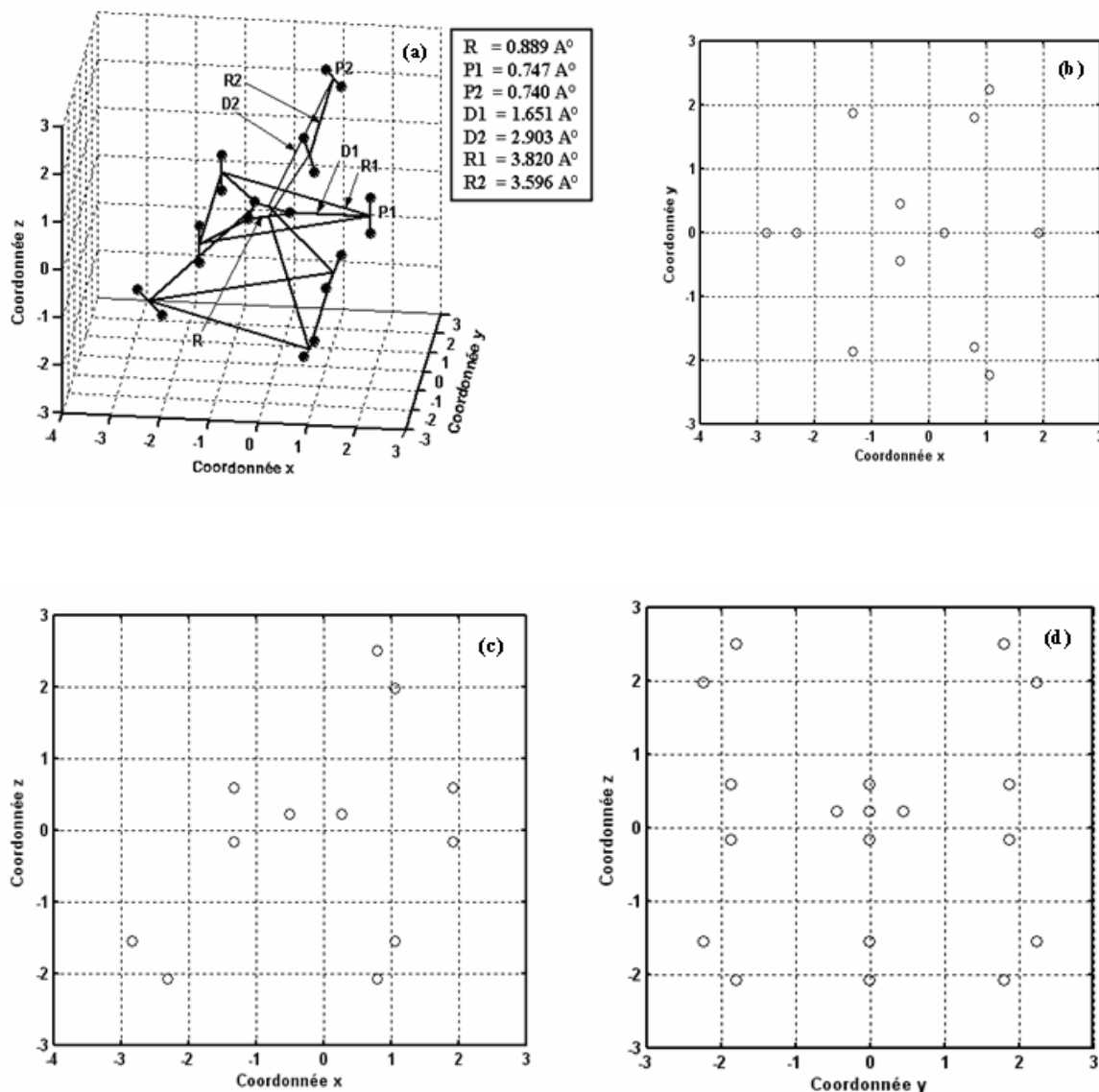


Figure II-11 : Structure de l'ion  $H_{19}^+(C_s)$ . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

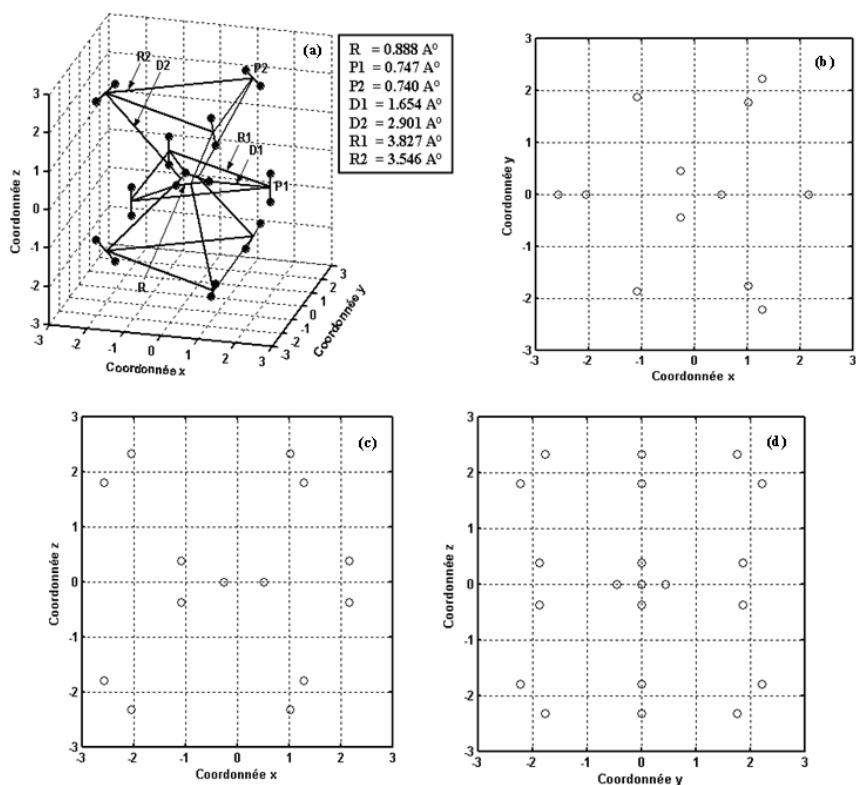
L'ION  $H_{21}^+$  ( $D_{3h}$ )

Figure II-12 : Structure de l'ion  $H_{21}^+$  ( $D_{3h}$ ) . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

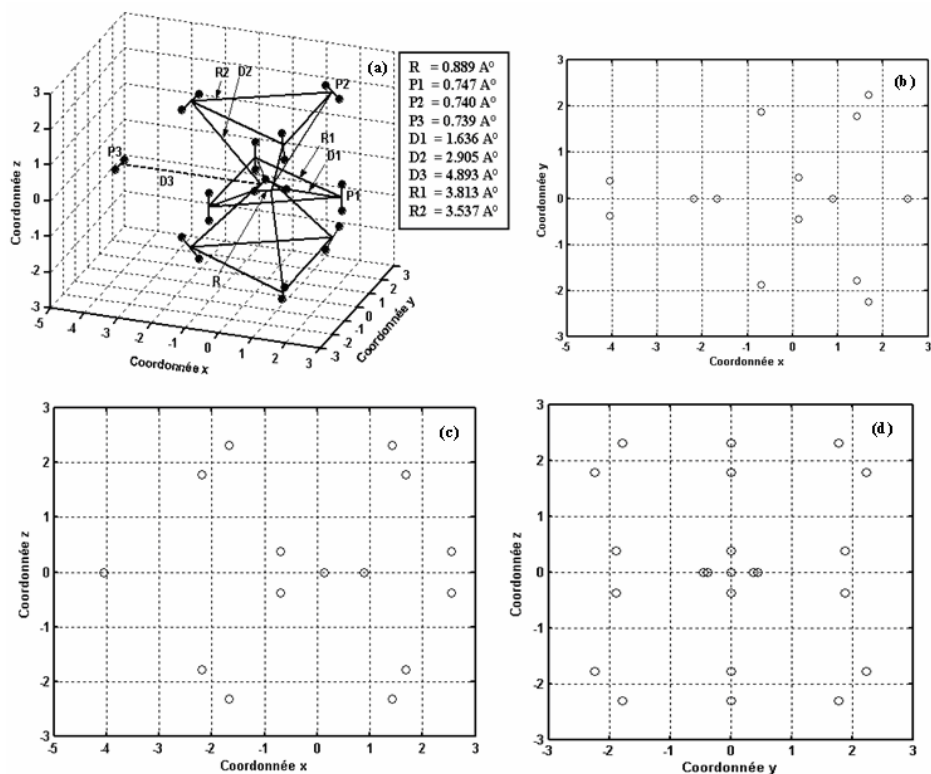
L'ION  $H_{23}^+$  ( $C_{2v}$ )

Figure II-13 : Structure de l'ion  $H_{23}^+$  ( $C_{2v}$ ) . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

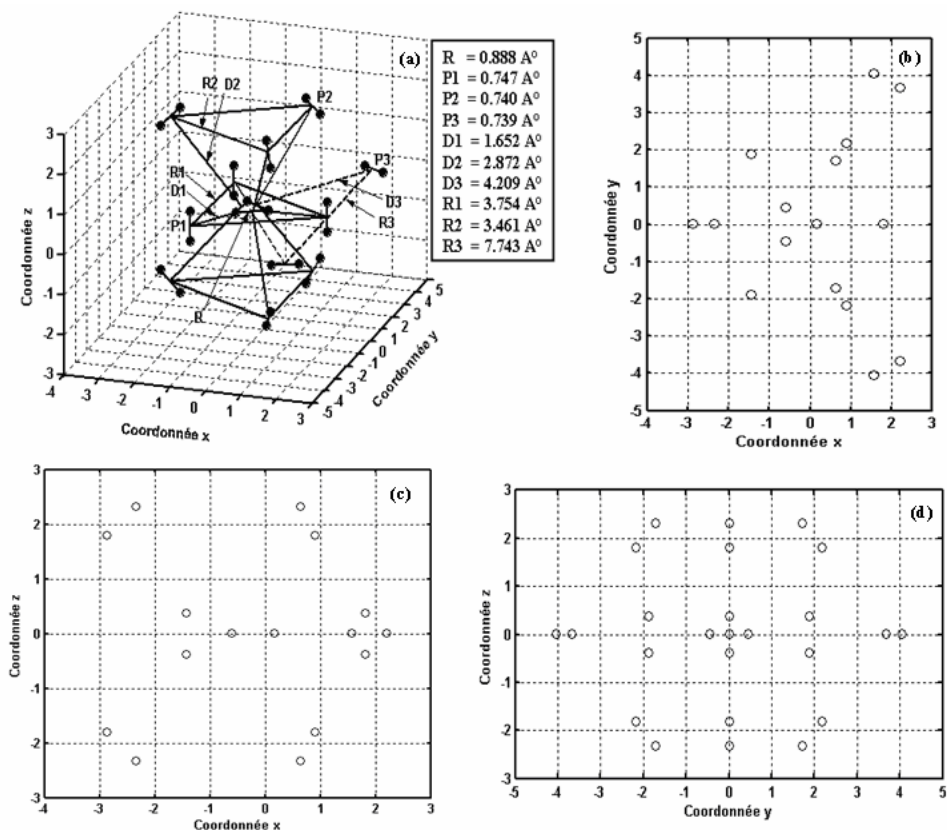
L'ION  $H_{25}^+$  ( $C_{2v}$ )

Figure II-14 : Structure de l'ion  $H_{25}^+$  ( $C_{2v}$ ) . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

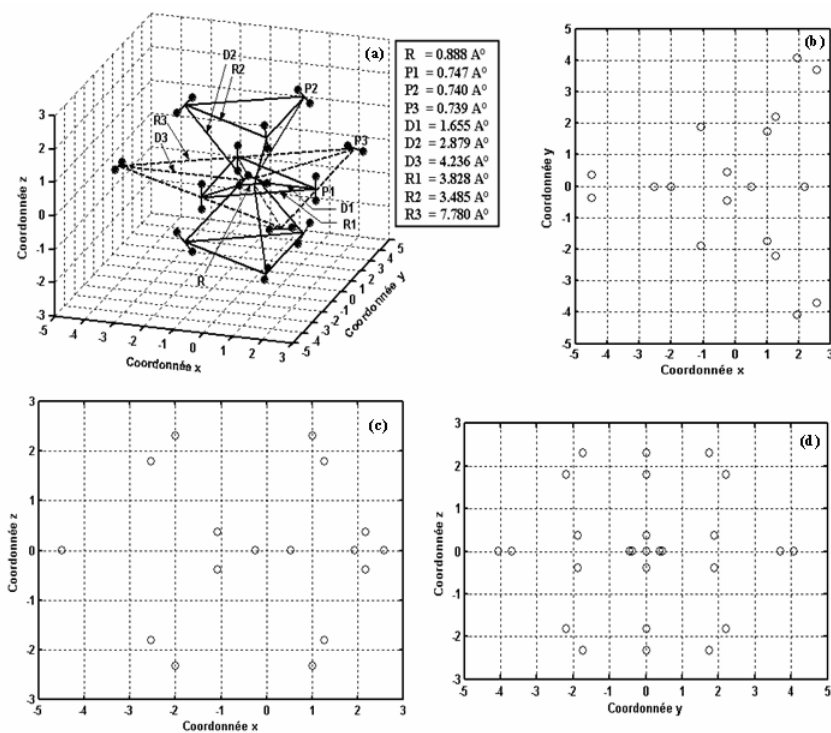
L'ION  $H_{27}^+$  ( $D_{3h}$ )

Figure II-15 : Structure de l'ion  $H_{27}^+$  ( $D_{3h}$ ) . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.



### 3. Positions des protons de l'ion $H_3^+$ et des protons des agrégats $H_n^+$ ( $5 \leq n \leq 23$ ) par rapport au centre de masse calculées dans ce travail et à comparer avec les structures calculées par E.W. Ignacio et S. Yamabe [6]

On montre ici seulement les structures pour lesquelles  $11 \leq n \leq 23$  du fait que les structures des petits agrégats ( $3 \leq n \leq 9$ ) sont toutes communes pour tous les auteurs. La différence entre elles réside dans les paramètres calculés.

#### L'ION $H_{11}^+(C_s)$

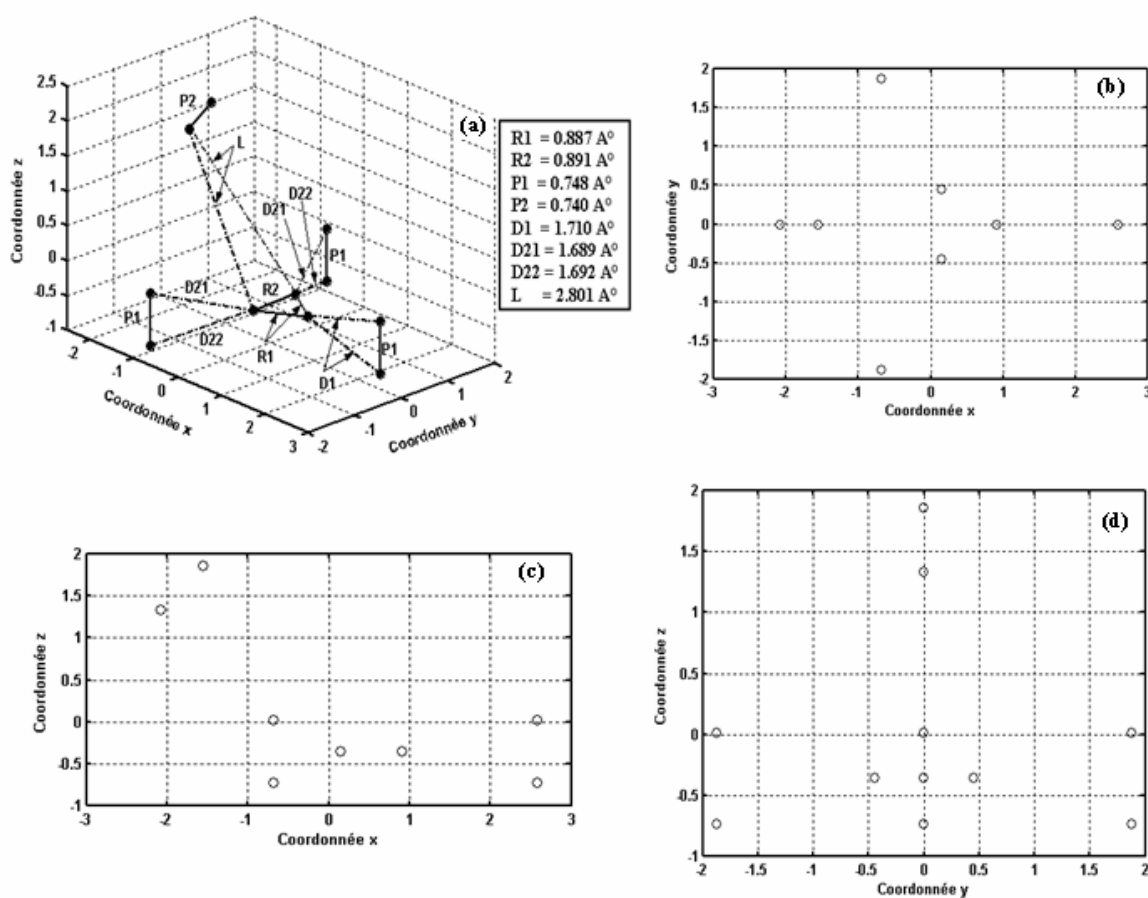


Figure II-16 : Structure de l'ion  $H_{11}^+(C_s)$ . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

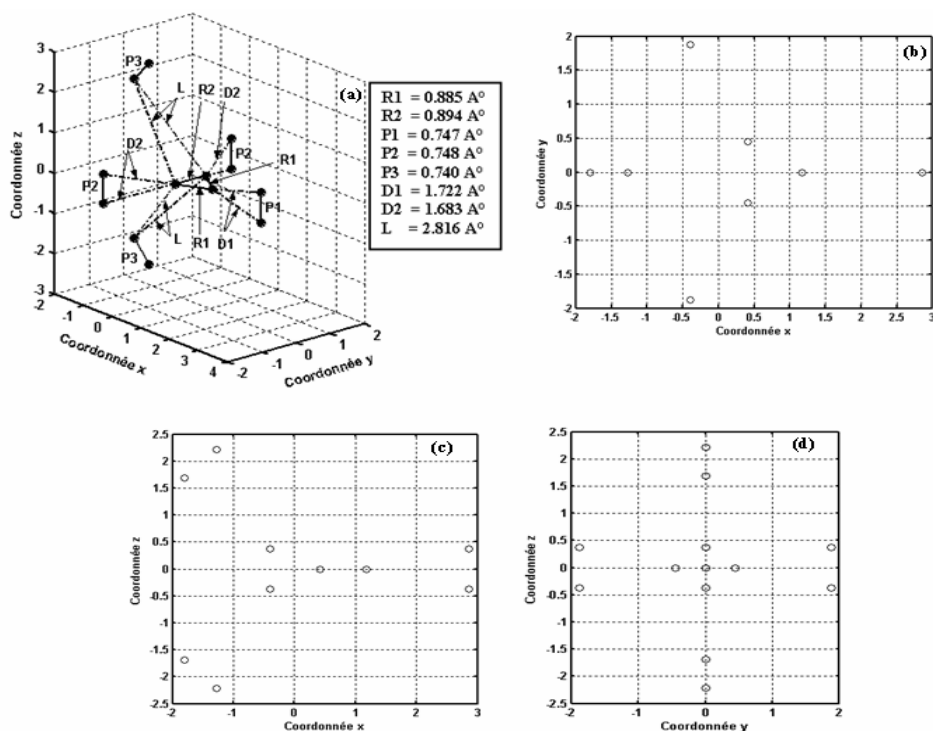
L'ION  $H_{13}^+$  ( $C_{2v}$ )

Figure II-17 : Structure de l'ion  $H_{13}^+$  ( $C_{2v}$ ) . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

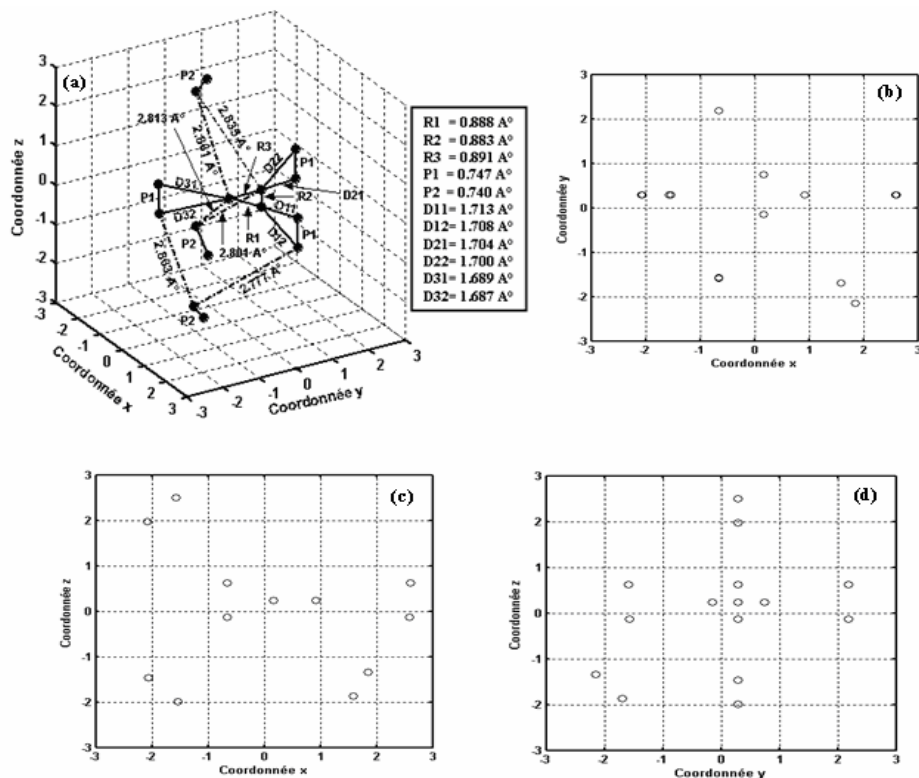
L'ION  $H_{15}^+$  ( $C_1$ )

Figure II-18 : Structure de l'ion  $H_{15}^+$  ( $C_1$ ) . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

L'ION  $H_{17}^+(C_1)$

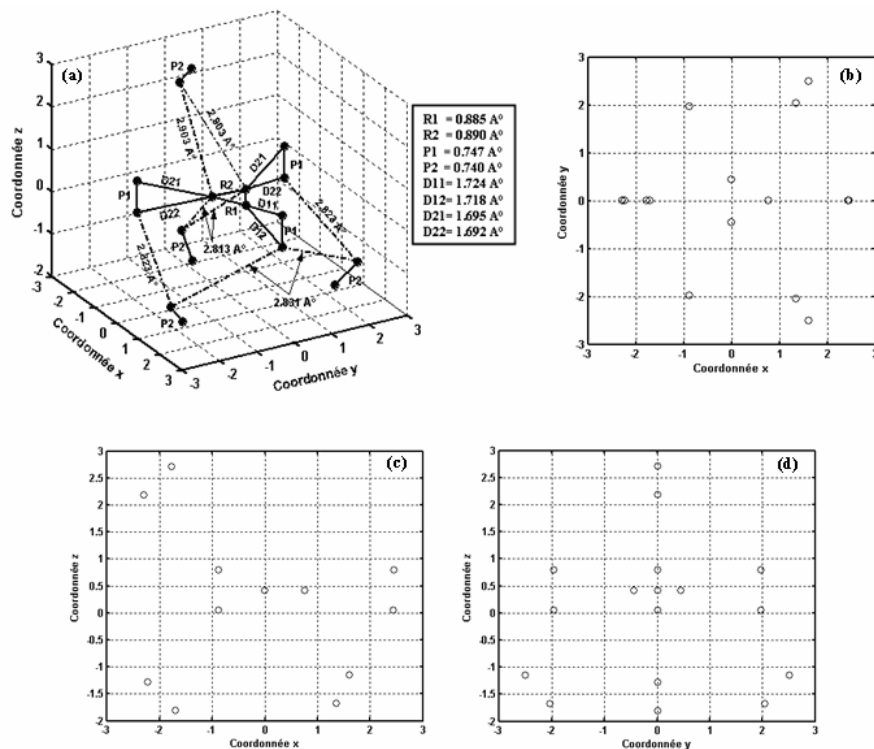


Figure II-19 : Structure de l'ion  $H_{17}^+(C_1)$ . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

L'ION  $H_{19}^+(C_1)$

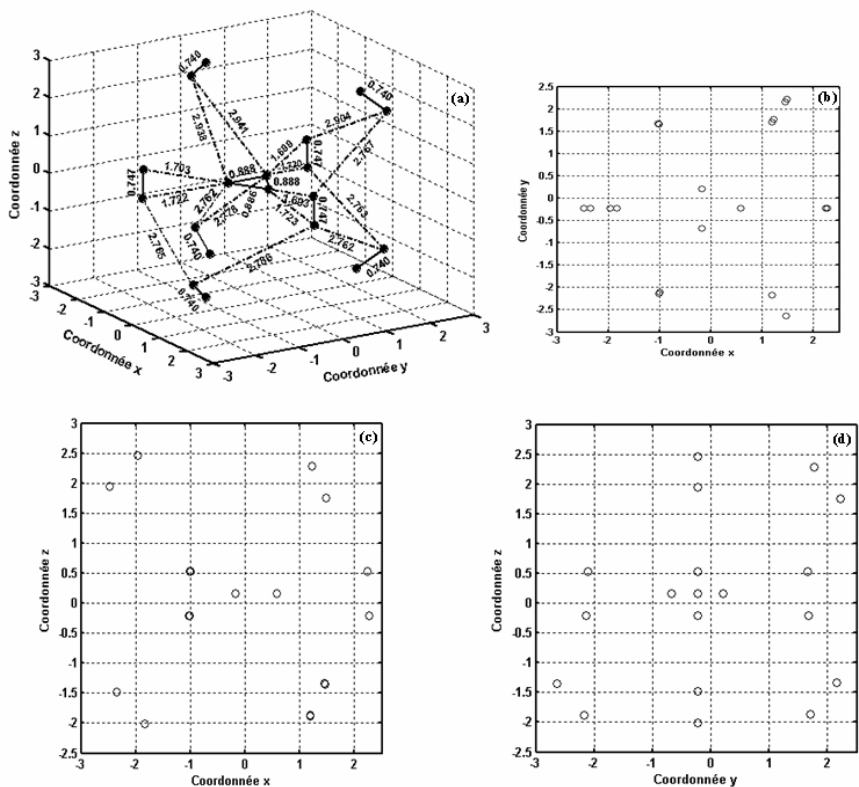


Figure II-20 : Structure de l'ion  $H_{19}^+(C_1)$ . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

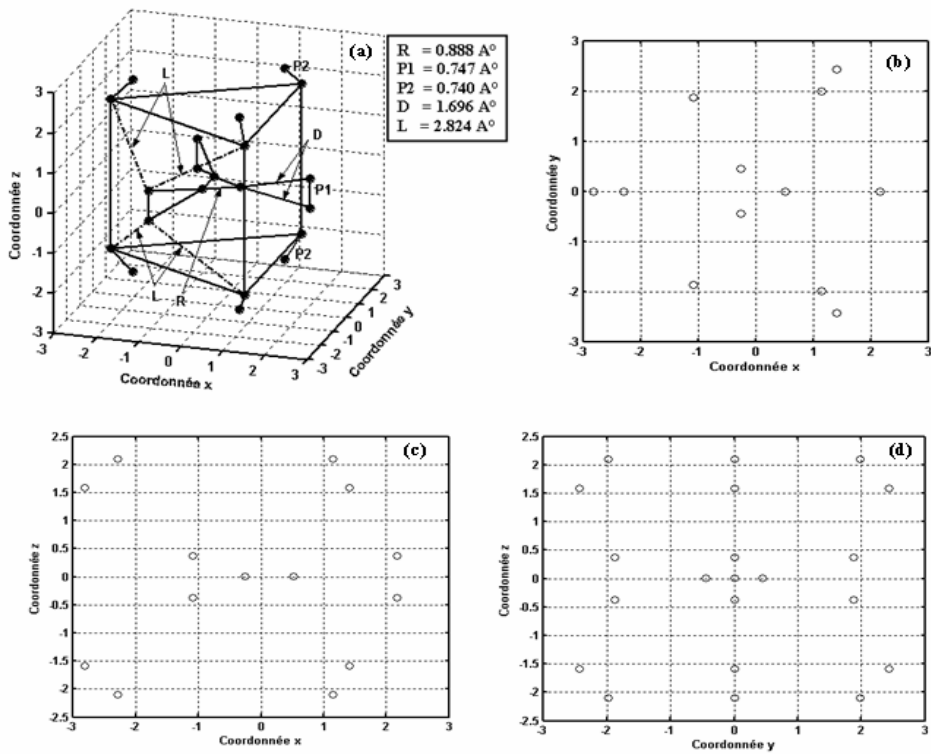
L'ION  $H_{21}^+$  ( $D_{3h}$ )

Figure II-21 : Structure de l'ion  $H_{21}^+$  ( $D_{3h}$ ) . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

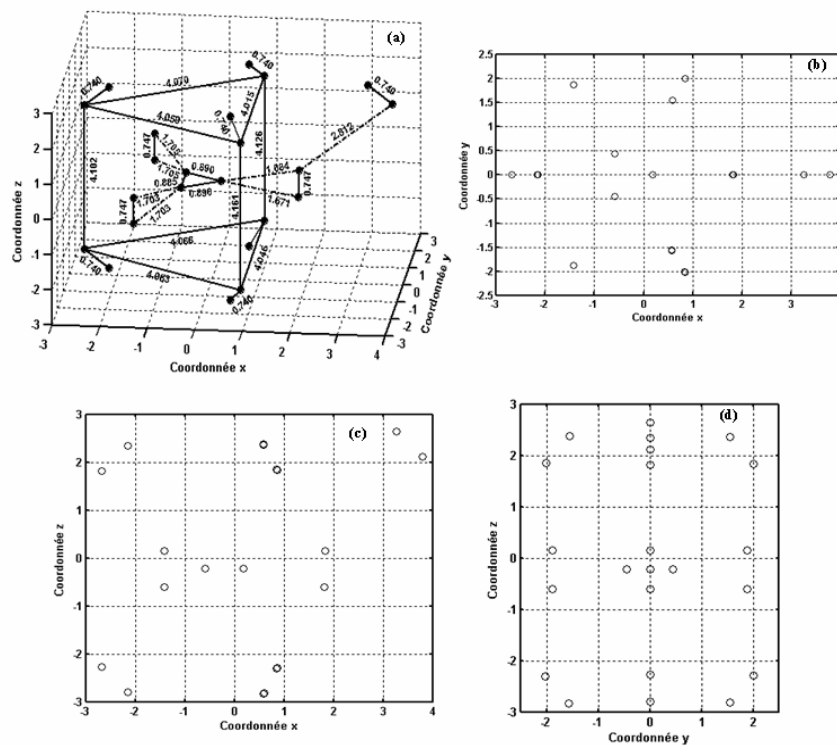
L'ION  $H_{23}^+$  ( $C_s$ )

Figure II-22 : Structure de l'ion  $H_{23}^+$  ( $C_s$ ) . (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

#### 4. Structures géométriques des agrégats $H_n^+$ ( $5 \leq n \leq 39$ ), de l'ion $H_3^+$ et de la molécule $H_2$ , proposées dans ce travail. Positions des protons par rapport au centre de masse

Pour les structures des agrégats  $H_n^+$  ( $5 \leq n \leq 23$ ) ainsi que pour l'ion  $H_3^+$  et la molécule  $H_2$ , on a pris comme valeurs caractéristiques les valeurs moyennes de toutes les valeurs calculées par différents auteurs et rassemblées dans les différents tableaux en annexe I. Pour les agrégats ayant des structures différentes, nous avons choisi la structure la plus commune à tous les auteurs.

Quant aux structures des agrégats  $H_n^+$  ( $25 \leq n \leq 39$ ), la proposition a été basée sur la structure de l'ion  $H_{33}^+$  prédite par E.W. Ignacio et S. Yamabe [6]. On a remarqué que la construction des structures des agrégats se fait de manière isotrope donc on a commencé à ajouter des molécules d'hydrogène à l'ion  $H_{23}^+$  jusqu'à obtention de l'ion  $H_{33}^+$  puis on poursuit l'ajout de molécules  $H_2$  jusqu'à la fermeture de la structure qui s'arrête à l'ion  $H_{39}^+$  où la symétrie est parfaitement semblable à celle de l'ion  $H_{33}^+$ . L'éloignement des molécules d'hydrogène ajoutées est le même que celui entre les dernières molécules  $H_2$  de l'ion  $H_{23}^+$ . La déformation du cœur  $H_3^+$  est respectée. Il faut surtout noter que ces structures ont été proposées dans le seul but de voir comment évoluer la section efficace notamment pour les gros agrégats qui n'existent pas dans la littérature.

##### L'ION $H_{25}^+$

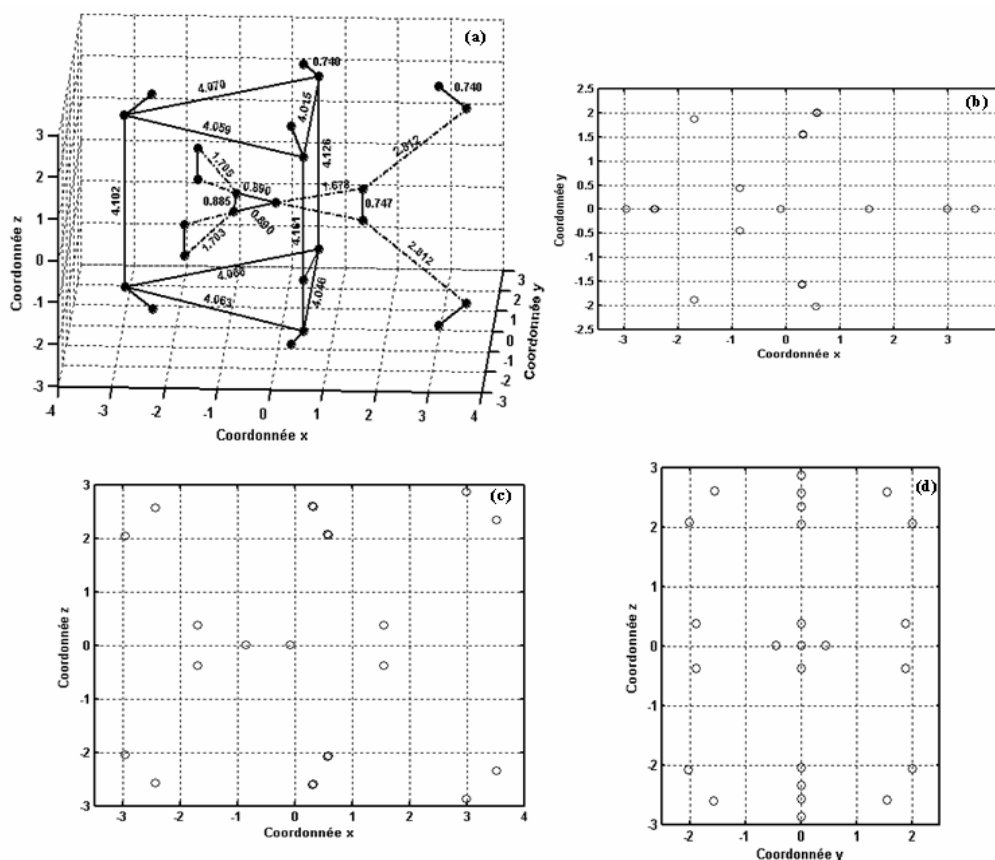


Figure II-23 : Structure de l'ion  $H_{25}^+$  proposé. (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

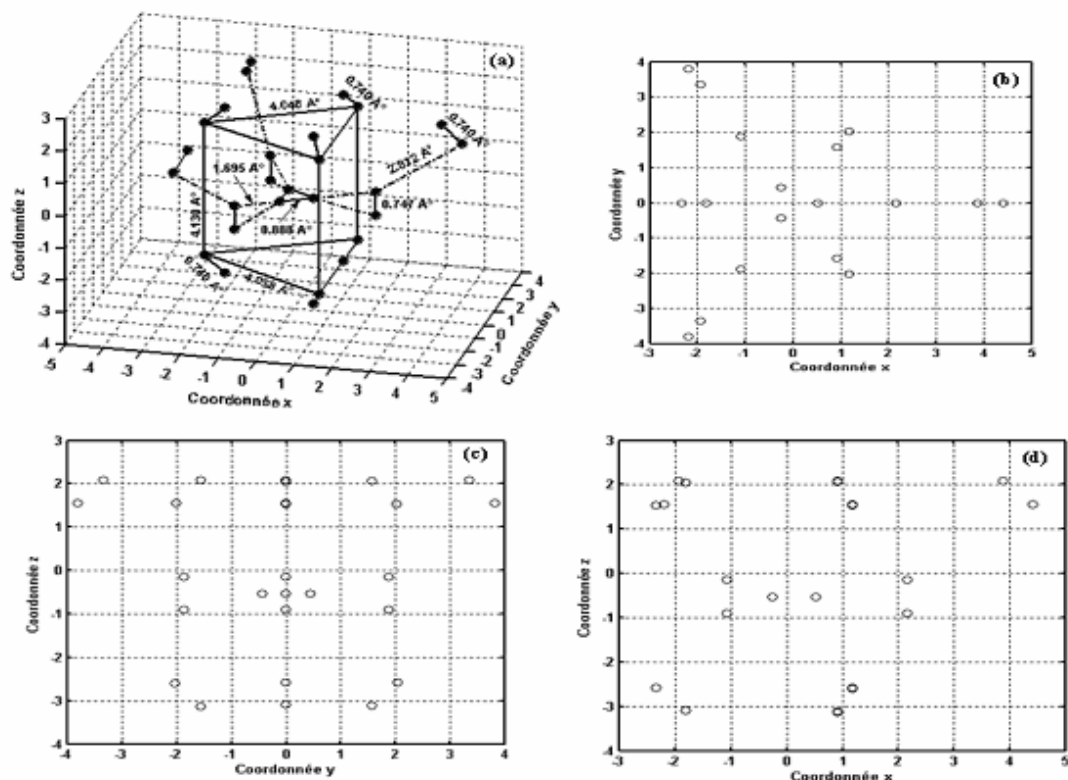
L'ION  $H_{27}^+$ 

Figure II-24 : Structure de l'ion  $H_{27}^+$  proposé. (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

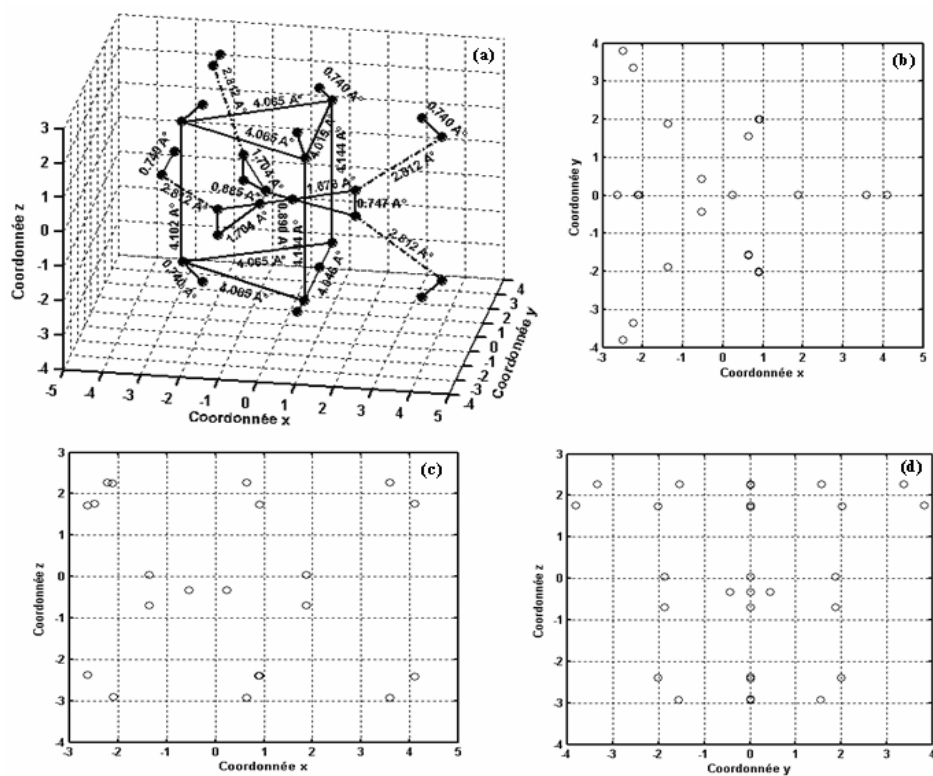
L'ION  $H_{29}^+$ 

Figure II-25 : Structure de l'ion  $H_{29}^+$  proposé. (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

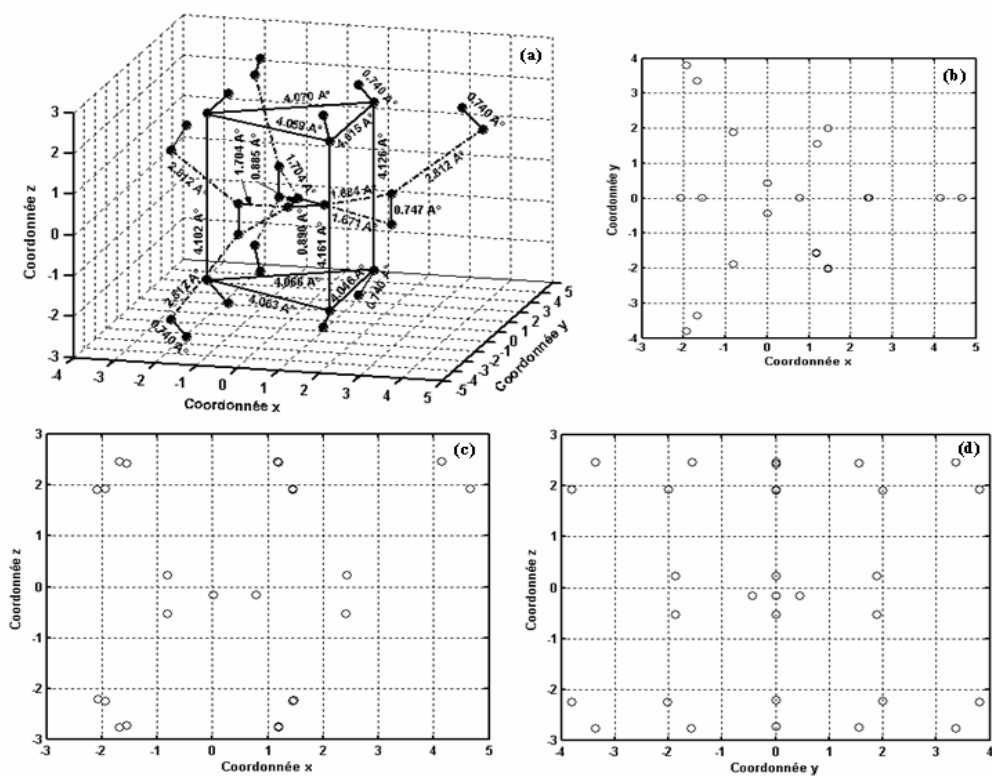
L'ION  $H_{31}^+$ 

Figure II-26 : Structure de l'ion  $H_{31}^+$  proposé. (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

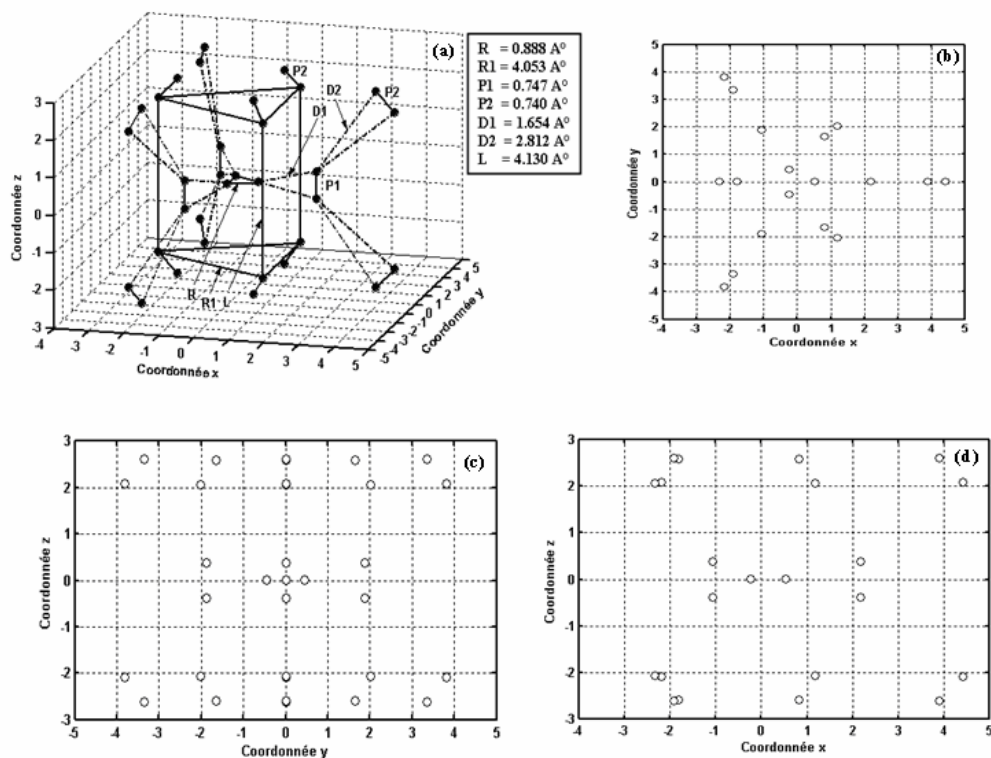
L'ION  $H_{33}^+$ 

Figure II-27 : Structure de l'ion  $H_{33}^+$  proposé. (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.





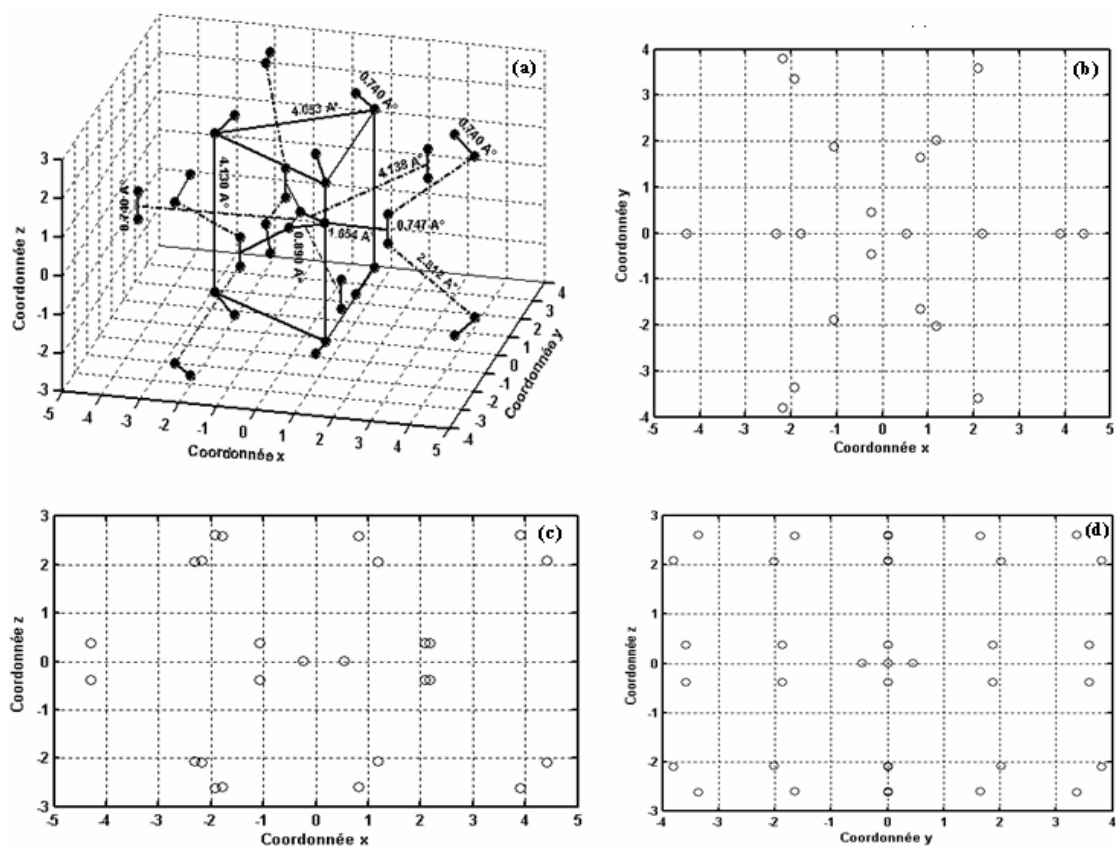
L'ION  $H_{39}^+$ 

Figure II-30 : Structure de l'ion  $H_{39}^+$  proposé. (a) Structure à trois dimensions, (b) Projection dans le plan Oxy, (c) Projection dans le plan Oxz, (d) Projection dans le plan Oyz.

## Annexe III

### Calcul des positions des protons des agrégats par rapport au centre de masse

Tout d'abord et pour faciliter le calcul, on a choisi le centre de masse du cœur  $H_3^+$  qu'on a placé dans le plan Oxy comme origine. Ensuite, on a fixé la première molécule  $H_2$  sur l'axe des x en tenant compte de sa déviation (si elle existe) par rapport au plan Oxy, puis on a calculé les coordonnées cartésiennes et on obtient une première position de l'agrégat qu'on a appelé positionnement de départ à partir duquel on a calculé la position du centre de masse de l'agrégat et enfin par une simple translation vers le centre de masse on trouve les coordonnées de chaque proton par rapport au centre de masse de l'agrégat.

Nous allons montrer par la suite la manière avec laquelle on a fait ce calcul et pour cela nous avons choisi les cas des ions  $H_{11}^+$  (figure III-1) et  $H_9^+$  (figure III-4).

#### 1. Cas de l'ion $H_{11}^+$

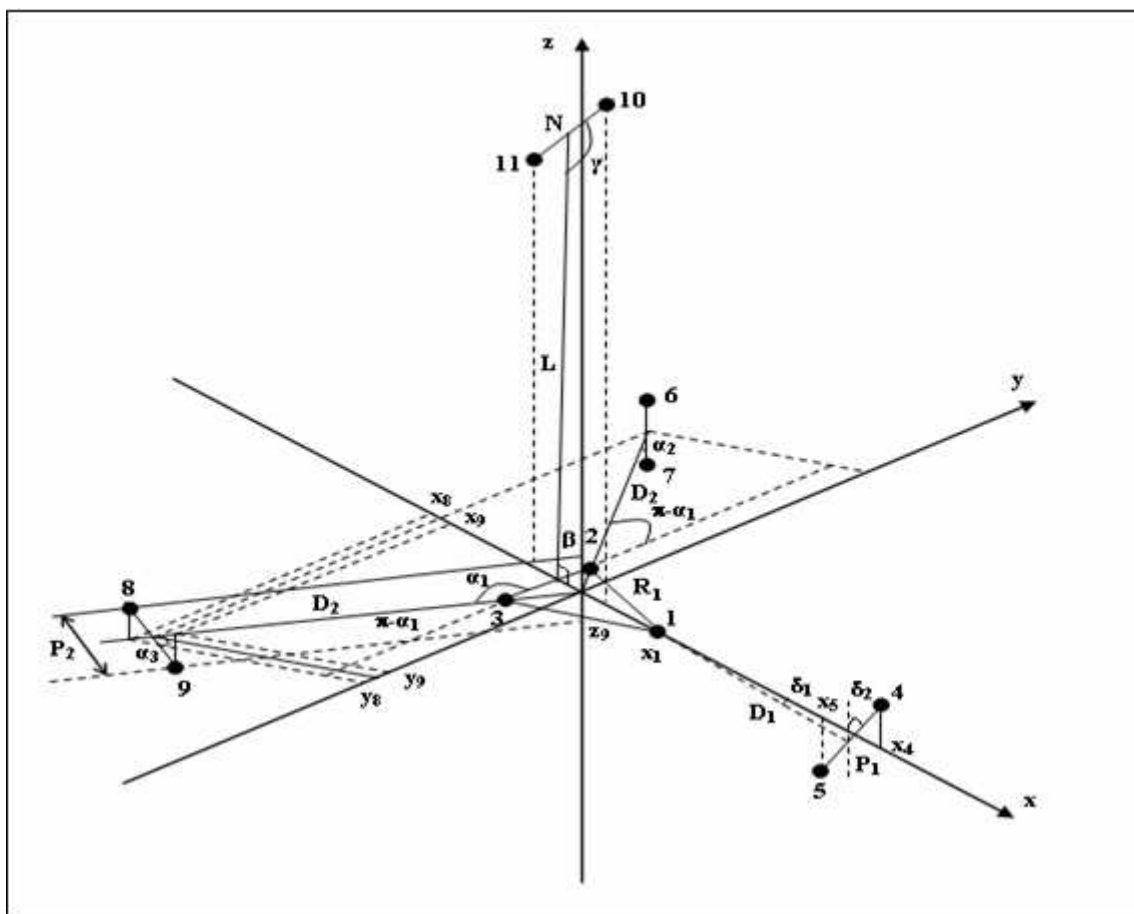


Figure III-1 : L'ion  $H_{11}^+$ .

L'ion cœur  $H_3^+$  forme un triangle isocèle. L'axe Ox représente sa médiane. Pour un triangle quelconque, le centre de masse se trouve à  $2/3$  du sommet et à  $1/3$  de la base.

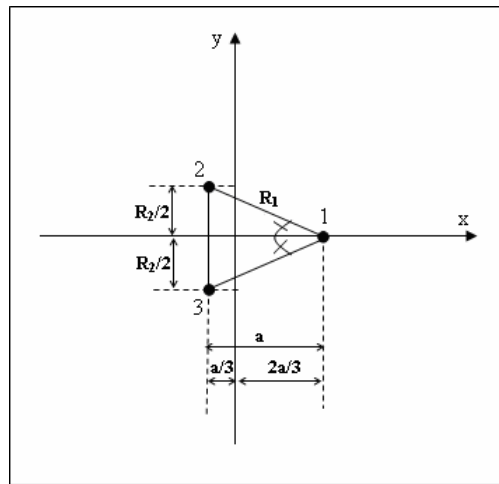


Figure III-2 : Projection du cœur  $H_3^+$  de l'ion  $H_{11}^+$  dans le plan Oxy.

Par conséquent,

$$a = \sqrt{R_1^2 - \left(\frac{R_2}{2}\right)^2}$$

D'où,

$$x_1 = \frac{2a}{3}, y_2 = 0 \text{ et } x_2 = x_3 = -\frac{a}{3}, y_2 = -y_3 = \frac{R_2}{2}$$

Comme le cœur  $H_3^+$  est placé dans le plan Oxy donc  $z_1 = z_2 = z_3 = 0$

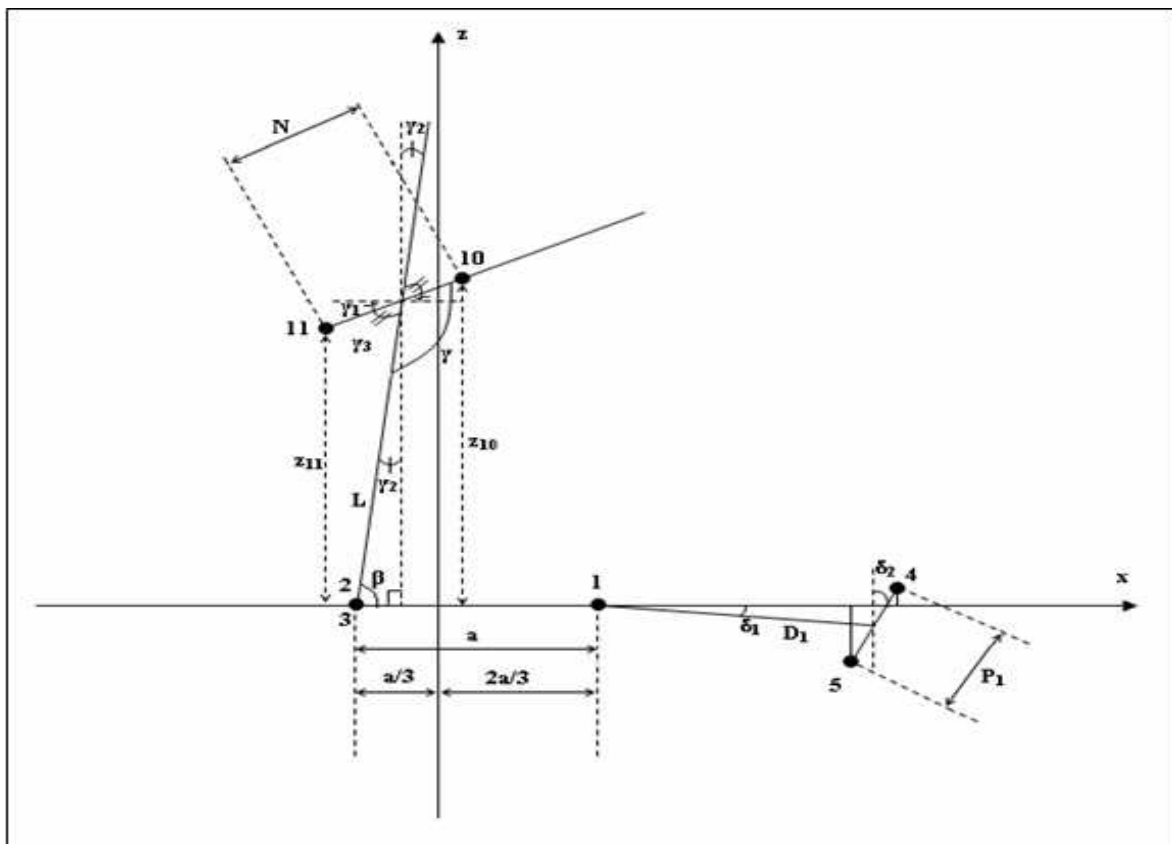


Figure III-3 : Projection de l'ion  $H_{11}^+$  dans le plan Oxz.

D'après la figure III-3, on aura les positions des protons 4 et 5 :

$$x_4 = \frac{2a}{3} + (D_1 + \frac{P_1 \sin \delta_2}{2}) \cos \delta_1 \text{ et } x_5 = \frac{2a}{3} + (D_1 - \frac{P_1 \sin \delta_2}{2}) \cos \delta_1,$$

$$y_4 = y_5 = 0 \text{ et } z_4 = -z_5 = \frac{P_1}{2} \cos \delta_2.$$

D'après la figure III-3, on aura les positions des protons 10 et 11 :

$$\gamma_2 = \frac{\pi}{2} - \beta, \quad \gamma_3 = \pi - \gamma \text{ et } \gamma_1 = \frac{\pi}{2} - \gamma_2 - \gamma_3 \text{ d'où } \gamma_1 = \beta + \gamma - \pi,$$

$$x_{10} = \frac{N \cos \gamma_1}{2} - \frac{a}{3} + L \cos \beta \text{ et } x_{11} = -\frac{N \cos \gamma_1}{2} - \frac{a}{3} + L \cos \beta,$$

$$y_{10} = y_{11} = 0,$$

$$z_{10} = L \sin \beta + \frac{N \sin \gamma_1}{2} \text{ et } z_{11} = L \sin \beta - \frac{N \sin \gamma_1}{2}.$$

Pour les protons 8 et 9, on aura d'après la figure III-1 :

$$x_8 = -\frac{a}{3} - (D_2 + \frac{P_2 \cos \alpha_3}{2}) \sin(\pi - \alpha_1) \text{ et } x_9 = -\frac{a}{3} - (D_2 - \frac{P_2 \cos \alpha_3}{2}) \sin(\pi - \alpha_1),$$

$$y_8 = -\frac{R_2}{2} - (D_2 + \frac{P_2 \cos \alpha_3}{2}) \cos(\pi - \alpha_1) \text{ et } y_9 = -\frac{R_2}{2} - (D_2 - \frac{P_2 \cos \alpha_3}{2}) \cos(\pi - \alpha_1),$$

$$z_8 = -z_9 = \frac{P_2 \sin \alpha_3}{2}.$$

De la même façon que pour les protons 8 et 9, on calcule les coordonnées des protons 6 et 7. On obtient :

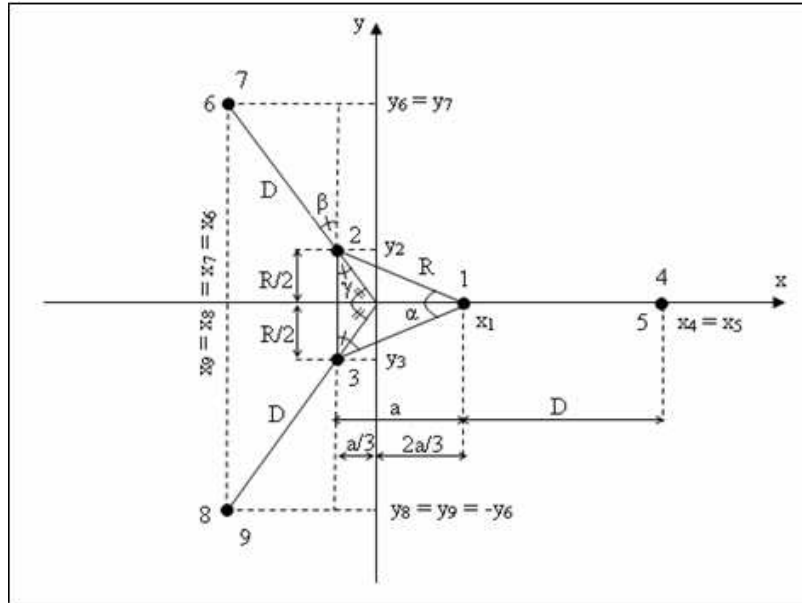
$$x_6 = -\frac{a}{3} - (D_2 + \frac{P_2 \cos \alpha_2}{2}) \sin(\pi - \alpha_1) \text{ et } x_7 = -\frac{a}{3} - (D_2 - \frac{P_2 \cos \alpha_2}{2}) \sin(\pi - \alpha_1),$$

$$y_6 = -\frac{R_2}{2} - (D_2 + \frac{P_2 \cos \alpha_2}{2}) \cos(\pi - \alpha_1) \text{ et } y_7 = -\frac{R_2}{2} - (D_2 - \frac{P_2 \cos \alpha_2}{2}) \cos(\pi - \alpha_1),$$

$$z_6 = -z_7 = \frac{P_2 \sin \alpha_2}{2}.$$

## 2. Cas simple de l'ion $H_3^+$

Comme cette molécule est plane et présente une symétrie parfaite donc son centre de masse coïncide avec celui de l'ion cœur  $H_3^+$ . Les trois molécules d'hydrogène sont perpendiculaires au plan Oxy. Le schéma de la figure III-4 représente une projection de cet ion dans le plan Oxy.

Figure III-4 : Projection de l'ion  $H_9^+$  dans le plan Oxy.

$$\text{On a : } a = \sqrt{R^2 - \left(\frac{R}{2}\right)^2} = \frac{R\sqrt{3}}{2} \text{ d'où } \frac{a}{3} = \frac{R\sqrt{3}}{6} \text{ et } \frac{2a}{3} = \frac{R}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Encore : } \operatorname{tg}\beta = \frac{\left(\frac{a}{3}\right)}{\left(\frac{R}{2}\right)} = \frac{\sqrt{3}}{3} \Rightarrow \beta = \frac{\pi}{6}$$

D'où, on obtient les coordonnées des différents protons :

$$x_1 = \frac{R}{\sqrt{3}}, x_2 = x_3 = -\frac{R\sqrt{3}}{6},$$

$$x_4 = x_5 = \frac{R}{\sqrt{3}} + D,$$

$$x_6 = x_7 = x_8 = x_9 = -\frac{R\sqrt{3}}{6} - D \sin \frac{\pi}{6}.$$

$$y_1 = 0, y_2 = -y_3 = \frac{R}{2},$$

$$y_4 = y_5 = 0,$$

$$y_6 = y_7 = \frac{R}{2} + D \cos \frac{\pi}{6} \text{ et } y_8 = y_9 = -y_6.$$

$$z_1 = z_2 = z_3 = 0,$$

$$z_4 = z_6 = z_8 = \frac{P}{2},$$

$$z_5 = z_7 = z_9 = -\frac{P}{2}.$$

## Annexe IV

### 1. Sections efficaces totales de dissociation

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale de dissociation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (Modèle brut)	Simulation (Modèle corrigé)
2	---	3.15 ± 0.47	3.15	2.55
3	0	2.77 ± 0.17	2.77	2.77
5	1	4.84 ± 0.36	5.62	5.08
7	2	7.59 ± 0.57	8.48	7.39
9	3	9.90 ± 0.50	11.32	9.72
11	4	11.34 ± 0.85	13.46	11.50
13	5	13.81 ± 0.69	15.89	13.55
15	6	15.87 ± 1.06	17.95	15.32
17	7	17.05 ± 1.14	20.33	17.31
19	8	20.50 ± 1.54	22.58	19.20
21	9	25.19 ± 1.14	25.62	21.72

Tableau IV-1 : Sections efficaces totales de dissociation en fonction de la taille de l'agrégat (Structures de M. Farizon et al., niveau TZP SCF).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale de dissociation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (Modèle brut)	Simulation (Modèle corrigé)
2	---	3.15 ± 0.47	3.16	2.57
3	0	2.77 ± 0.17	2.77	2.79
5	1	4.84 ± 0.36	5.56	5.06
7	2	7.59 ± 0.57	8.44	7.38
9	3	9.90 ± 0.50	11.25	9.67
11	4	11.34 ± 0.85	13.29	11.39
13	5	13.81 ± 0.69	15.67	13.45
15	6	15.87 ± 1.06	17.42	14.95

Tableau IV-2 : Sections efficaces totales de dissociation en fonction de la taille de l'agrégat (Structures de M. Farizon et al., niveau TZP CISD).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale de dissociation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (Modèle brut)	Simulation (Modèle corrigé)
3	0	2.77 ± 0.17	2.78	2.78
5	1	4.84 ± 0.36	5.54	5.07
7	2	7.59 ± 0.57	8.43	7.40
9	3	9.90 ± 0.50	11.25	9.67
11	4	11.34 ± 0.85	13.80	11.80
13	5	13.81 ± 0.69	15.95	13.67
15	6	15.87 ± 1.06	18.59	15.81
17	7	17.05 ± 1.14	21.26	18.02
19	8	20.50 ± 1.54	23.20	19.75
21	9	25.19 ± 1.14	25.41	21.64
23	10	27.04 ± 2.34	27.61	23.54

Tableau IV-3 : Sections efficaces totales de dissociation en fonction de la taille de l'agrégat (Structures de E. W. Ignacio et al., niveau MP2/6-311G\*).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale de dissociation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (Modèle brut)	Simulation (Modèle corrigé)
3	0	2.77 ± 0.17	2.80	2.80
5	1	4.84 ± 0.36	5.59	5.15
7	2	7.59 ± 0.57	8.38	7.33
9	3	9.90 ± 0.50	11.24	9.69
11	4	11.34 ± 0.85	13.32	11.44
13	5	13.81 ± 0.69	15.41	13.17

Tableau IV-4 : Sections efficaces totales de dissociation en fonction de la taille de l'agrégat (Structures de I. Stich et al., niveau DFT).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale de dissociation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (Modèle brut)	Simulation (Modèle corrigé)
2	---	3.15 ± 0.47	3.15	2.55
3	0	2.77 ± 0.11	2.78	2.78
5	1	4.84 ± 0.36	5.58	5.07
7	2	7.59 ± 0.57	8.41	7.36
9	3	9.90 ± 0.50	11.24	9.67
11	4	11.34 ± 0.85	13.34	11.40

Tableau IV-5 : Sections efficaces totales de dissociation en fonction de la taille de l'agrégat (Structures de R. Prosmi et al., niveau CCSD(T) cc-pV(T/Q)Z).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale de dissociation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (Modèle brut)	Simulation (Modèle corrigé)
H <sub>13</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	5	13.81 ± 0.69	15.58	13.38
H <sub>13</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			15.60	13.39
H <sub>15</sub> <sup>+</sup> (C <sub>3v</sub> )	6	15.87 ± 1.06	18.68	15.98
H <sub>15</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			18.32	15.64
H <sub>17</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	7	17.05 ± 1.14	20.54	17.59
H <sub>17</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			20.65	17.63
19	8	20.50 ± 1.54	23.19	19.75
21	9	25.19 ± 1.14	25.19	21.49
23	10	27.04 ± 2.34	27.80	23.65
25	11	29.64 ± 1.41	30.18	25.73
27	12	31.57 ± 2.37	32.86	27.93

Tableau IV-6 : Sections efficaces totales de dissociation en fonction de la taille de l'agrégat (Structures de M. Barbatti et al., niveaux (MP2)/6-311G(*mp*) et (MP4)/6-311G(*mp*) et [CCSD(T)]/6-311G(*1p*) et [CCSD(T)]/6-311G(*2p*)).



Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale de dissociation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (Modèle brut)	Simulation (Modèle corrigé)
2	---	3.15 ± 0.47	3.16	2.50
3	0	2.77 ± 0.17	2.76	2.76
5	1	4.84 ± 0.36	5.67	5.14
7	2	7.59 ± 0.57	8.43	7.39
9	3	9.90 ± 0.50	11.26	9.67
11	4	11.34 ± 0.85	13.38	11.44
13	5	13.81 ± 0.69	15.68	13.45
15	6	15.87 ± 1.06	18.56	15.87
17	7	17.05 ± 1.14	21.18	18.03
19	8	20.50 ± 1.54	23.18	19.73
21	9	25.19 ± 1.14	25.38	21.65
23	10	27.04 ± 2.34	27.57	23.54
25	11	29.64 ± 1.41	29.81	25.41
27	12	31.57 ± 2.37	32.87	27.93
29	13	33.02 ± 3.50	35.06	29.76
31	14	37.62 ± 2.82	37.34	31.70
33	15	44.31 ± 6.65	39.54	33.56
35	16	44.98 ± 6.75	41.79	35.58
37	17	---	43.89	37.40
39	18	---	46.16	39.35

Tableau IV-7 : Section efficace totale de dissociation des agrégats H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures proposées).

## 2. Sections efficaces totales d'ionisation

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale d'ionisation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>	
		Expérience [17]	Simulation (Modèle corrigé)
2	---	2.65 ± 0.39	2.15
3	0	1.21 ± 0.18	1.21
5	1	3.34 ± 0.50	3.26
7	2	6.33 ± 0.95	5.28
9	3	7.86 ± 1.18	7.28
11	4	10.98 ± 1.65	9.02
13	5	12.87 ± 1.93	10.84
15	6	14.45 ± 2.17	12.35
17	7	13.68 ± 2.05	14.17
19	8	17.65 ± 2.65	15.89
21	9	17.88 ± 2.68	17.87

Tableau IV-8 : Section efficace totale d'ionisation d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de M. Farizon et al., niveau TZP SCF).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale d'ionisation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>	
		Expérience [17]	Simulation (Modèle corrigé)
2	---	2.65 ± 0.39	2.15
3	0	1.21 ± 0.18	1.22
5	1	3.34 ± 0.50	3.27
7	2	6.33 ± 0.95	5.27
9	3	7.86 ± 1.18	7.26
11	4	10.98 ± 1.65	8.97
13	5	12.87 ± 1.93	10.76
15	6	14.45 ± 2.17	12.12

Tableau IV-9 : Section efficace totale d'ionisation d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de M. Farizon et al., niveau TZP CISD).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale d'ionisation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>	
		Expérience [17]	Simulation (Modèle corrigé)
3	0	1.21 ± 0.18	1.21
5	1	3.34 ± 0.50	3.27
7	2	6.33 ± 0.95	5.28
9	3	7.86 ± 1.18	7.26
11	4	10.98 ± 1.65	9.16
13	5	12.87 ± 1.93	10.82
15	6	14.45 ± 2.17	12.73
17	7	13.68 ± 2.05	14.63
19	8	17.65 ± 2.65	16.20
21	9	17.88 ± 2.68	17.87
23	10	20.89 ± 3.13	19.61

Tableau IV-10 : Section efficace totale d'ionisation d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de E. W. Ignacio et al., niveau MP2/6-311G\*).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale d'ionisation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>	
		Expérience [17]	Simulation (Modèle corrigé)
2	---	2.65 ± 0.39	2.14
3	0	1.21 ± 0.18	1.21
5	1	3.34 ± 0.50	3.27
7	2	6.33 ± 0.95	5.26
9	3	7.86 ± 1.18	7.26
11	4	10.98 ± 1.65	8.96

Tableau IV-11 : Section efficace totale d'ionisation d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de R. Prosimi et al., niveau CCSD(T) cc-pV(T/Q)Z).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale d'ionisation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>	
		Expérience [17]	Simulation (Modèle corrigé)
5	1	3.34 ± 0.50	3.37
7	2	6.33 ± 0.95	5.28
9	3	7.86 ± 1.18	7.27
11	4	10.98 ± 1.65	8.98
13	5	12.87 ± 1.93	10.65

Tableau IV-12 : Section efficace totale d'ionisation d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de I. Stich et al., niveau DFT).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale d'ionisation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>	
		Expérience [17]	Simulation (Modèle corrigé)
H <sub>13</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	5	12.87 ± 1.93	10.72
H <sub>13</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			10.80
H <sub>15</sub> <sup>+</sup> (C <sub>3v</sub> )	6	14.45 ± 2.17	12.85
H <sub>15</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			12.69
H <sub>17</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	7	13.68 ± 2.05	14.33
H <sub>17</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			14.47
19	8	17.65 ± 2.65	16.21
21	9	17.88 ± 2.68	17.81
23	10	20.89 ± 3.13	19.66
25	11	20.16 ± 3.02	21.50
27	12	25.36 ± 3.80	23.39

Tableau IV-13 : Section efficace totale d'ionisation d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de M. Barbatti et al., niveaux (MP2)/6-311G(*mp*) et (MP4)/6-311G(*mp*) et [CCSD(T)]/6-311G(*1p*) et [CCSD(T)]/6-311G(*2p*)).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace totale d'ionisation en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>	
		Expérience [17]	Simulation (Modèle corrigé)
2	---	2.65 ± 0.39	2.11
3	0	1.21 ± 0.18	1.21
5	1	3.34 ± 0.50	3.28
7	2	6.33 ± 0.95	5.28
9	3	7.86 ± 1.18	7.27
11	4	10.98 ± 1.65	8.99
13	5	12.87 ± 1.93	10.77
15	6	14.45 ± 2.17	12.81
17	7	13.68 ± 2.05	14.65
19	8	17.65 ± 2.65	16.20
21	9	17.88 ± 2.68	17.87
23	10	20.89 ± 3.13	19.62
25	11	20.16 ± 3.02	21.27
27	12	25.36 ± 3.80	23.41
29	13	23.52 ± 3.53	25.05
31	14	27.94 ± 4.19	26.73
33	15	29.80 ± 4.47	28.38
35	16	37.06 ± 5.56	30.10
37	17	---	31.76
39	18	---	33.48

Tableau IV-14 : Section efficace totale d'ionisation d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures proposées).

### 3. Sections efficaces de capture électronique

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace de capture électronique en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> seul)	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + molécules H <sub>2</sub> )
3	0	0.38 ± 0.05	0.38	0.38
		0.40 ± 0.06	0.40	0.40
5	1	0.44 ± 0.07	0.38	0.39
		0.38 ± 0.06	0.40	0.41
7	2	0.39 ± 0.06	0.38	0.39
		0.45 ± 0.07	0.40	0.41
9	3	0.49 ± 0.07	0.38	0.39
			0.40	0.41
11	4	0.35 ± 0.06	0.38	0.40
		0.44 ± 0.08	0.40	0.41
13	5	0.39 ± 0.06	0.38	0.39
		0.48 ± 0.07	0.40	0.42
15	6	0.41 ± 0.06	0.38	0.40
		0.43 ± 0.06	0.40	0.42
17	7	0.43 ± 0.06	0.38	0.40
			0.40	0.42
19	8	0.43 ± 0.06	0.38	0.40
		0.46 ± 0.07	0.40	0.42
21	9	0.49 ± 0.07	0.38	0.41
		0.44 ± 0.07	0.40	0.43

Tableau IV-15 : Section efficace de capture électronique d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact sur un atome d'hélium à 60 keV/uma (Structures de M. Farizon et al., niveau TZP SCF).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace de capture électronique en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> seul)	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + molécules H <sub>2</sub> )
3	0	0.38 ± 0.05	0.38	0.38
		0.40 ± 0.06	0.40	0.40
5	1	0.44 ± 0.07	0.39	0.39
		0.38 ± 0.06	0.41	0.41
7	2	0.39 ± 0.06	0.39	0.39
		0.45 ± 0.07	0.41	0.41
9	3	0.49 ± 0.07	0.41	0.41
11	4	0.35 ± 0.06	0.39	0.40
		0.44 ± 0.08	0.41	0.41
13	5	0.39 ± 0.06	0.39	0.40
		0.48 ± 0.07	0.40	0.42
15	6	0.41 ± 0.06	0.38	0.40
		0.43 ± 0.06	0.40	0.42

Tableau IV-16 : Section efficace de capture électronique d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de M. Farizon et al., niveau TZP CISD).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace de capture électronique en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> seul)	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + molécules H <sub>2</sub> )
5	1	0.44 ± 0.07	0.40	0.41
		0.38 ± 0.06	0.42	0.42
7	2	0.39 ± 0.06	0.39	0.40
		0.45 ± 0.07	0.41	0.41
9	3	0.49 ± 0.07	0.41	0.42
11	4	0.35 ± 0.06	0.39	0.40
		0.44 ± 0.08	0.41	0.42
13	5	0.39 ± 0.06	0.39	0.40
		0.48 ± 0.07	0.41	0.42

Tableau IV-17 : Section efficace de capture électronique d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de I. Stich et al., niveau DFT).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace de capture électronique en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> seul)	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + molécules H <sub>2</sub> )
5	1	0.44 ± 0.07 0.38 ± 0.06	0.39 0.41	0.39 0.41
7	2	0.39 ± 0.06 0.45 ± 0.07	0.39 0.40	0.39 0.41
9	3	0.49 ± 0.07	0.40	0.41
11	4	0.35 ± 0.06 0.44 ± 0.08	0.39 0.41	0.40 0.42

Tableau IV-18 : Section efficace de capture électronique d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de R. Prosmiti et al., niveau CCSD(T) cc-pV(T/Q)Z).



Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace de capture électronique en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> seul)	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + molécules H <sub>2</sub> )
3	0	0.38 ± 0.05 0.40 ± 0.06	0.39 0.40	0.39 0.40
5	1	0.44 ± 0.07 0.38 ± 0.06	0.38 0.41	0.39 0.41
7	2	0.39 ± 0.06 0.45 ± 0.07	0.38 0.40	0.39 0.41
9	3	0.49 ± 0.07	0.38 0.40	0.39 0.41
11	4	0.35 ± 0.06 0.44 ± 0.08	0.38 0.40	0.39 0.41
13	5	0.39 ± 0.06 0.48 ± 0.07	0.38 0.40	0.39 0.42
15	6	0.41 ± 0.06 0.43 ± 0.06	0.38 0.41	0.40 0.42
17	7	0.43 ± 0.06	0.38 0.41	0.40 0.42
19	8	0.43 ± 0.06 0.46 ± 0.07	0.38 0.41	0.41 0.43
21	9	0.49 ± 0.07 0.44 ± 0.07	0.38 0.41	0.41 0.43
23	10	0.49 ± 0.07	0.38 0.40	0.41 0.43

Tableau IV-19 : Section efficace de capture électronique d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de E. W. Ignacio et al., niveau MP2/6-311G\*).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace de capture électronique en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> seul)	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + molécules H <sub>2</sub> )
H <sub>13</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	5	0.39 ± 0.06 0.48 ± 0.07	0.39	0.40
H <sub>13</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			0.40	0.42
H <sub>15</sub> <sup>+</sup> (C <sub>3v</sub> )	6	0.41 ± 0.06 0.43 ± 0.06	0.39	0.40
H <sub>15</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			0.40	0.42
H <sub>17</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	7	0.43 ± 0.06	0.39	0.41
H <sub>17</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )			0.40	0.42
19	8	0.43 ± 0.06 0.46 ± 0.07	0.38 0.40	0.41 0.42
21	9	0.49 ± 0.07 0.44 ± 0.07	0.38 0.40	0.41 0.43
23	10	0.49 ± 0.07	0.38 0.41	0.41 0.43
25	11	0.38 ± 0.06	0.38 0.41	0.42 0.44
27	12	0.44 ± 0.07	0.38 0.41	0.42 0.44

Tableau IV-20 : Section efficace de capture électronique d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures de M. Barbatti et al., niveaux (MP2)/6-311G(*mp*) et (MP4)/6-311G(*mp*) et [CCSD(T)]/6-311G(1*p*) et [CCSD(T)]/6-311G(2*p*)).

Taille de l'agrégat, n	Nombre de molécules H <sub>2</sub> , m	Section efficace de capture électronique en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>		
		Expérience [17]	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> seul)	Simulation (cœur H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + molécules H <sub>2</sub> )
2	---	0.0031 ± 0.0005	---	0.0023
3	0	0.38 ± 0.05 0.40 ± 0.06	0.38 0.40	0.38 0.40
5	1	0.44 ± 0.07 0.38 ± 0.06	0.39 0.41	0.39 0.42
7	2	0.39 ± 0.06 0.45 ± 0.07	0.38 0.41	0.39 0.41
9	3	0.49 ± 0.07	0.39 0.40	0.40 0.41
11	4	0.35 ± 0.06 0.44 ± 0.08	0.39 0.40	0.40 0.41
13	5	0.39 ± 0.06 0.48 ± 0.07	0.39 0.40	0.40 0.42
15	6	0.41 ± 0.06 0.43 ± 0.06	0.38 0.40	0.40 0.42
17	7	0.43 ± 0.06	0.38 0.40	0.41 0.42
19	8	0.43 ± 0.06 0.46 ± 0.07	0.38 0.41	0.41 0.43
21	9	0.49 ± 0.07 0.44 ± 0.07	0.38 0.40	0.41 0.43
23	10	0.49 ± 0.07	0.38 0.40	0.42 0.43
25	11	0.38 ± 0.06	0.39 0.41	0.42 0.44
27	12	0.44 ± 0.07	0.39 0.41	0.43 0.44
29	13	0.44 ± 0.07	0.38 0.40	0.43 0.44
31	14	0.41 ± 0.08	0.39 0.40	0.43 0.44
33	15	0.41 ± 0.07	0.38 0.40	0.43 0.44
35	16	0.56 ± 0.09	0.38 0.41	0.43 0.45
37	17	---	0.38 0.41	0.44 0.45
39	18	---	0.39 0.41	0.45 0.45

Tableau IV-21: Section efficace de capture électronique d'un agrégat H<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>) par impact d'atomes d'hélium à 60 keV/uma (Structures proposées).

---

### Références Bibliographiques

- [1] Y. Yamaguchi, J. F. Gaw, R. B. Remington, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 86 5072 (1987).
- [2] K. Hirao, S. Yamabe, Chem. Phys. 80 237 (1983).
- [3] M. Farizon, B. Farizon-Mazuy, N. V. DE Castro Faria, H. Chermette. Chem. Phys. Lett. 177 4,5 (1991).
- [4] R. Prosmiti, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio. J. Phys. Chem. A, 107, 4768-4772 (2003).
- [5] M. Farizon, H. Chermette, B. Farizon-Mazuy, J. Chem. Phys. 96 (2) (1992).
- [6] E. W. Ignacio, S. Yamabe, Chem. Phys. Lett. 287 563-569 (1998).
- [7] I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, Chem. Phys. Lett. 107 9482 (1997).
- [8] R. Röhse , W. Kutzelnigg, R. Jaquet, W. Klopper, J. Chem. Phys. 101 : 2231 (1994).
- [9] W. Kolos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 49 : 404 (1968).
- [10] R. Prosmiti, A. Buchachenko, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio. Theor. Chem. Acc. 106: 426-433 (2003).
- [11] M. Barbatti, G. Jalbert, M. A. C. Nascimento, J. Chem. Phys. 113 10 (2000).
- [12] B. Farizon, M. Farizon, H. Razafinjanahary, H. Chermette, Phys. Rev. B 60 6 (1999).
- [13] M. Barbatti, G. Jalbert, M. A. C. Nascimento, J. Chem. Phys. 114 (16):7066-7072 (2001).
- [14] K. Hiraoka, J. Chem. Phys. 87 4048 (1987).
- [15] K. Hiraoka, T. Mori, J. Chem. Phys. 91 4821 (1989).
- [16] M. Farizon, Thèse de doctorat, Lyon (1988).
- [17] S. Louc, Thèse de Doctorat, Lyon I (1997).