HAL
open science

Etude expérimentale de la formation de l'ion d'hydrogène négatif lors de collisions entre un ion positif et une cible atomique ou moléculaire

Elie Lattouf

▶ **To cite this version:**

Elie Lattouf. Etude expérimentale de la formation de l'ion d'hydrogène négatif lors de collisions entre un ion positif et une cible atomique ou moléculaire. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université de Caen, 2013. Français. NNT : . tel-00915849

HAL Id: tel-00915849

https://theses.hal.science/tel-00915849v1

Submitted on 9 Dec 2013

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

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

Université de Caen Basse-Normandie

Ecole doctorale S.I.M.E.M.

Thèse de doctorat

présentée et soutenue le : *25/10/2013*

par

Elie LATTOUF

pour obtenir le

Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie

Spécialité : *Milieux dilués et optique fondamentale*

Etude expérimentale de la formation de l'ion d'hydrogène négatif lors de collisions entre un ion positif et une cible atomique ou moléculaire

Directeur de thèse : *Jean-Yves CHESNEL*

Jury

Hervé JOUIN,	Professeur des Universités,	Université Bordeaux 1 (rapporteur, président)
Bruno MANIL,	Professeur des Universités,	Université Paris 13 (rapporteur)
Richard BREDY,	Maître de conférences,	Université Lyon 1
Eric GIGLIO,	Chargé de recherche CNRS,	CIMAP-GANIL Caen
Bernd HUBER,	Ingénieur de recherche CEA,	CIMAP-GANIL Caen
Jean-Yves CHESNEL,	Professeur des Universités,	Université de Caen (directeur de thèse)

À la mémoire de mon père,

À ma mère,

À mes deux sœurs.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Centre de Recherche sur les Ions, les matériaux et la Photonique (CIMAP) dans le groupe Atomes, Molécules et Agrégats (AMA). La partie expérimentale de ce travail a été réalisée à l'installation Aribe du Grand Accélérateur National des Ions Lourds (GANIL). Je remercie Serge Bouffard, directeur du CIMAP, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je remercie également Lamri Adoui d'avoir facilité mon intégration au sein de l'équipe AMA qu'il dirige et d'avoir veillé à mon bien-être.

Je tiens à remercier également l'Université de Caen Basse-Normandie (UniCaen), le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MESR) et le programme Balaton pour leur soutien financier durant cette thèse.

Je remercie profondément Jean-Yves Chesnel, mon directeur de thèse, la pierre angulaire de ce travail de thèse. Sa vision globale, son optimisme et sa personnalité calme et courageuse m'ont permis d'effectuer ma thèse dans une ambiance très agréable. Je suis reconnaissant pour son encadrement au niveau expérimental et de la modélisation, pour les connaissances qu'il m'a apportées en physique des collisions, pour la compréhension des données expérimentales, leur analyse et pour son aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit. Je le remercie autant pour son exigence et sa persévérance pour aboutir finalement à des interprétations aussi profondes que possible. Il m'a transmis beaucoup de qualités professionnelles pour lesquelles je lui exprime ma profonde gratitude.

Je suis particulièrement reconnaissant à François Frémont de m'avoir conseillé de choisir ce sujet de thèse.

Je souhaite remercier très chaleureusement Bernd Huber qui m'a fait profiter de sa grande expérience et de ses précieuses connaissances.

Je remercie également Patrick Rousseau pour avoir contribué à ma formation au niveau expérimental au début de ma thèse.

La partie expérimentale de cette thèse nécessitait l'utilisation d'un faisceau d'ions. Chaque expérience était réalisée sur un temps d'une semaine en fonctionnement continu 24h/24h. Dans ce contexte, je remercie très chaleureusement Jean-Yves

Chesnel, Bernd Huber, Patrick Rousseau, Jimmy Rangama, Alicja Domarcka, Alain Méry, Jean-Christophe Poully et John Tanis, qui n'ont pas ménagé leurs efforts pour la réussite des expériences.

Je remercie nos collaborateurs Hongrois Béla Sulik, Zoltàn Juhàsz, Sándor Kovács de l'institut ATOMKI de Debrecen pour leur contribution aux expériences. Mes remerciements vont également à Erika Bene pour les calculs des énergies potentielles d'interaction à 2 corps. Je suis aussi reconnaissant à tous mes collaborateurs Hongrois pour leur hospitalité lors de nos séjours au sein de leur institut. La qualité des discussions scientifiques que j'ai partagées avec eux a été décisive pour l'analyse des données et des observations expérimentales.

Je remercie particulièrement l'équipe technique du CIMAP qui était toujours prête à nous dépanner et à nous aider durant les expériences : Stéphane Guillous et Fabien Noury pour la faisceaulogie, et Jean-Marc Ramillon, Daniel Lelièvre, Tom Madi, Thierry Been et Patrick Guinement pour le support technique.

J'adresse ma gratitude à Hervé Jouin et Bruno Manil pour avoir gentillement accepté de rapporter sur cette thèse. Je remercie également Richard Brédy, Bernd Huber, Eric Giglio et Jean-Yves Chesnel pour avoir fait partie du Jury présidé par Hervé Jouin.

Je remercie tous les membres du laboratoire CIMAP sans qui ce travail de thèse n'aurait pas été aussi agréable. En particulier :

- Benoît Gervais pour sa bonne volonté et son enthousiasme à m'apporter plein d'informations concernant les théories et les simulations ;
- Eric Giglio pour sa porte ouverte à chaque fois que j'avais besoin d'un renseignement théorique et pour son sourire accueillant ;
- Jimmy Rangama pour son sourire et pour nos discussions autour de la technologie. Un vrai amoureux de la fameuse carte électronique Arduino.
- Alicja Domaracka pour avoir partagé, outre de nombreuses heures d'expériences, le même bureau pendant un an et pour les pauses café lors des dures matinées hivernales.
- Alain Méry pour sa sérénité, pour m'avoir appris à utiliser SIMION et pour la vidéo où il essayait d'ouvrir sa voiture avec une balle de Tennis percée (vidéo bien sauvegardée).

- Philippe Marie avec lequel j'ai eu la chance d'effectué plusieurs heures d'enseignement à l'Université de Caen. Je le remercie pour son amitié, son humour et sa personnalité très vive.
- Jean-Christophe Poully pour sa personnalité amicale et agréable.
- Rémi Maisonny pour m'avoir appris plein de vocabulaire et pour nos discussions sur la physique et autre lors des repas ;
- Pierre Salou pour son amitié et sa personnalité aimable et pour m'avoir appris à faire de l'escalade.
- Michael Capron pour les discussions sur la physique, pour les McDo et pour son amitié. Merci de m'avoir bien corrigé mon français. Une vraie encyclopédie et un humour adorable.
- Hermann Rothard pour son amour pour la bière et la cuisine libanaise.
- Sylvain Maclot pour sa personnalité dynamique.
- Aude Ventura pour sa visite au Liban à Noël, pour les fous rires, pour l'escalade et pour son amitié.
- Florent Starecki pour son dynamisme et nos discussions autour de la vie, les situations mondiales et d'autres.

A titre personnel je remercie Bastien Galhaut, mon colocataire pour 2 ans, pour m'avoir supporté et pour son soutien moral et qui va malgré tout s'engager bientôt pour une thèse à la Marine Nationale (doigts croisés). Je souhaite remercier très chaleureusement Annie Ollivier, Mathilde Galhaut, Yohann Fouques, Delphine Levavasseur, Vivien Ménard, Anne Laure, Evelyne James.

J'adresse un grand merci à ma mère Milia, mes 2 sœurs Ghada et Diana, ainsi que mon beau-frère Habib. Je les remercie tous pour leur soutien infatigable et leur encouragement.

Pour terminer, je remercie mon neveu Raphaël et mes 2 nièces Anna-Maria et Pia-Thérésa pour tous les bisous angéliques qu'ils m'ont envoyé sur Skype durant ma thèse.

Table des matières

Table des matières 9
Introduction générale 15
1 Les ions négatifs : état de l'art 19
1.1 Généralités sur les ions 19
1.1.1 Les ions dans l'histoire 19
1.1.2 Interaction ions lents-atomes (ou molécules) 20
1.1.3 Formation des ions négatifs par des processus de collision 22
1.1.3.1 Formation des ions négatifs à la surface des métaux 24
1.1.3.2 Formation des ions négatifs dans les gaz denses et les plasmas 24
1.1.3.3 Formation des ions négatifs par transferts monoélectroniques lors de doubles collisions 26
1.1.3.4 Sources d'ions négatifs 29
1.2 L'ion négatif de l'hydrogène 30
1.2.1 Propriétés Physiques de l'ion H^- 31
1.2.1.1 Les états électroniques de l'ion H^- 31
1.2.1.2 Opacité des atmosphères stellaires dans le domaine IR 34
1.3 Formation de l'ion H^- lors de collisions entre un ion positif et une cible neutre 34
1.3.1 Etat de l'art 34
1.3.2 Présente étude : motivations et systèmes étudiés 37
2 Dispositif expérimental et analyse des résultats expérimentaux 39
2.1 Introduction 39
2.2 Dispositif expérimental 40
2.2.1 La source d'ions 40
2.2.1.1 Chauffage stochastique des électrons 40
2.2.1.2 Confinement du plasma 42

2.2.1.3 Extraction des ions 42
2.2.1.4 Séparations des espèces produites 42
2.2.2 Ligne de transport 43
2.2.3 Production de la cible – Jet effusif 43
2.2.3.1 Préparation de la cible d'eau 44
2.2.4 La Chambre de Collision 45
2.2.5 Caractéristiques du système de détection 47
2.2.5.1 Le paramètre k 48
2.2.5.2 La résolution 49
2.2.5.3 Le détecteur 50
2.2.5.4 Chaîne Electronique 50
2.2.5.5 Spectrométrie de masse à temps de vol 52
2.2.6 Développement instrumental 54
2.2.6.1 Objectif 54
2.2.6.2 Principe de fonctionnement 55
2.2.6.3 Description 57
2.2.6.4 Test et validation du développement instrumental 59
2.3 Analyse des spectres d'anions 65
2.3.1 Détermination des sections efficaces doublement différentielles en angle et en énergie d'émission 65
2.3.2 Détermination de la densité $\boldsymbol{n_c}$ de la cible 67
2.3.3 Détermination de la section efficace simplement différentielle 69
2.3.4 Détermination de la section efficace totale 69
2.2 Analyse des spectres de masse à temps de vol 69
3 Etude expérimentale de la formation des anions lors des collisions à basses énergies 73
3.1 Collision OH^+ + Ar à 7 keV (412 eV/u.m.a.) 74
3.1.1 Emission des anions H^- à partir de OH^+ 74

3.1.1.1 Sections efficaces doublement différentielles d'émission de H^- à partir de OH^+ 74

3.1.1.2 Energie cinétique moyenne des anions H^- émis à partir de OH^+. 84

3.1.1.3 Sections efficaces simplement différentielles en angle d'émission de H^- à partir de OH^+ 88

3.1.1.4 Interprétation de l'émission des ions H^- à partir de OH^+ 90

3.1.2 Emission de protons (H^+) à partir de OH^+ 92

3.1.2.1 Sections efficaces doublement différentielles d'émission de H^+ à partir de OH^+ 92

3.1.2.2 Energie cinétique moyenne des cations H^+ émis à partir de OH^+ 94

3.1.2.3 Sections efficaces simplement différentielles en angle d'émission de H^+ à partir de OH^+ 96

3.1.2.4 Comparaison/interprétation de l'émission des ions H^- et des ions H^+ à partir de OH^+ 96

3.2 Collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV (412 eV/u.m.a.) 98

3.2.1 Introduction et motivation au regard de résultats antérieurs sur la collision OH^+ + acétone à 7 keV 98

3.2.2 Emission des anions H^- et O^- à partir de la cible H_2O 102

3.2.2.1 Sections efficaces doublement différentielles d'émission de H^- et O^- à partir de H_2O 102

3.2.2.2 Collisions violentes : Emission des ions H^- et O^- à partir de H_2O 106

3.2.2.3 Collisions douces : Emission des ions H^- et O^- à partir de H_2O 113

3.2.3 Emission des cations H^+ et O^+ à partir de la cible H_2O 117

3.2.3.1 Sections efficaces doublement différentielles d'émission de H^+ et O^+ à partir de H_2O 117

3.2.3.2 Collisions violentes : Emission de H^+ et O^+ à partir de H_2O 120

3.3 Interprétations et conclusions 124

3.3.1 Interprétation de l'émission des ions H^- et O^- à partir de H_2O lors des collisions violentes 124

3.3.2 Interprétation de l'émission des ions H^- et O^- à partir de H_2O lors des collisions douces 125

4 Modélisation de la formation des anions lors des collisions atomiques et moléculaires lentes 129

4.1 Introduction au modèle 129

4.2 Description du modèle 130

4.3 Simulation de l'émission des ions H^- suite à la collision OH^+ + Ar à 7 keV 135

4.3.1 Conditions initiales et hypothèses de calcul 135

4.3.1.1 Rayons atomiques initiaux / Positions et vitesses initiales 135

4.3.1.2 Réaction considérée dans la simulation 137

4.3.1.3 Autres hypothèses simplificatrices 138

4.3.2 Taux de fragmentation en fonction du paramètre d'impact lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV 140

4.3.2.1 Simulation sans KER 141

4.3.2.2 Simulation avec KER 143

4.3.3 Section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV 145

4.3.4 Section efficace doublement différentielle en énergie et en angle d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV 148

4.3.5 Conclusion pour le système OH^+ + Ar à 7 keV 153

4.4 Simulation de l'émission des ions H^- suite à la collision O^+ + H_2O à 6,6 keV 154

4.4.1 Conditions initiales et hypothèses 154

4.4.1.1 Positions et vitesses initiales 154

4.4.1.2 Voie de fragmentation considérée 155

4.4.1.3 Autres hypothèses simplificatrices 157

4.4.2 $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV : Simulation de l'émission H^- sans introduction de KER 159
4.4.2.1 Sections efficaces d'émission des ions H^- 159
4.4.2.2 Taux de fragmentation de la molécule H_2O en fonction du paramètre d'impact 165
4.4.3 $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV : Simulation de l'émission H^- avec introduction du KER 166
4.4.3.1 Taux de fragmentation de la molécule d'eau en fonction du paramètre d'impact 166
4.4.3.2 Section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^- 167
4.4.3.3 Section efficace doublement différentielle en énergie et en angle d'émission des ions H^- 168
4.4.4 Conclusion pour le système $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV 172
4.5 Conclusion sur les simulations 173
Conclusion générale et perspectives 175
Annexe A : Traitement classique de la collision i
I. Introduction i
I. Bilan en énergie et en quantité de mouvement i
III. Calcul des énergies cinétiques finales iii
i. Calcul de l'énergie de recul iv
ii. Calcul de l'énergie de diffusion v
iii. Cas particulier : la diffusion élastique vi
iv. Exemple vii
Annexe B: Calcul de la section efficace simplement différentielle à partir de l'énergie potentielle ix
I. Etude classique du mouvement de la particule diffusée x
II. Passage au référentiel du Laboratoire xiv
III. Evaluation de la section efficace de diffusion xvii

Annexe C : Calcul des enthalpies de réaction xxi
Références: xxiii

Introduction générale

Un ion négatif stable est constitué d'un atome neutre avec un électron supplémentaire lié au noyau correspondant. En général, les ions atomiques négatifs jouent un rôle important dans les différentes branches de la physique allant de l'astrophysique, la physique des surfaces et des plasmas jusqu'à la physique de l'atmosphère et la physique des accélérateurs. En astronomie, les ions positifs ont été observés depuis longtemps [1], tandis que les ions négatifs n'ont été identifiés dans les spectres de rotation à haute résolution que très récemment. En 2006, l'anion moléculaire de la chaîne carbonée C_6H^- a été identifié en laboratoire ainsi que dans le nuage moléculaire dense TMC-1 [2]. Cette observation a été suivie en 2007 par l'identification et la détection de l'ion C_8H^- dans le même nuage interstellaire [3] et en 2008 par la détection de C_5N^- dans l'enveloppe de l'étoile carbone IRC+10216 [4].

Les ions négatifs sont intéressants d'un point de vue fondamental. Dans de tels systèmes faiblement liés, les interactions inter-électroniques jouent un rôle essentiel pour la stabilité du système. Dans ces conditions, le modèle à électrons indépendants échoue à décrire ces systèmes [5]. Les études expérimentales des ions négatifs servent ainsi à tester les modèles théoriques afin d'obtenir une meilleure compréhension des effets de corrélation électronique dans les processus atomiques et moléculaires. En outre, les anions sont de grande importance pour la physico-chimie des gaz faiblement ionisés et des plasmas [5].

Particulièrement, l'ion H^- constitue l'un des systèmes les plus intéressants dans lequel la corrélation électronique est forte et cruciale pour son existence [5, 6]. L'existence de l'ion H^- dans son état $1s^2$ lié et stable n'a été démontré théoriquement qu'en 1929 par Bethe [7].

La présence de cet ion est prévue dans le milieu interstellaire [8], les atmosphères solaires et les nébuleuses [9]. De plus, après les importantes contributions de Chandrasekhar [10, 11, 12, 13, 14] concernant les spectres de photo-absorption de l'ion H^-, l'opacité dans les atmosphères solaires est attribuée

à l'absorption des photons de longueurs d'ondes situées dans le domaine rouge et infrarouge par l'anion H^- [15]. Cet ion est aussi impliqué dans la formation du dihydrogène dans le stade précoce de la formation des étoiles par détachement électronique associatif d'ions H^- avec l'hydrogène ($H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$) [9, 16]. Aussi, cet anion a attiré l'attention des cosmologistes [16] et des astrophysiciens [17, 10, 9] depuis plusieurs décennies. La haute réactivité de l'ion H^-, due à la faible énergie de liaison de l'électron, implique une variété de processus collisionnels et chimiques dans les endroits où cet ion coexiste avec d'autres atomes ou molécules [18]. La présence de l'ion H^- est prévue dans différents milieux interstellaires [8] et dans les nébuleuses et les atmosphères planétaires [19]. Dans l'atmosphère terrestre, les ions négatifs se trouvent dans la couche D de l'ionosphère [15]. Même en faible concentration, ils affectent significativement leur environnement à cause de leur haute réactivité [20]. Pour toutes ces raisons, l'étude des processus de formation de l'ion H^- est de première importance ; elle fait l'objet de cette thèse.

Plusieurs études théoriques et expérimentales sur les sections efficaces de photo-détachement de l'ion H^- ont été conduites par Bryant et al. [5, 6, 21, 22, 23] (Spectres représentant le taux d'électron(s) libéré(s) en fonction de l'énergie du photon absorbé. L'une des importantes propriétés physiques qui peut être déterminée par ce type de mesures est l'affinité électronique de l'anion H^-. Elle est autour de $0{,}754\ eV$ [6].

Dans la phase gazeuse, les ions H^- peuvent être produits par l'impact d'électrons lents sur des molécules contenant des atomes d'hydrogène [24, 25]. Ces anions peuvent aussi se former en surface des métaux [26], dans les gaz denses et les plasmas [27, 28, 29] et par des processus de transfert de charge lors des collisions entre des ions positifs et des espèces atomiques ou moléculaires neutres [30]. En outre, l'ion H^- est aussi produit par capture électronique lors des collisions entre un atome d'hydrogène et une cible atomique neutre de gaz rares comme l'argon [31, 32, 33]. La présente thèse porte sur la formation des anions H^- par des processus de collision entre des ions positifs et des molécules neutres. Dans la littérature, à part la formation des ions H^- par double capture électronique par un proton [32], il est montré que ces ions peuvent aussi résulter d'une capture électronique simple dissociative de l'ion moléculaire homo-nucléaire H_2^+ [34, 35]

et de l'excitation électronique de l'ion moléculaire (également homo-nucléaire) H_3^+ [36, 37] entrant en collision avec l'hydrogène ou des gaz rares. Dans ces précédentes études [32, 33, 34, 35, 36, 37], les ions H^- observés sont formés exclusivement lors de collisions « douces » impliquant des transferts de quantité de mouvement négligeables.

Cette thèse consiste à montrer que les ions H^- peuvent être également produits à partir d'une variété de molécules hétéro-nucléaires et ce, dans des conditions beaucoup plus générales que ce que les précédentes études suggèrent. Dans la présente étude, nous montrons que la formation de l'anion H^- survient non seulement lors de collisions douces à grands paramètres d'impact ($> 1\ u.a.$), mais aussi lors de collisions violentes à très petits paramètres d'impact ($\lesssim 1\ u.a.$) au cours desquelles une impulsion (quantité de mouvement) non négligeable est transférée au centre H.

Pour cette étude expérimentale, nous avons utilisé la méthode de la spectrométrie d'énergie cinétique par unité de charge au moyen d'un analyseur électrostatique à simple étage pour la détection des ions positifs et négatifs émis. Pour la détection des ions négatifs, un filtre magnétique a été développé dans le cadre de ce travail. Ce filtre est nécessaire pour séparer les anions des électrons. En outre, des mesures complémentaires au moyen de la technique de la spectrométrie de masse à temps de vol nous permettent d'identifier les ions négatifs émis à basse énergie lors de collisions douces à grands paramètres d'impact et de vérifier l'efficacité du filtre magnétique à éliminer les électrons. Nous présentons ainsi la distribution en énergie et en angle (par rapport à la direction du faisceau d'ions projectiles) des ions positifs et négatifs émis pour les systèmes de collisions suivants :

- OH^+ + Ar à $7\ keV\ (412 eV/u.m.a.)$.
- O^+ + H_2O à $6{,}6\ keV\ (412 eV/u.m.a.)$.

L'ensemble des expériences effectuées dans ce travail a été mené sur l'installation ARIBE (Accélérateurs pour la Recherche Interdisciplinaire avec les ions de Basse Énergie) du GANIL (Grand Accélérateur National des Ions

Lourds) à Caen, au sein du laboratoire CIMAP (Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique), et en collaboration avec l'équipe de recherche Hongroise de M. Béla SULIK de l'institut ATOMKI (Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences) de Debrecen.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente les généralités sur les ions négatifs, en particulier l'ion H^-. Les processus physiques qui peuvent donner lieu à la formation d'ions négatifs sont également présentés dans ce chapitre. Une attention particulière est réservée pour les faits marquants autour de la formation de l'ion H^- par des processus de collision. À cet égard, nos motivations sont présentées.
- Le deuxième chapitre expose les méthodes expérimentales employées dans ce travail, notamment la spectrométrie en énergie cinétique par unité de charge et la spectrométrie de masse à temps de vol. Le développement expérimental cité précédemment est présenté en détail. La méthode d'analyse des résultats expérimentaux est également décrite dans ce chapitre.
- Dans le troisième chapitre, les données expérimentales relatives à la formation des anions et des cations sont présentées sous forme de section efficace doublement différentielle en énergie et en angle d'émission. Une attention particulière est accordée à la formation des protons et des ions H^- lors de collisions violentes, ainsi qu'à la formation d'autres anions (O^-) lorsque ceux-ci sont détectés.
- Enfin, une modélisation de la dynamique de la collision conduisant à l'émission de fragments ioniques aussi bien lents que rapides est présentée dans le quatrième chapitre. Les distributions énergétiques et angulaires des fragments émis sont calculées afin de les comparer avec les résultats expérimentaux et mieux comprendre les processus conduisant à la formation des anions.

1 Les ions négatifs : état de l'art

1.1 Généralités sur les ions

Un ion est un atome ou une molécule dans lequel le nombre d'électrons n'est pas égal à celui des protons. Au contraire des atomes ou des molécules neutres, un ion représente une charge totale non nulle. Un cation est un ion chargé positivement tandis qu'un anion est chargé négativement.

Ce travail porte principalement sur l'ion négatif le plus simple, l'ion H^-.

1.1.1 Les ions dans l'histoire

Le terme *ion*, provenant du grec (« aller » en français), a été introduit par le physicien et chimiste Michael Faraday en 1834 pour décrire les « espèces inconnues » qui partaient de l'anode vers la cathode et vice-versa [38]. Cependant, l'explication complète a été présentée plus tard en 1884 par le physicien et chimiste suédois Svante Arrhenius dans sa thèse de doctorat.

Figure 1.1 : *A gauche, Michael Faraday (1791-1867) qui était le premier à découvrir et à nommer les espèces chargées dans un processus d'électrolyse. A droite, Svante Arrhenius (1859-1927) qui a contribué à la compréhension et l'explication de ces espèces.*

Contrairement à Faraday, qui croyait que les ions sont produits durant le processus de l'électrolyse, Aarhenius a proposé que, même en l'absence d'un courant électrique, les solutions de sels contiennent des ions. Il gagna plus tard (en 1903) son prix Nobel en chimie suite aux extensions de son travail [39].

1.1.2 Interaction ions lents-atomes (ou molécules)

Le travail de cette thèse consiste à faire interagir des ions simplement et positivement chargés, atomiques ou moléculaires, avec des cibles neutres. Ces cibles sont également atomiques ou moléculaires. L'un des avantages de ces expériences à des vitesses de collision de l'ordre de 0,1 u.a. est le temps court de l'interaction (temps typique de l'ordre de la fs ou sub-fs [40]) qui est beaucoup plus bref que le temps typique des rotations (de l'ordre de $10^{-11}s$ en moyenne) et des vibrations moléculaires (de l'ordre de $10^{-13}s$ en moyenne) [41]. Ainsi, durant ces collisions, tout se passe comme si les noyaux sont gelés et les transitions électroniques de type Franck-Condon. Ces dernières sont des transitions verticales instantanées qui se produisent sans modification des positions des noyaux. Dans le cas où les minima de l'état fondamental et de l'état excité ne correspondent pas à la même distance internucléaire, la molécule peut se trouver dans un état vibrationnel élevé et instable, conduisant à sa fragmentation si l'énergie de ce niveau est au-dessus de la limite de dissociation.

Lors d'une collision entre un ion simplement chargé et une cible atomique ou moléculaire neutre, plusieurs processus se produisent dont l'importance relative dépend du rapport $\frac{v_p}{v_{e^-}}$ [42, 43], où v_p est la vitesse du projectile et v_{e^-} la vitesse moyenne de l'électron actif de la cible dans son état initial. Les processus qui peuvent se produire lors d'une collision entre un ion et un centre atomique ou moléculaire cible sont les suivants :

a) Diffusion élastique : $A^+ + C \longrightarrow A^+ + C$
b) Excitation/Multi-excitation : $A^+ + C \longrightarrow A^{+*} + C^*$
c) Ionisation/Multi-ionisation : $A^+ + C \longrightarrow A^{r+} + C^{q+} + (r+q).e^-$
d) Capture électronique (échange de charge) : $A^+ + C \longrightarrow A^{(1-s)+} + C^{s+}$

Dans le premier processus, seul un échange de quantité de mouvement se produit entre le projectile et la cible. La cible, initialement au repos, acquière une énergie cinétique et recule sous l'impact du projectile qui diffuse avec une déviation dépendant du paramètre d'impact b (la plus petite distance qui sépare la direction initiale du projectile et le centre de l'atome ou de la molécule cible). En général, si la collision se passe à un très petit paramètre d'impact ($b \lesssim 1\, u.a.$), celle-ci est dite « collision dure » (« hard collision » en anglais). Au contraire, si la collision a lieu à un grand paramètre d'impact, celle-ci est dite « collision douce » (« soft collision » en anglais).

Dans le deuxième processus, un ou plusieurs électrons du projectile et/ou de la cible peuvent passer à un état excité. Un ou tous les partenaires de la collision se retrouvent excités (ou multiplement excités) après la collision. Or si l'énergie transférée aux cortèges électroniques de la cible ou du projectile est supérieure aux énergies d'ionisation correspondantes, un ou plusieurs électrons seront éjectés au continuum. Ceci correspond au troisième processus, appelé ionisation (ou ionisation multiple dans le cas où plusieurs électrons d'un même partenaire de collision sont éjectés).

Enfin, le dernier processus correspond à la capture électronique, nommée aussi transfert de charge. Durant ce processus, un ou plusieurs électrons sont transférés de la cible vers le projectile (ou inversement). Ces électrons peuvent être stabilisés ou non sur leur nouveau centre.

Comme nous l'avons déjà précisé, l'importance relative de ces divers processus dépend du rapport $\frac{v_p}{v_{e^-}}$. Suivant ce rapport, on peut distinguer 3 régimes :

- Le régime des hautes vitesses où la vitesse du projectile est largement supérieure à celle de l'électron actif de la cible ($v_p \gg v_{e^-}$).
- Le régime des vitesses intermédiaires où la vitesse du projectile est du même ordre que celle de l'électron actif de la cible ($v_p \approx v_{e^-}$).
- Le régime des basses vitesses où la vitesse du projectile est largement inférieure à celle de l'électron actif de la cible ($v_p \ll v_{e^-}$).

Dans le domaine des hautes vitesses, l'ionisation et l'excitation sont les processus dominants tandis qu'aux régimes des basses vitesses, la capture électronique simple (ou multiple) est prépondérante. Dans le domaine des vitesses intermédiaires, ces trois processus sont de même importance [44]. Dans les expériences menées au cours de cette thèse, la vitesse choisie pour les projectiles est de l'ordre de $0{,}1\ u.a.$ (unité atomique) (~ 10 fois plus petite que la vitesse de l'électron actif de la cible), pour laquelle le processus d'échange de charge est prépondérant.

Lorsqu'un partenaire de la collision est moléculaire, les processus inélastiques b), c) et d) précédents entrainent son excitation et/ou son ionisation, avec généralement pour conséquence la dissociation de la molécule en fragments neutres et/ou chargés. Nous nous intéressons ici à la formation de fragments chargés négativement, et en particulier à la formation de l'ion H^-. Il est maintenant utile de passer en revue les processus d'ores et déjà connus de formation des ions négatifs.

1.1.3 Formation des ions négatifs par des processus de collision

Au contraire des réactions endothermiques correspondant à la formation d'un ion positif, les processus impliqués dans l'attachement d'électrons aux atomes ou molécules neutres pour former des ions négatifs sont exothermiques [43]. L'affinité électronique est le paramètre caractéristique d'un atome neutre pour décrire la facilité avec laquelle il peut former un ion négatif. Par définition, l'affinité électronique est la différence entre l'énergie de l'état fondamental de l'atome ou de la molécule neutre E^0 et l'énergie de celui de l'ion négatif E^- (voir la ***Figure 1.2***):

$$A.E. = E^0 - E^-$$

L'affinité électronique doit être positive pour former un ion négatif dans un état lié et stable [45]. La majorité des éléments naturels ont des affinités électroniques positives. Le Cl a l'A.E. la plus grande : elle vaut $3{,}613\ eV$. Quelques exemples notables d'éléments avec des affinités électroniques négatives : Be, Mg, N, Mn, Zn, Cd, Hg, He, Ne, Ar, Kr, Xe et Rn [46, 47]. Tandis que l'A.E de l'élément Hf est estimée être proche de zéro [46].

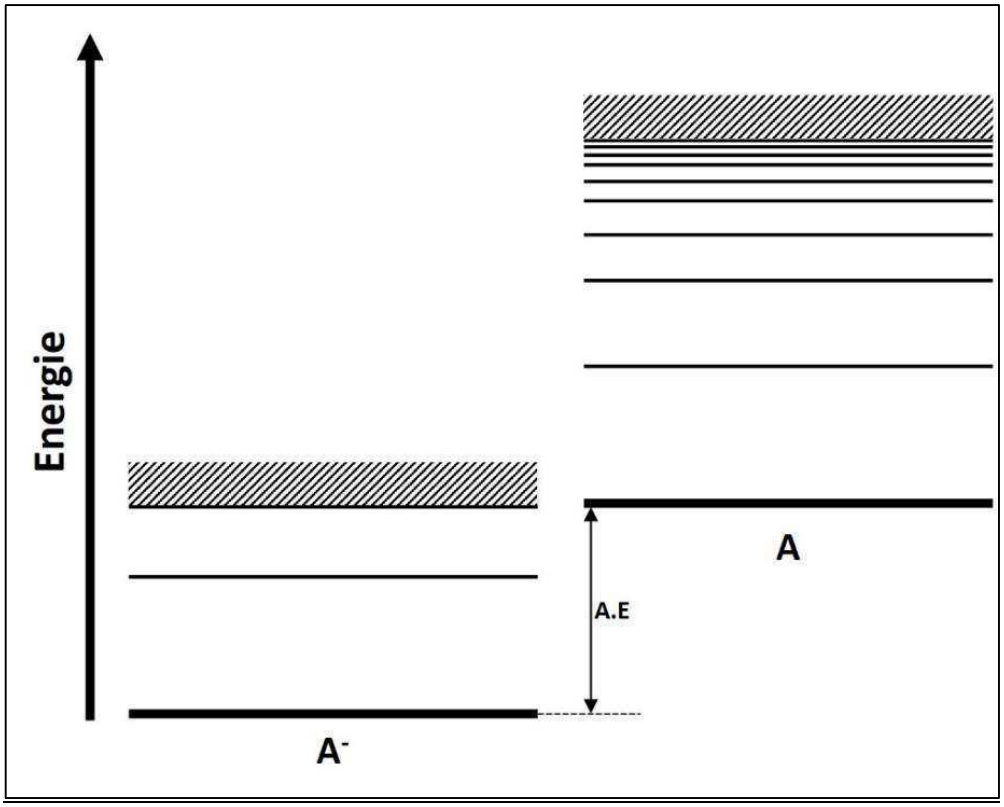

Figure 1.2 : *Schéma des niveaux énergétiques d'un atome A et de son ion négatif A^-. La différence entre les deux états fondamentaux est nommée affinité électronique. Pour pouvoir former un ion négatif stable, l'affinité électronique doit être positive.*

Les ions moléculaires négatifs ont des affinités électroniques supérieures aux atomes constituants. Ceci indique qu'il est plus facile ou plus probable de former des ions moléculaires négatifs que des ions atomiques négatifs. Ainsi, les ions moléculaires négatifs peuvent être utilisés dans le cas où l'ion atomique négatif ne peut pas former un état lié stable. En fait, pour pouvoir attacher un électron à l'atome neutre et former un état métastable, l'atome doit former l'état excité particulier auquel un électron peut être attaché.

Le processus de transfert de charge, discuté dans cette partie, est particulièrement bien adapté pour la formation d'ions métastables. Ces ions peuvent avoir des durées de vie significatives si la désexcitation de l'état excité qu'ils occupent est interdite. L'He^- [48, 49] et le Be^- [46, 47] dans leur état ^4P constituent deux bons exemples d'ions métastables.

Les ions négatifs peuvent se former, si les conditions physiques sont convenables, soit dans un milieu riche en électrons lents soit par échange de

charge lors des collisions entre ion-atome, ion molécule ou ion-ion. On peut trouver ces informations dans de nombreux ouvrages [50]. Cependant, pour mieux comprendre les phénomènes physiques observés, on rappelle ici les principaux processus de formation des ions négatifs.

1.1.3.1 Formation des ions négatifs à la surface des métaux

Les métaux contiennent une quantité abondante d'électrons faiblement liés (nommés électrons de conduction). Une énergie entre $4{,}5$ à $6\ eV$ est suffisante pour arracher un électron de la surface. Or le travail d'extraction pour les métaux alcalins est encore plus faible (autour de 2 à $3\ eV$). En couvrant ainsi la surface d'un métal par une monocouche d'atomes alcalin, une énergie encore plus faible est suffisante pour en arracher un électron. Le Césium est souvent utilisé dans les sources d'ions négatifs pour augmenter leur rendement [51, 52]. Pour une monocouche de Césium adsorbée sur du Molybdène, une énergie d'environ $1{,}6\ eV$ est capable d'arracher un électron. Cette manœuvre augmente la probabilité, lors du bombardement d'atomes d'hydrogène (par exemple) sur la surface Cs/Mo, qu'un atome d'hydrogène reparte de la surface avec un électron supplémentaire pour former l'ion H^- [53].

Le processus dominant pour la formation de l'ion H^- en surface est la capture d'un électron par un proton frappant la surface suivie d'une deuxième capture lorsqu'il quitte la surface.

Les ions formés en surface ne sont pas uniquement négatifs, ils peuvent aussi être positivement chargés. Ce processus est purement statistique par nature [54]. Plusieurs méthodes expérimentales pour la production des ions négatifs en surface ont été étudiées par Kawano et al. [55, 56, 57].

1.1.3.2 Formation des ions négatifs dans les gaz denses et les plasmas

Dans les milieux riches en électrons lents, plusieurs scénarios, dont les uns sont plus probables et fréquents que d'autres, sont possibles pour qu'un atome neutre ou une molécule neutre forme un ion négatif :

a) Capture électronique radiative et non radiative [58] : $A + e^- \longrightarrow A^- + \Delta E$

La capture électronique radiative est la façon la plus simple pour former un ion négatif. Par contre, en tenant compte de la conservation de l'énergie, ce processus ne peut avoir lieu sans l'émission d'un photon dans le cas d'une capture radiative, et nécessite un transfert d'impulsion par collision avec un 3ème corps (un autre électron ou un autre atome neutre) dans le cas d'une capture non radiative. Le défaut d'énergie de la réaction ΔE est dû à la différence entre l'énergie cinétique de l'électron et l'affinité électronique de l'atome neutre.

b) Attachement di-électronique radiatif [50] : $A^{**} + e^- \longrightarrow A^- + h\upsilon$

Ce processus correspond à la recombinaison électronique entre un électron et l'état doublement excité d'un atome neutre. L'énergie de l'atome plus l'électron doit être comprise dans la largeur énergétique d'un état doublement excité de l'atome neutre. Il est ainsi possible que l'électron soit capturé vers un état excité de l'ion négatif, puis se stabilise en émettant un photon. Or, il est aussi possible que l'électron soit rejeté vers le continuum de nouveau. Ce processus est ainsi très peu probable pour la production des ions négatifs.

c) Attachement dissociatif polaire [50] : $AB + h\upsilon \longrightarrow A^- + B^+$

Dans ce cas, la molécule AB absorbe un photon d'énergie suffisante et capable de l'exciter vers un état instable pour qu'elle se fragmente spontanément en 2 parties, l'une positive et l'autre négative.

Le même processus peut avoir lieu avec un électron à la place du photon. Cet électron doit également avoir une énergie suffisante pour pouvoir exciter la molécule vers un état instable pour qu'elle se dissocie :

$$AB + e^- \longrightarrow A^- + B^+ + e^-$$

L'électron n'est pas capturé dans ce cas mais il sert juste d'outil d'excitation de la molécule.

d) Attachement électronique dissociatif [50] : $AB + e^- \longrightarrow (AB^-)^* \longrightarrow A^- + B$

Se retrouvant dans un état excité après la capture d'un électron, les petites molécules se désexcitent par dissociation. Ce processus est endothermique et

requiert un seuil d'énergie de l'ordre de l'électronvolt (de l'électron incident) pour les molécules communément utilisées comme O_2, H_2 et CF_4 [59].

Il ne faut pas oublier que la formation de l'ion AB^- sans la fragmentation de la molécule est toujours possible lorsque l'affinité électronique de celle-ci est positive [50]. Il est en effet souvent possible que l'électron s'attache à la molécule sans qu'elle se fragmente (voir la ***Figure 1.3***). Les ions moléculaires négatifs ont une plus grande facilité de réarranger leur cortège électronique et de distribuer la charge supplémentaire que les ions atomiques négatifs. Il est ainsi possible de créer des anions diatomiques ou même triatomiques, ainsi que des agrégats métalliques larges chargés négativement [60]. Pour les petits di-anions, il est commun de les retrouver dans des solutions liquides tandis que dans la phase gazeuse ils s'auto-détachent très rapidement [61]. Or les anions moléculaires métastables (B_2^-, C_2^-), comme ceux atomiques, existent. Ils se manifestent par des structures de résonance dans les sections efficaces de l'attachement électronique dissociatif lors des collisions avec les électrons [62].

En revanche, si la molécule est vibrationnellement excitée au-dessus d'une certaine fréquence, elle se fragmente en émettant éventuellement un fragment négatif. On parle alors de processus d'attachement électronique dissociatif (DEA). Il s'agit d'un processus efficace de formation des ions H^-.

1.1.3.3 Formation des ions négatifs par transferts monoélectroniques lors de doubles collisions

Selon l'énergie de collision, les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques, lors des collisions entre ion-atome, ion-molécule ou ion-ion, un électron peut être transféré d'un partenaire de collision à un autre [50] :

$$A^+ + B \longrightarrow A + B^+ + \Delta\varepsilon_1$$

La valeur $\Delta\varepsilon_1$, appelée défaut d'énergie, correspond à la différence entre l'énergie d'ionisation du projectile A et celle de la cible B. Pour former un ion négatif A^-, l'atome projectile, neutralisé lors de la première collision (atome A), doit subir une deuxième collision :

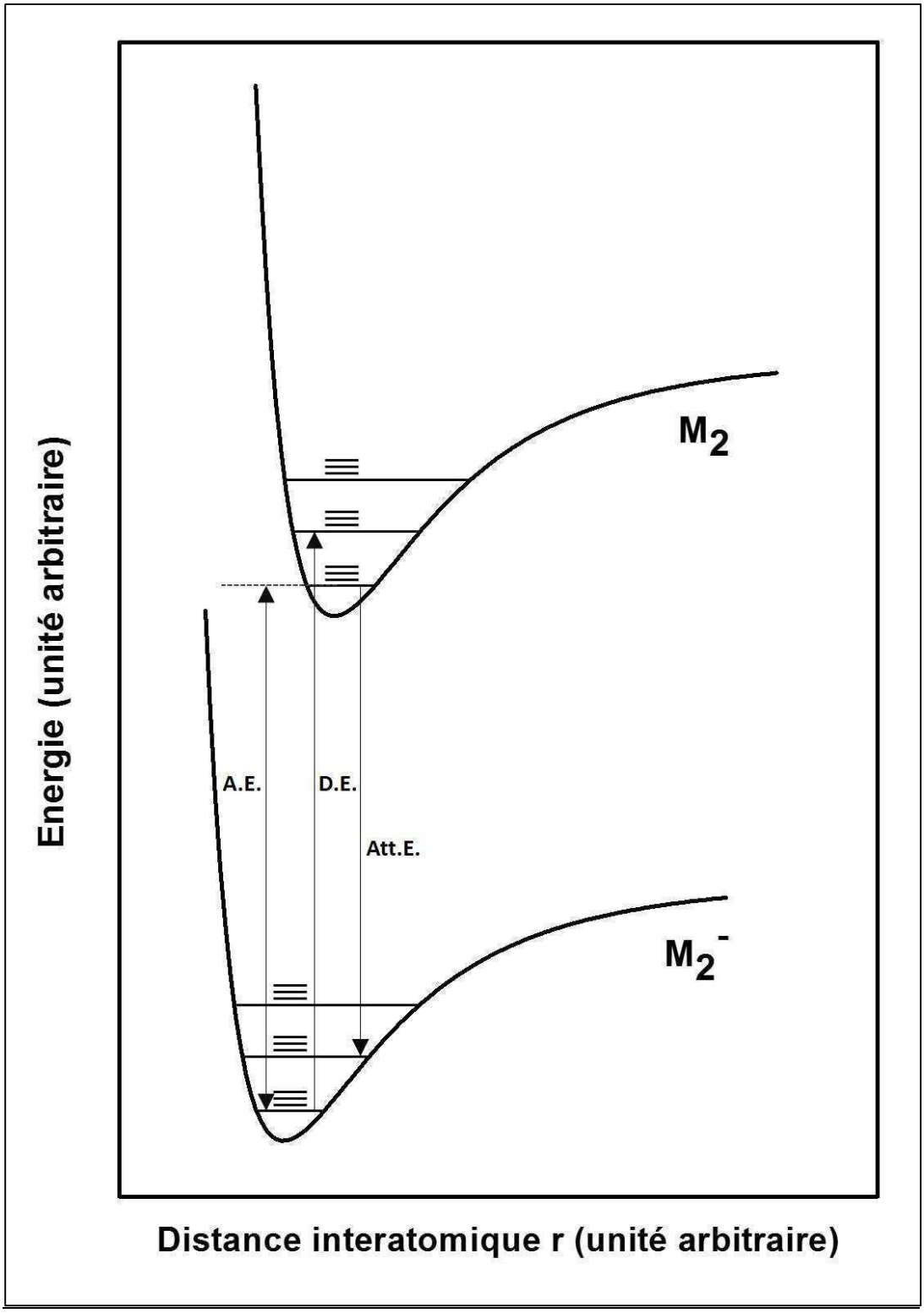

Figure 1.3 : *représentation schématique du potentiel moléculaire diatomique d'une molécule arbitraire M_2 en fonction de la distance interatomique. Les niveaux vibrationnels et rotationnels excités sont montrés par des traits horizontaux sur le schéma. Les transitions représentées par des flèches désignent respectivement, de gauche à droite : le détachement électronique (D.E.) et l'attachement électronique (Att.E.). La flèche (A.E.) représente l'affinité électronique de la molécule.*

$$A + B \longrightarrow A^- + B^+ + \Delta\varepsilon_2$$

Dans ce cas, $\Delta\varepsilon_2$ correspond à la différence entre l'affinité électronique de l'atome A et l'énergie d'ionisation de l'atome B. Ces processus de transfert de charge ont lieu à de grands paramètres d'impact où la diffusion du projectile se fait avec un petit angle et l'ion cible recule avec des angles proche de $90°$ par rapport à la direction du faisceau d'ions incidents. Ce type de processus peut être divisé en deux catégories :

a) Echange de charge symétrique (résonant) [50] :

Dans ce type de transfert de charge symétrique, le projectile et la cible sont identiques. La formation d'un ion négatif exige les réactions séquentielles projectile-cible suivantes:

$$A^+ + A \longrightarrow A + A^+ + \Delta\varepsilon_1 \qquad (\Delta\varepsilon_1 = 0)$$

$$A + A \longrightarrow A^- + A^+ + \Delta\varepsilon_2 \qquad (\Delta\varepsilon_2 = A.E(A) - E.I(A))$$

L'énergie d'ionisation du projectile étant égale à celle de la cible dans ce cas, ainsi la quantité $\Delta\varepsilon_1 = 0$. Or $\Delta\varepsilon_2$ est égal à la différence entre l'affinité électronique du projectile ($A.E(A)$) et l'énergie d'ionisation de l'atome cible ($E.I(A)$). Cela montre que ce processus n'est pas forcément le plus favorable pour former des ions négatifs à cause des hautes énergies d'ionisation que le donneur d'électron peut avoir. La formation d'anions est davantage favorisée dans le cas où la première collision est symétrique et la deuxième ne l'est pas, sauf que ceci nécessite l'emploi de deux milieux d'échange de charge. On peut chercher à minimiser le défaut d'énergie $\Delta\varepsilon_2$ en utilisant par exemple le Césium qui a le potentiel d'ionisation le plus faible ($3{,}89\ eV$ [63]). Les difficultés expérimentales en phase gazeuse liées à l'utilisation du Césium sont liées à sa haute température d'évaporation ($944{,}15\ T$ [64])

b) Echange de charge asymétrique (non résonant) [50] :

$$A^+ + B \longrightarrow A + B^+ + \Delta\varepsilon_1$$

$$A + B \longrightarrow A^- + B^+ + \Delta\varepsilon_2$$

Ce type de transfert de charge non-symétrique consiste en un échange d'électron(s) entre un projectile et une cible non identiques. Ces processus sont très probables entre des projectiles interagissant avec des cibles en phase gazeuse et qui possèdent un défaut d'énergie faible. La probabilité de l'échange de charge (ou de la capture électronique) vers l'ion projectile dépend de la vitesse de ce dernier. Les changements en énergies internes $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ lors de ces réactions sont exprimés, en fonction des énergies d'ionisation et de l'affinité électronique du projectile, de la façon suivante [50] :

$$(\Delta\varepsilon_1 = E.I(A) - E.I(B))$$

$$(\Delta\varepsilon_2 = A.E(A) - E.I(B))$$

Les doubles captures électroniques sont moins probables parce qu'elles impliquent de grands défauts d'énergie surtout quand le projectile est simplement chargé.

1.1.3.4 Sources d'ions négatifs

Les faisceaux d'ions positifs et négatifs variés sont largement utilisés dans les applications industrielles et dans la recherche scientifique. Plusieurs types de sources d'ions ont été développés pour répondre aux exigences en fonction de leurs applications. Dans le ***Tableau 1*** suivant nous présentons quelques sources d'ions utilisées pour la production d'une variété d'ions négatifs avec quelques exemples montrant leurs performances.

Ces sources sont ainsi utilisées pour la production d'ions négatifs formés en surface, par rétrodiffusion ou désorption induite par le bombardement de particules énergétiques, ou formés en volume [27].

Nous rappelons que la production d'ions négatifs n'est pas possible pour tous les éléments du tableau périodique vu que certains ne forment pas d'ions négatifs stables.

Source d'ion	Ions	I (µA)
Sources d'ions négatifs lourds de type Duoplasmatron [66, 67] (versions : duodecatron [68] et triplasmatron [69]).	H^- O^- O^- F^- Cl^-	>100 >10 >50 (triplasmatron) >10 >10
Sources d'ions négatifs lourds à diode [70].	H^- BO^- C^- CN^- O^- F^- P^- S^-	600 20 0,5 10 4 50 4 4
Sources d'ions négatifs à décharge de Penning [71].	H^- Li^- BeH^- MgH^- F^- B^- S^- C^- Cu^- Ni^-	60 1,2 0,2 1,0 100 10 50 2,7 6,5 4
Sources d'ions négatifs à dépôt de Césium par pulvérisation [72, 73].	C^- O^- F^- Al^- S^- Cl^- AlO^- Cr^- Cu^- FeO^-	25 30 40 0,2 44 100 30 1 6 0,8

Tableau 1 : *Performances de quelques sources d'ions négatifs.*

1.2 L'ion négatif de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers. L'existence de son ion négatif en tant que système lié a été démontrée théoriquement pour la première fois par Bethe en 1929 [5]. Depuis Bethe, plusieurs théoriciens et expérimentateurs se sont intéressés à ce système à 3 corps [65, 23].

L'ion H^- est d'une grande importance dans la cosmologie [16] et l'astrophysique [9, 17] et il sert à tester les méthodes d'approximation décrivant les systèmes à 2 électrons (He, Li^+…) [74]. Parmi ses immenses contributions en physique et en astrophysique, Chandrasekhar a énormément contribué à l'étude de l'ion H^- et il fut le premier à documenter sa présence dans les atmosphères solaires [75, 76, 10, 11, 12, 13, 14, 77].

1.2.1 Propriétés Physiques de l'ion H^-

L'étude de l'ion H^- représente un cas très particulier et assez important pour l'étude des ions négatifs atomiques. Sans la corrélation entre la position et le mouvement des deux électrons, ce système à 3 corps ne pourrait être lié. La théorie des perturbations et d'autres techniques classiques échouent pour décrire ce système dans lequel l'équilibre entre forces attractives et répulsives est particulièrement délicat [15].

1.2.1.1 Les états électroniques de l'ion H^-

L'état fondamental de l'ion H^- est l'état $1s^2\ {}^1S$. Pour cet anion, il existe également un état doublement excité, le $2p^2\ {}^3P$ [6]. L'énergie de ce dernier a été calculée précisément par Bylicki et Bednarz [78]. Cet état excité ne peut pas s'auto-détacher en un atome d'hydrogène et un électron mais en un atome, un électron et un photon. Sa durée de vie est de $1.73\ ns$ [79].

Même dans l'état fondamental, la corrélation entre les électrons de l'ion H^- est importante. Cette corrélation est beaucoup moins marquée au sein de tout autre système à 2 électrons comme l'He et le Li^+, pour lesquels l'attraction coulombienne dominante est exercée par le noyau. Pour ces ions, l'application des méthodes perturbatives et variationnelles suffit pour donner une bonne description de l'énergie de liaison et des énergies des niveaux faiblement excités. Un traitement simple avec la méthode Hartree à champs auto-consistant, avec chacun des électrons 1s qui voit une charge effective $Z_{eff} = Z - 5/16$, donne des valeurs précises de l'énergie de l'état fondamental pour les atomes ou les ions ayant $Z \geq 2$, mais échoue complètement pour H^- [15].

Ainsi, en 1929, Bethe a démontré l'existence de l'ion H^- en tant que système lié en utilisant une fonction d'onde de la forme [7] :

$$(1 + \alpha u + \beta t^2).\exp(-ks) \tag{I.1}$$

avec α, β et k trois paramètres, et s, t et u les coordonnées de Hylleraas [15, 80] définies par :

$$s = r_1 + r_2,\ \ t = r_1 - r_2, u = r_{12} \tag{I.2}$$

Le terme αu, impliquant la distance inter-électronique, représente d'une certaine manière la corrélation électronique. Sans ce terme-là, les calculs de Bethe n'auraient pas abouti à un niveau Rayleigh-Ritz en dessous de $0{,}5\ u.a.$

Ce type d'approche a été complété par plusieurs personnes après Bethe, avec des centaines de paramètres pour retrouver l'énergie de liaison de l'électron de l'ion H^- avec une très haute précision [15]. La meilleure valeur calculée pour l'ion H^- est de $0{,}754\ 203\ 75(4)\ eV$ [6, 81, 82], tandis que la meilleure valeur déterminée expérimentalement est de $0{,}754\ 195(20)\ eV$ [6, 83].

Les états simplement excités, où un électron est excité et l'autre reste à l'état fondamental, sont complètement absents pour H^-. En revanche, cet ion a une série infinie d'états doublement excités [15, 84]. Ces états sont instables et leurs durées de vie sont très courtes, de l'ordre de la ns. Notons que la détection de cet ion dans nos expériences se passe après des durées de l'ordre de la microseconde après la collision. Ainsi, les ions détectés dans ce travail sont dans leur état fondamental stable $1s^2$.

En revanche, la détermination expérimentale des états doublement excités, ainsi que l'énergie d'ionisation de l'ion H^- (***Figure 1.4***), se fait par le biais de la spectrométrie de photo-détachement avec des lasers de haute précision [6, 15]. Comme son nom l'indique, le processus de photo-détachement correspond à l'absorption d'un photon par un ion négatif suivie par l'émission d'un électron (détachement électronique), si l'énergie du photon est suffisamment grande (supérieure à l'énergie de liaison de l'électron):

$$A^- + h\upsilon \longrightarrow A + e^-$$

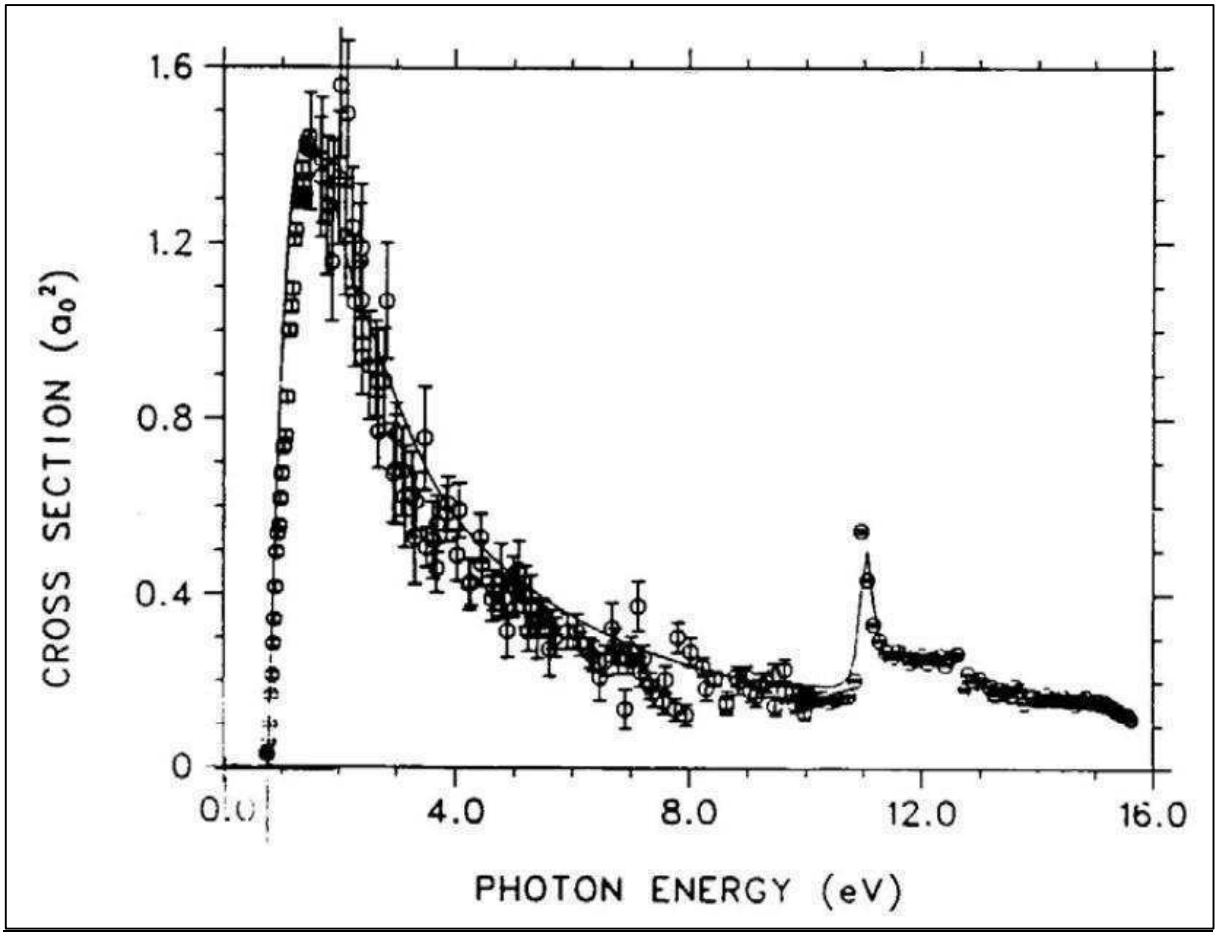

Figure 1.4 : *Section efficace de photo-détachement de l'ion H^- (détachement ou libération d'un électron suite à l'absorption d'un photon) en fonction de l'énergie du photon. Le seuil à 0,7542 eV correspond à l'énergie de liaison de l'électron supplémentaire au sein de l'ion H^- (énergie de 1ère ionisation de H^-). Le 2ème pic autour 10,95 eV correspond à un électron libéré de l'ion H^- laissant un atome H dans son état excité n=2. La structure après ce pic persiste jusqu'à que les 2 électrons soient dans le continuum à 14,35 eV (13,6+0,75) (cf. texte)* [5].

Sur le spectre de photo-détachement de l'ion H^- sur la ***Figure 1.4***, on remarque un pic intense qui croît à partir du moment où l'énergie du photon devient supérieure ou égale à $0{,}7542\ eV$ [5]. Ceci correspond à la perte d'un électron par l'ion H^- initialement dans son état fondamental après l'absorption du photon et la formation d'un atome d'hydrogène neutre dans son état fondamental. Ainsi, cette valeur est l'énergie de liaison de l'électron supplémentaire à l'atome H, appelée aussi affinité électronique de l'hydrogène. L'inexistence de pics en dessous de $0{,}75eV$ nous informe sur l'absence des états simplement excités pour cet ion.

La loi de Wigner décrit l'évolution de la section efficace en fonction de l'énergie du photon auprès du seuil [85]. Le pic croît avec une pente $E^{3/2}$, puis décroît

comme E^{-3} [86]. Autour de $10{,}9\ eV$ la résonance converge sur l'énergie d'un photon correspondant à la libération d'un électron de H^- ($0{,}75\ eV$) laissant un atome H excité dans l'état $n = 2$ ($10{,}2\ eV$). Bryant et al. ont étudié extensivement les résonances dans les spectres de photo-détachement de l'ion H^- [21, 22, 87].

1.2.1.2 Opacité des atmosphères stellaires dans le domaine IR

L'énergie de première ionisation de l'ion H^- est de $0{,}75\ eV$. D'autre part, l'abondance d'hydrogène neutre et d'électrons de basses énergies dans les atmosphères ionisés du soleil et d'autres étoiles plaident en faveur de la formation des ions H^-, par l'attachement d'un électron. En outre, pour la majorité des atomes neutres et des ions positifs, les plus petites énergies qui peuvent être absorbées sont supérieures à $4\ eV$. Ces arguments rendent l'ion H^- de grande importance quand il s'agit de comprendre l'opacité dans les atmosphères stellaires. En effet, l'ion H^- est désormais considéré comme le contributeur essentiel à l'absorption des photons dans les domaines infrarouge et visible entre $0{,}75\ eV$ et $4\ eV$ [15, 76, 88].

1.3 Formation de l'ion H^- lors de collisions entre un ion positif et une cible neutre

1.3.1 Etat de l'art

Dans la littérature il est montré que des collisions entres les électrons lents et des molécules hydrogénées peuvent donner lieu à la formation des ions H^- [24, 89]. En outre, ces ions peuvent être également formés dans des collisions entre des ions positivement chargés et des atomes ou molécules neutres [90, 91]. Par exemple, l'ion H^- est formé par transfert de charges dans les collisions proton-atome et proton-molécule à des énergies de $0{,}1 - 10\ keV$ [24, 90]:

$$H^+ + M \rightarrow H^- + (M^{2+})^*$$

Ce processus de capture est à la base de la méthode de spectroscopie de double transfert de charge (Double Charge Transfer ou DCT spectroscopy en anglais) [90].

En plus des collisions avec les protons, la formation des ions H^- a été signalée dans les collisions H_2^+ et H_3^+ avec des espèces atomiques neutres [35, 34, 92, 93, 37, 36]. Dans le cas du projectile H_2^+, d'énergie de l'ordre du keV, la formation des ions H^- a été attribuée à la capture électronique dissociative [34, 92]:

$$H_2^+ + Ar \longrightarrow (H_2^-)^* + Ar^{2+} \longrightarrow H^- + H + Ar^{2+}$$

Alarcón et al. [92] ont déterminé une section efficace totale absolue de production des fragments H^- de l'ordre de $10^{-17} cm^2$ lors de la collision de l'ion projectile H_2^+ sur une cible d'argon (voir la ***Figure 1.5***).

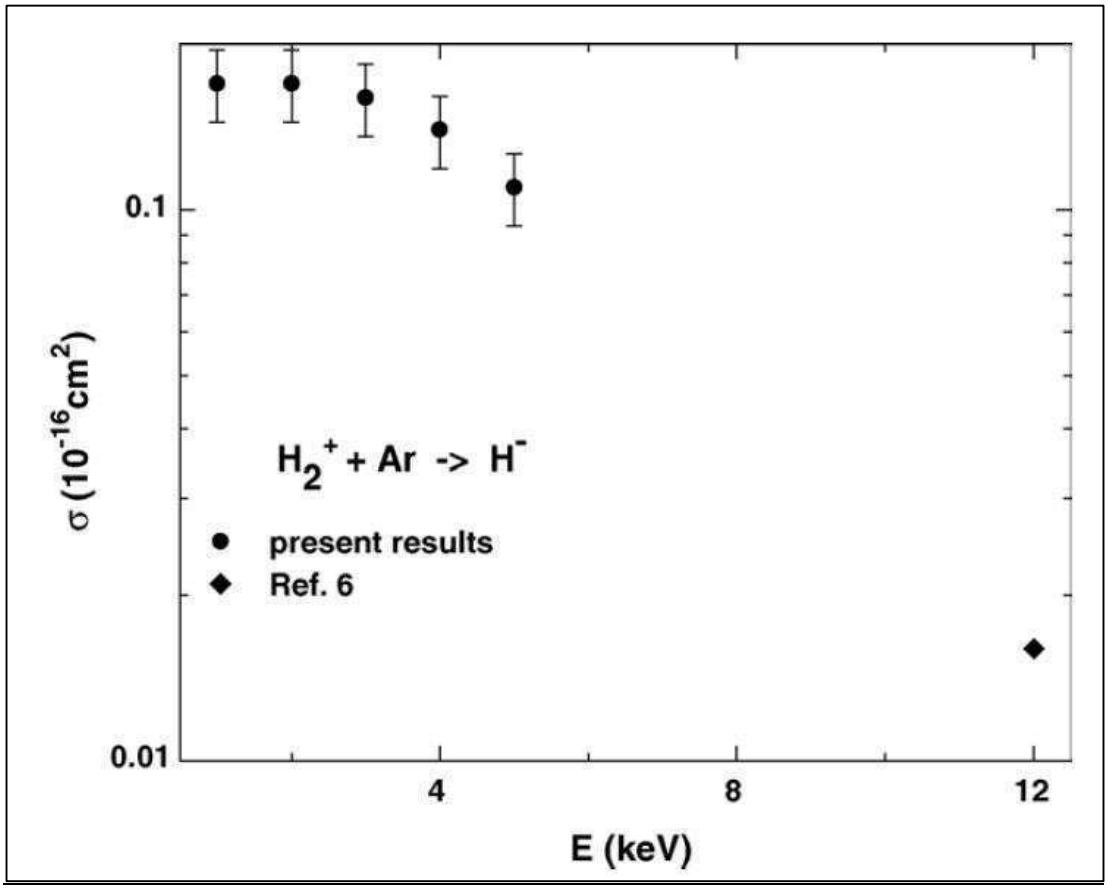

Figure 1.5 : *La section efficace totale absolue déterminée par Alarcón et al.* [92] *pour la production des ions H^- lors de la collision entre l'ion projectile H_2^+ et une cible d'argon. Cette section efficace est de l'ordre de* $10^{-17} cm^2$ *et diminue avec l'énergie croissante du projectile.*

D'autre part, pour le projectile H_3^+ d'énergie cinétique de quelques keV, les anions H^- sont formés par excitation du projectile H_3^+ conduisant à sa fragmentation [36, 37] (excitation dissociative) :

$$(H_3^+)^* \longrightarrow H^+ + H^- + H^+$$

Yenen et al. [37] ont mesuré la distribution en énergie des ions H^- produits à partir des collision de l'ion projectile H_3^+ à des énergies de quelques keV avec une cible d'hélium. Ils en ont déduit la distribution en énergie des ions H^- dans le référentiel du centre de masse du projectile H_3^+ et ont trouvé que les ions H^- sont majoritairement libérés avec une énergie presque nulle (0,75 eV) (voir la ***Figure 1.6***).

Dans tous les processus identifiés, que ce soit l'excitation ou la capture électronique, des états excités des espèces moléculaires sont impliqués et conduisent à la dissociation en des fragments dont l'ion H^- fait partie. Notons que le transfert de quantité de mouvement est considéré négligeable dans ces processus.

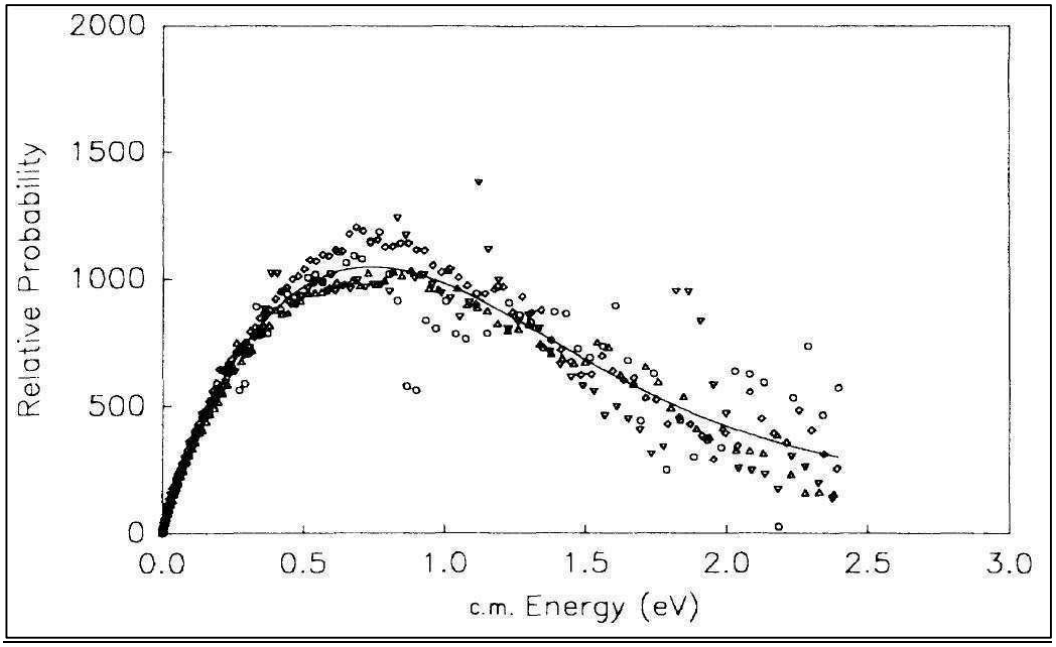

Figure 1.6 : *Travail de Yenen et al.* [37] *montrant la distribution approximative en énergie des ions H^- émis à partir du projectile H_3^+ lors des collisions avec des cibles d'hélium, par rapport au référentiel de son centre de masse. Les différents symboles représentant les points expérimentaux correspondent à plusieurs énergies d'incidence du projectile H_3^+. Ces énergies sont comprises entre 5 et 7 keV. Ainsi, les fragments H^- partent majoritairement avec une énergie cinétique proche 0,75 eV par rapport au centre de masse du projectile H_3^+.*

Par contre, pour les cations émis lors des collisions ions-molécules, des transferts d'impulsion importants lors d'évènements comparables à des collisions binaires à deux-corps ont été signalés [94, 95]. Dans ce cas, la distribution en angle et en énergie des fragments cationiques, provenant soit de la diffusion du

projectile soit du recul d'un centre atomique de la cible, s'accorde avec les prédictions du calcul classique de la cinématique des collisions élastiques à deux-corps [96]. Dans leur étude de la fragmentation de la molécule d'eau induite par collision, Sobocinski et al. [96] interprètent les pics à basse énergie ($\lesssim 50\ eV$) comme étant la signature de fragments chargés positivement et produits par l'explosion coulombienne de la molécule d'eau, tandis que les pics à hautes énergies sont interprétés comme étant dû aux cations produits lors de collisions quasi-binaires.

1.3.2 Présente étude : motivations et systèmes étudiés

Dans la littérature, l'émission de l'ion H^- consécutive à la fragmentation moléculaire est étudiée à partir de molécules d'hydrogène homonucléaires (H_2, H_2^+, H_3^+ et leurs isotopes) [36, 37, 92]. Jusqu'à maintenant, les mécanismes de formation de H^- mis en évidence expérimentalement sont la capture et l'excitation dissociatives survenant lors de collisions impliquant des transferts d'impulsion négligeables vers le centre H émis avec une charge finale négative. Il n'était pas prévu qu'une quantité importante d'ions H^- soit formée à partir des centres atomiques d'hydrogène qui sont éjectés des molécules lors de collisions directes noyau-noyau avec un transfert important d'impulsion. Seuls Cisneros et al. [34] suggèrent que des collisions violentes peuvent être suivies de l'émission d'ions D^- lors de la fragmentation de la molécule D_2^+, mais sans en apporter de preuve expérimentale.

Dans ce travail, nous montrerons que la formation de l'ion H^- est un processus plus général que ce que suggèrent les précédentes études, en apportant la preuve que ces anions sont émis à partir d'une variété de molécules hétéronucléaires lors de processus survenant dans un large domaine d'impulsion transférée.

Dans cette thèse, nous étudions la formation de H^- lors des collisions $OH^+ + Ar$ et $O^+ + H_2O$ à une énergie de quelques centaines d'$eV/u.m.a.$($412\ eV/u.m.a.$). L'émission des ions H^- est explorée dans un vaste domaine angulaire allant de quelques degrés à $150°$ (par rapport à la direction du faisceau). Juste avant le début de cette thèse, une première étude du système $OH^+ + Ar$ avait déjà été entreprise

au CIMAP, en collaboration avec l'institut ATOMKI de Debrecen (Hongrie). Cette première étude a fait l'objet d'une publication parue en 2013 [97]. En novembre 2012, nous avons réalisé une nouvelle expérience sur le système OH^+ + Ar pour étendre le domaine angulaire jusque-là exploré et effectuer des mesures complémentaires sur l'émission du cation H^+, le but étant de tendre vers une meilleure compréhension des observations expérimentales. L'un des intérêts du système OH^+ + Ar est sa relative simplicité : (i) molécule certes hétéronucléaire, mais relativement simple car diatomique, (ii) cible monoatomique, (iii) un seul centre H, (iv) initialement lié au projectile, le fragment H chargé négativement peut être facilement séparé (distingué) des électrons émis lors de l'analyse des spectres, (v) système à plus de 2 corps, mais ne comportant « que » 3 corps.

L'autre système que nous avons choisi d'explorer lors d'une expérience réalisée en juin 2012 est la collision O^+ + H_2O à $412\,eV/u.m.a.$ Compte tenu de l'importance universelle que revêt la molécule d'eau, la mise en évidence de la formation d'ions H^- à partir de la molécule d'eau présente un intérêt majeur dans plusieurs domaines, aussi bien en astrophysique qu'en radiobiologie. La section efficace doublement différentielle (en angle et en énergie) d'émission des ions H^- est mesurée non seulement dans un large domaine angulaire (de 40 à $140°$), mais aussi dans un large domaine d'énergie d'émission (entre $1\,eV$ et $3\,keV$). Les mesures dans des domaines d'énergies et d'angles étendus permettent d'explorer l'émission des ions H^- aussi bien lors de collisions douces que lors de collisions violentes, et de tendre vers une compréhension aussi complète que possible de la formation de ces ions négatifs induite par l'impact d'un ion positif.

2 Dispositif expérimental et analyse des résultats expérimentaux

2.1 Introduction

Le dispositif expérimental utilisé (***Figure 2.1***) pour réaliser des collisions entre des projectiles positivement chargés et des cibles moléculaires ou atomiques initialement neutres, comporte plusieurs éléments :

- Une source d'ions et un dipôle magnétique permettant la sélection des ions selon leur rapport masse sur charge (m/q).
- Un pulseur qui permet l'obtention de paquets d'ions (dans le mode faisceau pulsé) au lieu d'un faisceau d'ions continu.
- Une ligne de transport munie d'éléments d'optique ionique et de fentes pour guider et tailler le faisceau d'ions.
- Une chambre de collision pompée à un vide secondaire ($\sim 10^{-7}\ mbar$) avec une buse en son centre pour l'injection de la cible gazeuse.
- Un cylindre de Faraday installé à l'extrémité de la chambre de collision et permettant la mesure des courants d'ions après la traversée de la zone de collision en continu. Ces mesures sont indispensables pour le diagnostic du faisceau et la normalisation des mesures des sections efficaces.
- Un spectromètre électrostatique installé sur une couronne dans la chambre de collision et recueillant les particules chargées émises après collision.
- Un détecteur muni d'une chaîne électronique d'acquisition et un ordinateur permettant l'enregistrement des spectres mesurés par le biais d'une carte d'acquisition NI-6601 (National Instrument).

Dans ce chapitre, les différentes parties du dispositif expérimental, ainsi que son développement, sont décrites en détail. Ensuite, la méthodologie d'analyse des résultats obtenus est présentée. Cette analyse nous permet de normaliser les spectres mesurés pour obtenir les sections efficaces doublement différentielles de formation des ions détectés. La spectrométrie de masse à temps de vol abordée vers la fin de ce chapitre donne des informations complémentaires aux mesures

précédentes et permet une identification définitive des particules détectées à basses énergies.

2.2 Dispositif expérimental

2.2.1 La source d'ions

Durant la réalisation des expériences présentées dans ce travail, une source d'ions GTS (Grenoble Test Source) de type ECRIS (Electron Cyclotron Resonance Ion Source) a été utilisée [98]. Ces expériences ont été réalisées sur l'installation ARIBE (Accélérateurs pour la Recherche Interdisciplinaire avec les Ions de Basse Energie) dans le Hall D du GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) de Caen. Ce type de source est capable de produire des ions simplement ou multiplement chargés. Dans ce travail, les expériences sont menées uniquement avec des ions simplement chargés.

La source ECR est formée essentiellement d'une enceinte cylindrique comportant à l'une de ces extrémités un dispositif d'injection du gaz à ioniser (***Figure 2.2***). Dans l'enceinte, l'interaction entre le gaz et une micro-onde à $14{,}5\ GHz$ déclenche l'ionisation du gaz et la formation d'un plasma.

2.2.1.1 Chauffage stochastique des électrons

Les électrons libres (de charge $-e$ et de masse m_e), présents dans le plasma, se déplacent sur des orbitales hélicoïdales à la fréquence ω_{cyc} (appelée fréquence cyclotron) sous l'action du champ magnétique uniforme B. Un champ électrique externe $\vec{E}_{ext}$, généré par les micro-ondes (de fréquence ω_{hf}), accélère les électrons libres. Ceux-ci gagnent en énergie dans les endroits où la condition suivante est vérifiée :

$$\omega_{hf} = \omega_{cyc} = \frac{e * B}{m_e} \tag{2.1}$$

Ce phénomène est appelé la résonance. Le gain en énergie des électrons peut être positif ou négatif à la résonance. On parle alors de *chauffage stochastique* des

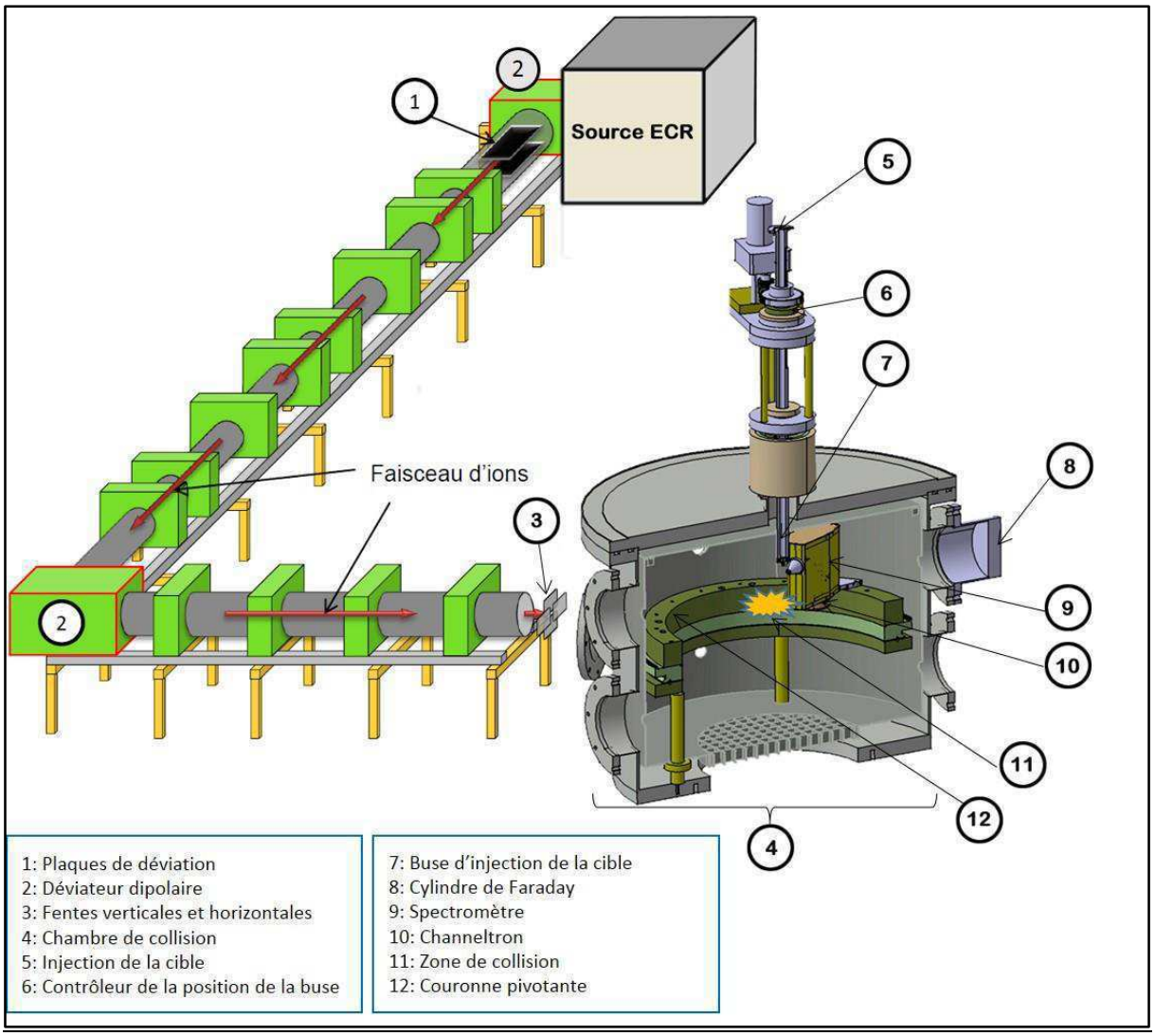

Figure 2.1 : *Schéma du dispositif expérimental. Les ions sont créés dans la source ECR et transportés vers la chambre de collision à travers une ligne de transport magnétique. Dans la chambre de collision, la cible initialement neutre est injectée pour réaliser des interactions de type faisceaux croisés. Les produits chargés de cette interaction (collision) sont analysés grâce à un spectromètre électrostatique installé sur une couronne pivotante.*

électrons. Pour la production d'ions multiplement chargés, la précision de la fréquence et de la puissance de la micro-onde est un facteur essentiel. Durant ce travail, pour la production des ions moléculaires OH^+, la puissance la plus petite possible ($\sim 1\,W$) a été utilisée pour ne pas engendrer la fragmentation de la molécule (l'énergie de dissociation de cette molécule est autour de $4{,}44\ eV$ [99]).

2.2.1.2 Confinement du plasma

Le confinement du plasma est assuré par la superposition de deux champs magnétiques. Le premier est créé par deux solénoïdes (champ axial) et le deuxième par un hexapôle à aimants permanents (champ radial) (***Figure 2.2***). Il résulte de la géométrie que le champ magnétique est minimal au centre de l'enceinte contenant le plasma. Durant ce travail, la fréquence injectée dans la source est de $14.5\ GHz$, ce qui correspond à un champ nécessaire à la résonance de $5180\ gauss$ (expression (2.1)).

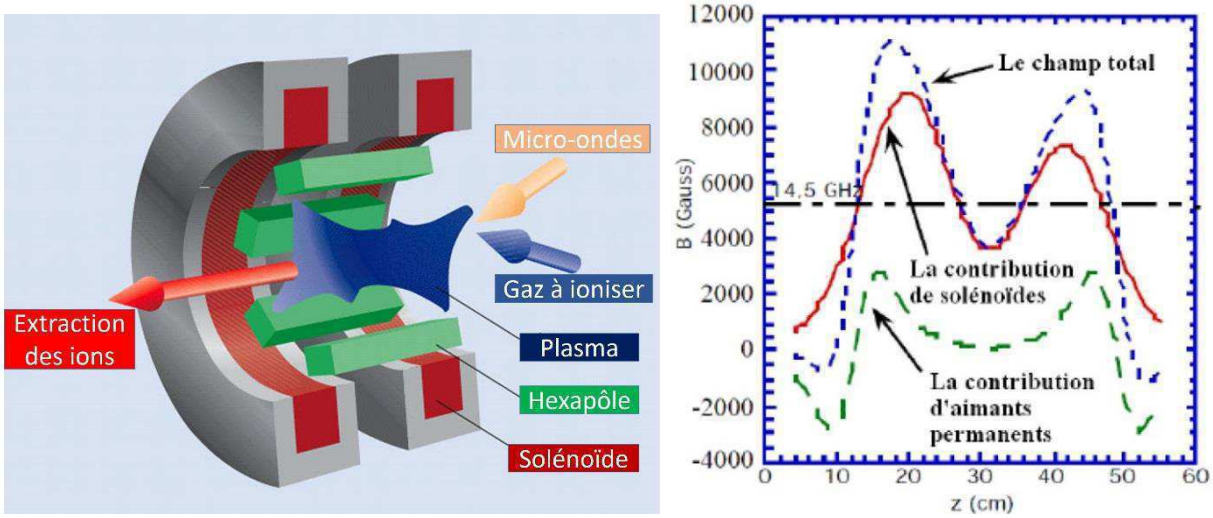

Figure 2.2 : *Schéma de principe d'une source ECR. Le gaz principal est injecté dans l'enceinte de la source et ionisé par une micro-onde. Le plasma formé est confiné par le champ magnétique. Ceci est souvent décrit en étant comme une bouteille magnétique. Les ions sont ensuite extraits par un champ électrique créé par la différence de potentiel entre la source et la ligne du faisceau. À droite, le champ axial d'une source ECR* [55]*. En noir, la ligne horizontale représente l'intensité du champ correspondant à la résonance (5180 gauss).*

2.2.1.3 Extraction des ions

Les ions sont extraits de la chambre à plasma à l'aide d'une haute tension qui implique un champ électrique statique. C'est un procédé de perte de la bouteille magnétique. Dans la zone d'extraction le champ électrique d'accélération est créé par la différence de potentiel entre l'enceinte de la source ECR et la ligne de faisceau.

2.2.1.4 Séparations des espèces produites

Lors de l'extraction, des ions chargés positivement de plusieurs types sont extraits simultanément. Pour séparer les différentes espèces, un dipôle magnétique est utilisé à la sortie de la source. Ce dipôle permet de les séparer selon le rapport

masse sur charge (m/q). Le champ magnétique B_{dip} à appliquer au niveau du dipôle est déduit de la rigidité magnétique $(B_{dip}\rho)$ donnée par l'équation :

$$B_{dip}\rho = \frac{mv}{|q|} = \frac{\sqrt{2\, m\, U_{source}}}{|q|} \tag{2.2}$$

où ρ est le rayon de courbure de la portion de ligne à l'intérieur du dipôle, v la vitesse de l'ion de masse sur charge m/q et U_{source} la tension d'extraction de la source. La rigidité magnétique maximale du dipôle utilisé est : $(B_{dip}\rho) = 0{,}05\ T.m$ [100].

2.2.2 Ligne de transport

Le faisceau d'ions est conduit de la sortie du dipôle magnétique jusqu'à la chambre de collision à travers une ligne de transport équipée d'une succession d'éléments d'optique ionique : dipôles, quadripôles, et déviateurs, tous pilotés par un programme de commande Labview. Des profileurs à fils et des cages de Faraday permettent le diagnostic du faisceau tout au long de la ligne. Celle-ci est gardée sous un vide de l'ordre de $10^{-9}\ mbar$ à l'aide des pompes turbomoléculaires et cryogéniques. La longueur de la ligne utilisée est d'environ $13\ m$. La transmission depuis la sortie du dipôle magnétique jusqu'aux fentes d'entrée de la chambre de collision est de l'ordre de 80%. Le cylindre de Faraday et le diaphragme placés à l'extrémité de la chambre de collision (après la zone de collision) permettent le diagnostic du faisceau obtenu dans la zone d'interaction. Ils permettent à la fois la mesure du courant du faisceau et l'examen de sa divergence.

2.2.3 Production de la cible – Jet effusif

Deux méthodes de production de la cible ont été utilisées. Ceci dépend de la phase initiale de la cible à pression et température ambiantes. Pour la cible d'argon (Ar) qui est initialement à l'état gazeux, le dispositif est simple : la bouteille de gaz, munie de son détendeur, est directement connectée au système d'injection de gaz de la chambre de collision. Ce système comporte une micro-vanne pour un

contrôle précis de l'injection du gaz. Par contre, pour la production de la cible gazeuse d'eau, une modification du dispositif est nécessaire, comme cela est expliqué dans le paragraphe 2.2.3.1 suivant.

De manière générale, les molécules ou atomes cibles sont injectés dans la chambre à travers un capillaire de diamètre intérieur de $1\ mm$ et de $10\ mm$ de longueur. Ce jet est dit effusif s'il satisfait les 2 conditions suivantes :

a) Les collisions entre les particules du jet sont rares.
b) Le libre parcours moyen Λ est très grand devant le diamètre du capillaire.

2.2.3.1 Préparation de la cible d'eau

La source développée pour la production du jet moléculaire d'eau comprend plusieurs éléments (***Figure 2.3***).

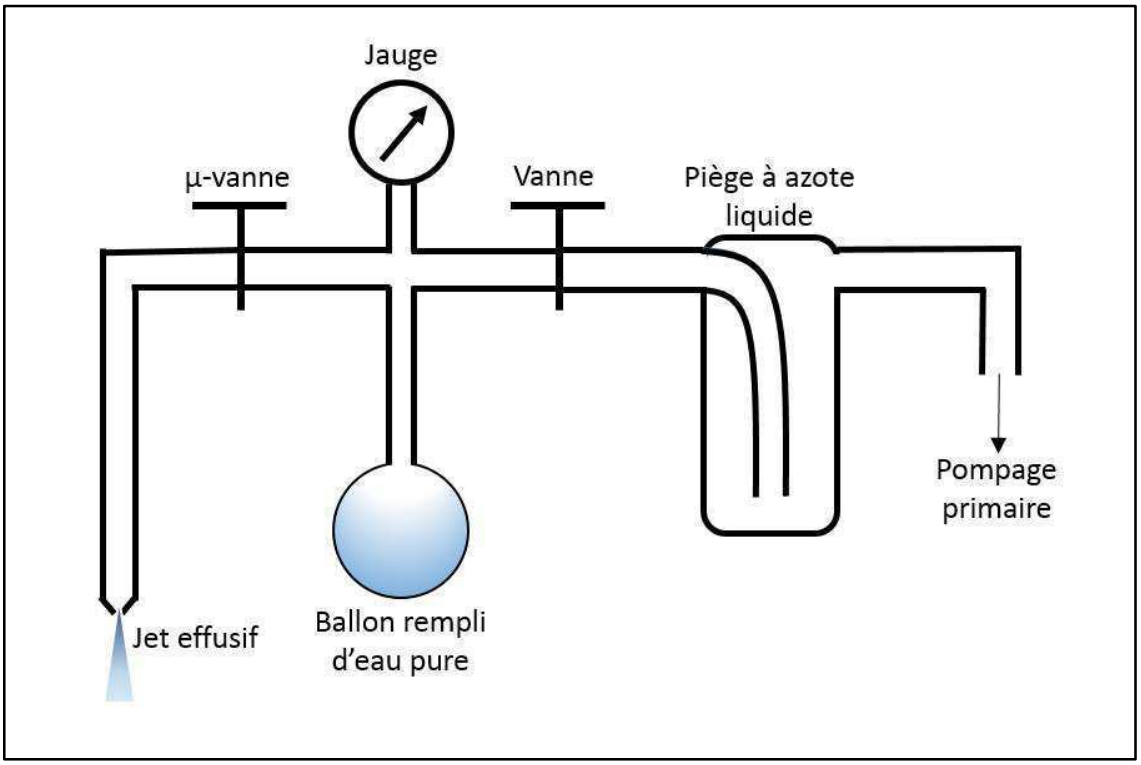

Figure 2.3 : *Schéma de principe montrant la préparation et l'injection de la cible d'eau.*

Dans un premier temps, de l'eau pure est placée dans un ballon en verre. Celui-ci est refroidi en le plaçant dans un bain d'azote liquide jusqu'à solidification de l'eau. Une fois celle-ci complètement gelée, le ballon est pompé jusqu'à un vide primaire. Le piège à azote liquide empêche la remontée vers le ballon

d'hydrocarbures émanant de la pompe primaire. Le bain d'azote est ensuite retiré et le ballon est réchauffé avec une circulation d'air à température ambiante. Des bulles de gaz s'échappent de l'eau au fur et à mesure que la glace fond. En répétant 3 ou 4 fois cette procédure, de l'eau pure dégazée est obtenue. Ainsi, la vapeur d'eau contenue dans le ballon est à une pression égale à la pression de vapeur saturante de l'eau (environ $23{,}4\ mbar$ à $20°C$).

Dans un deuxième temps, la vapeur d'eau est injectée dans la chambre de collision de façon contrôlée par le biais d'une micro-vanne. Les molécules cibles sont conduites dans la chambre à l'aide d'un capillaire installé à l'intérieur d'une buse verticale. Les molécules sont entrainées vers la zone de collision par la différence de pression entre le ballon et la chambre de collision.

2.2.4 La Chambre de Collision

La chambre de collision (***Figure 2.4***) est formée d'un cylindre métallique de diamètre intérieur de $55\ cm$. La buse qui sert à l'injection de la cible sous forme d'un jet effusif est installée au centre de la chambre selon son axe de révolution. Le pompage de la chambre est assuré par une pompe turbo-moléculaire pour obtenir une pression résiduelle autour de $3{,}5.10^{-7}\ mbar$, avant l'injection de la cible. Ensuite, après l'injection de celle-ci, cette pression reste inférieure à $1{,}5.10^{-5}\ mbar$ pour maintenir un régime où chaque projectile chargé entre en collision avec un seul atome/molécule cible (condition de simple collision).

La chambre de collision dispose d'un blindage en μ-métal pour réduire d'un facteur 100 le champ magnétique statique à l'intérieur de la chambre (champ essentiellement dû au champ magnétique terrestre). Le μ-métal est un alliage métallique à 77% de Ni, 16% de Fe, 5% de Cu et 2% de Mo. Ce blindage est essentiel dans le cas de la détection des électrons Auger dont la trajectoire pourrait être grandement perturbée par le champ magnétique terrestre.

Une couronne circulaire mobile autour de l'axe de révolution de la chambre sert de support pour un spectromètre électrostatique. Ce spectromètre permet

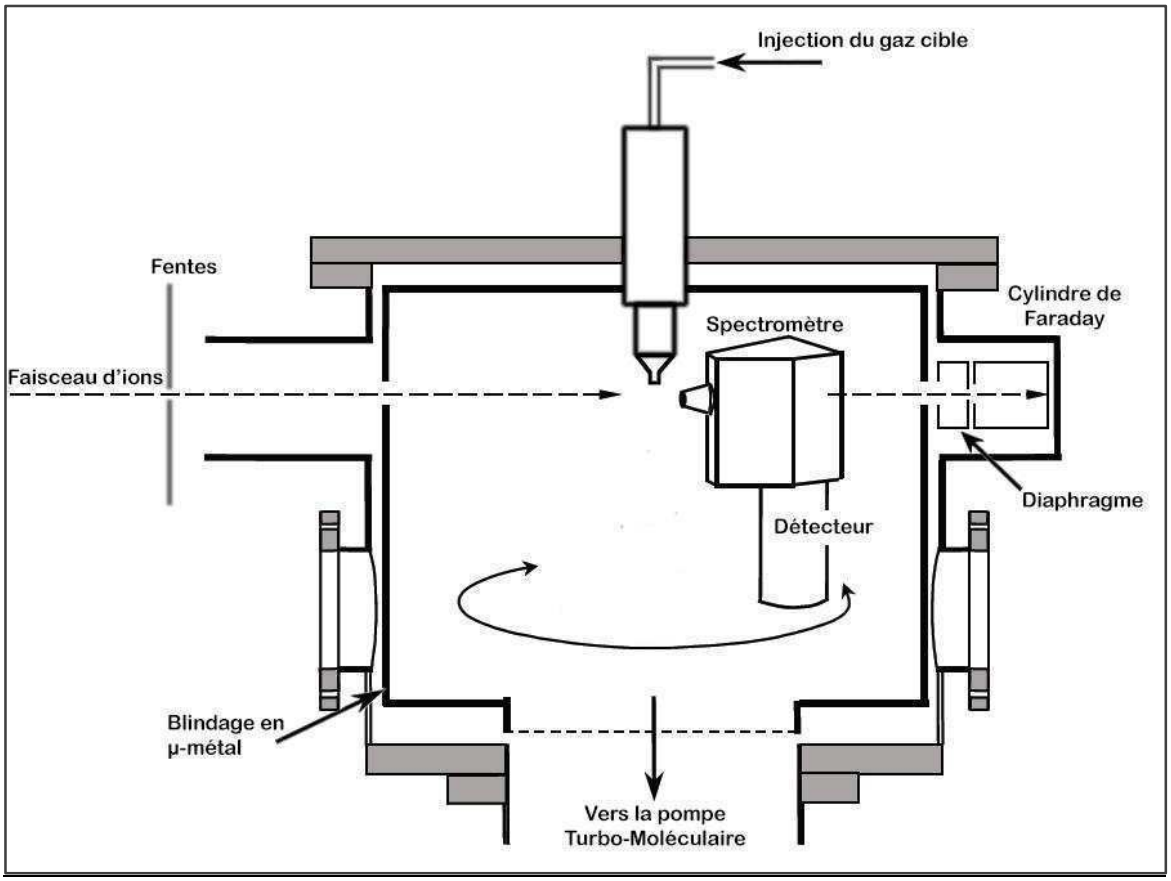

Figure 2.4 : *La chambre de collision. Le faisceau d'ions entre en collision avec le jet effusif d'atomes ou de molécules cibles injectés dans la chambre. Les particules chargées émises dans la direction du spectromètre sont analysées énergétiquement et détectés par un multiplicateur électronique tubulaire (channeltron).*

d'effectuer une analyse en énergie des particules chargées émises de la zone de collision. La couronne étant mobile, il est possible de faire varier l'angle de détection entre 16° et 164° par rapport à la direction du faisceau incident. Ce domaine angulaire est essentiellement limité par l'encombrement du spectromètre.

Comme précisé à la fin de ce chapitre, nous avons équipé le spectromètre d'un filtre magnétique, entraînant ainsi une augmentation de son encombrement. Ainsi, dans la présente étude, les angles accessibles par le spectromètre, sans être percuté par le faisceau d'ions projectiles, sont plutôt compris entre 30° et 140°. L'enveloppe du spectromètre étant métallique et convenablement reliée à la masse, quelques mesures ont toutefois été réalisées à des angles de quelques degrés.

2.2.5 Caractéristiques du système de détection

Le système de détection est formé d'un spectromètre comprenant un analyseur électrostatique à simple étage. Celui-ci est constitué de deux électrodes planes parallèles, inclinées d'un angle de 45° par rapport à la direction d'incidence des particules chargées à détecter (***Figure 2.5***). Une différence de potentiel entre les deux électrodes $(U - V)$ induit un champ électrique $\vec{E}$ uniforme. Ainsi, les particules chargées pénétrant dans cette zone subissent une déflection dont l'importance dépend de leur énergie cinétique ε ainsi que leur état de charge q (dans la suite, q est l'unité de charge, de sorte que $q = -1$ pour l'électron et

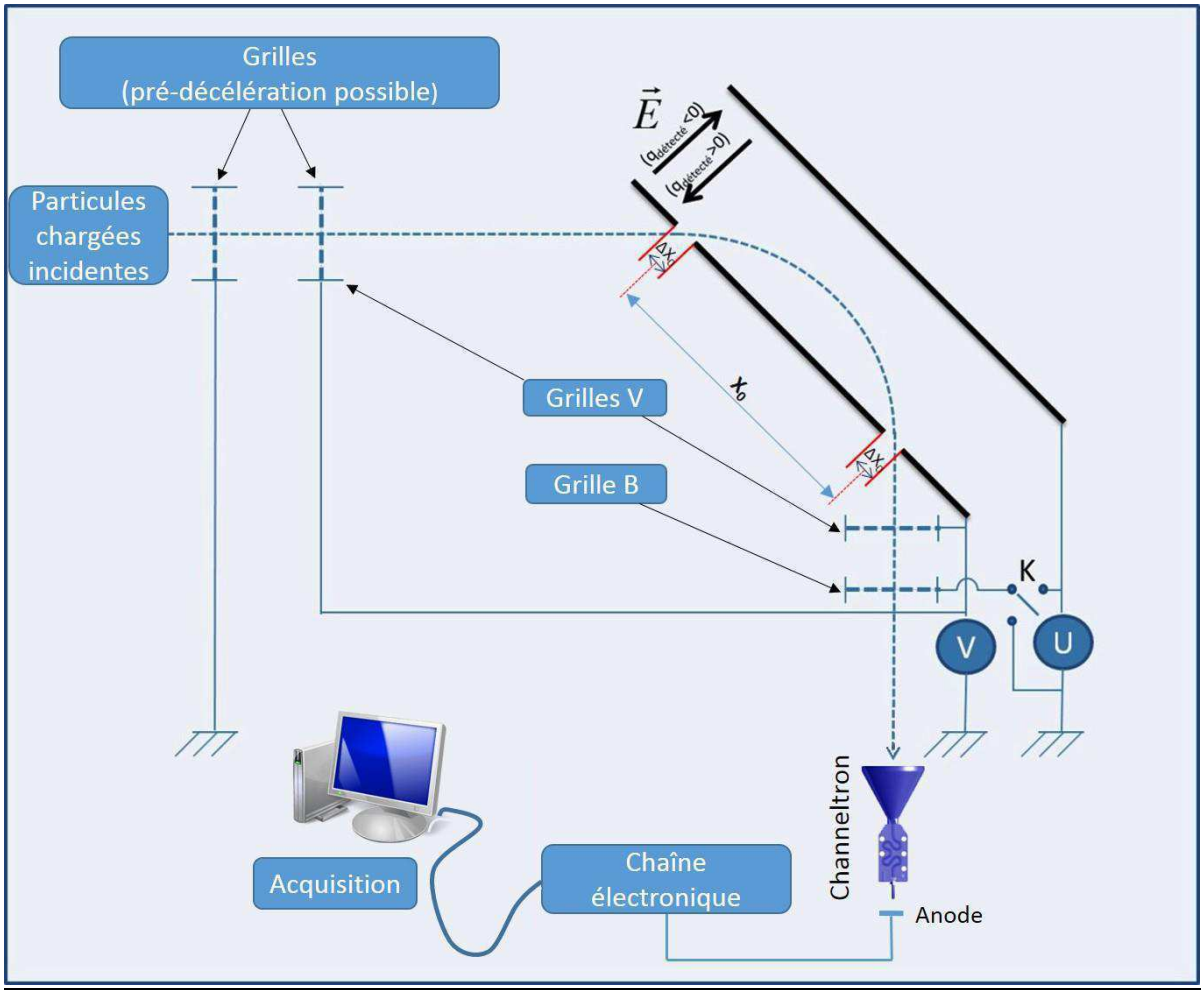

Figure 2.5 : *Schéma de principe du spectromètre. Les particules chargées émises dans la direction du spectromètre et ayant l'énergie cinétique* $\varepsilon = \left|\frac{U-V}{k}\right|$ *sont transmises vers le détecteur. Outre les grilles présentées sur la figure, des grilles sont placés sur les fentes d'entrée et de sortie de l'analyseur. Le coefficient de transmission de chaque grille est de* 90%.

$q = +1$ pour le proton). Après la traversée des grilles d'entrée, seules les particules subissant des déflexions voisines de 90° sont transmises à travers une fente taillée sur l'électrode inférieure. En gardant le même champ électrique mais en inversant son sens, les particules ayant le même rapport $\varepsilon/|q|$, mais de charge opposée, sont détectées. Comme ce spectromètre sélectionne les particules selon leur rapport ε/q, l'analyse en énergie par unité de charge des particules incidentes s'effectue en variant l'intensité du champ déflecteur $\vec{E}$, c'est-à-dire en effectuant un balayage de la différence de potentiel $(U - V)$. Plus loin, nous verrons que ce spectromètre peut être adapté, selon le besoin, pour une détection à basse ou à haute résolution en énergie.

2.2.5.1 Le paramètre k

Quand la particule chargée entre dans l'analyseur du spectromètre, la force électrostatique rajoute une composante verticale à sa vitesse. Ainsi, sous l'action de la différence de potentiel $\Delta U = U - V$, la trajectoire de la particule dans l'analyseur est parabolique. Pour sélectionner une particule d'énergie cinétique ε et de charge q, une différence de potentiel ΔU, bien définie, doit être appliquée. La différence de potentiel et l'énergie par unité de charge $\varepsilon/|q|$ vérifient la relation linéaire suivante :

$$\Delta U = \pm\, k\, \frac{\varepsilon}{|q|} \tag{2.3}$$

Le paramètre k est une constante positive caractéristique du spectromètre : elle est directement liée à la géométrie de son analyseur électrostatique. Le signe positif avant le paramètre k correspond à une polarisation $\Delta U > 0$ de l'analyseur, nécessaire pour la détection des particules positivement chargées (cations). Par contre, une polarisation $\Delta U < 0$ correspond à la sélection des particules négativement chargés (électrons et anions). Des tests effectués au moyen d'un canon à électrons calibré en énergie ont permis la détermination du paramètre k [101]:

$$k = 0{,}595\ V.eV^{-1} \tag{2.4}$$

Ainsi, les particules vérifiant la condition (2.3) sont transmises à travers le spectromètre et sortent en $X = X_0$ (***Figure 2.5***).

2.2.5.2 La résolution

La fenêtre d'énergie sélectionnée par le spectromètre, notée $\Delta\varepsilon$, est définie par la précision de la différence de potentiel appliquée sur l'analyseur et par la largeur non nulle des fentes ΔX_0. Les alimentations de haute tension utilisées étant précises au millivolt près, seule la largeur des fentes ΔX_0 est prise en compte pour déterminer la résolution relative R du spectromètre [101] :

$$R = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_p} = \frac{\Delta X_0}{X_0} = 5\% \tag{2.5}$$

avec ε_p l'énergie (par unité de charge) de la particule sélectionnée lors de son passage entre les électrodes de l'analyseur. Ainsi, la largeur en énergie (résolution) $\Delta\varepsilon$ est donc proportionnelle à l'énergie de passage ε_p avec laquelle la particule sélectionnée traverse l'analyseur :

$$\Delta\varepsilon = R.\varepsilon_p \tag{2.6}$$

On peut éventuellement agir sur la largeur $\Delta\varepsilon$ en agissant sur l'énergie de passage ε_p des particules:

a) Lorsqu'une résolution de 5% est suffisante, les grilles d'entrée sont reliées à la masse et la tension V est nulle. Les particules traversent donc l'analyseur du spectromètre avec une énergie cinétique de passage ε_p égale à leur énergie incidente initiale ε . On a alors $\Delta\varepsilon = R.\varepsilon$ et on dit que le spectromètre fonctionne en mode « basse résolution ».

b) Dans le cas où une amélioration de la résolution est nécessaire, il faut chercher à diminuer $\Delta\varepsilon_p$. D'après la relation (2.6), cela revient à diminuer l'énergie ε_p. Les particules sont alors décélérées avant leur entrée dans l'analyseur grâce à un champ électrique entre les deux grilles d'entrée. La première grille est maintenue à la masse tandis que la deuxième grille et l'électrode d'entrée sont portées à un potentiel V. Ce potentiel doit être

négatif pour décélérer les particules négatives, ou positif pour décélérer celles qui sont chargées positivement. Les spectres obtenus avec cette configuration sont nommés spectres à haute résolution.

Dans le présent travail, le mode « basse résolution » s'est révélé suffisant.

2.2.5.3 Le détecteur

Un channeltron (channel electron multiplier) de type Sjuts KBL25RS est utilisé comme détecteur à la sortie de l'analyseur électrostatique. Il s'agit d'un multiplicateur tubulaire d'électrons dont la surface conique réceptrice est de $490\ mm^2$. La surface intérieure du cône est couverte d'une couche émettrice qui, sous l'impact d'une particule chargée, émet des électrons secondaires. Grâce à la différence de potentiel appliquée entre les extrémités du multiplicateur tubulaire ($2{,}4\ kV$), ces électrons sont accélérés vers le fond du tube. Pour une différence de potentiel de $2{,}4\ kV$, le gain d'amplification ainsi obtenu est de l'ordre de 10^7. A l'extrémité du tube multiplicateur, les électrons secondaires produisent une impulsion électrique qui, recueillie par une anode, constitue le signal de détection.

L'efficacité du channeltron dépend de l'énergie cinétique des particules détectées. Pour des électrons et des protons, la détection est optimale pour des énergies comprises entre 100 et $3500\ eV$. La surface conique réceptrice est donc portée à $\pm 500\ V$ pour augmenter l'efficacité de détection des particules de basses énergies et garantir une efficacité optimale dans le domaine des énergies comprises entre $1\ eV$ et $3\ keV$. En effet, les particules, accélérées par cette $d.d.p.$ à la sortie de l'analyseur, atteignent la surface conique du channeltron avec une énergie supérieure ou égale à $500\ eV$. Dans l'intervalle d'énergie exploré, l'efficacité de détection du channeltron est constante à 12% près et vaut environ 80%.

2.2.5.4 Chaîne Electronique

Le schéma de principe de la chaîne électronique d'acquisition utilisée dans ce travail est montré sur la ***Figure 2.6***. La variation de l'énergie sélectionnée par le spectromètre étant imposée par la $d.d.p.\ (U - V)$, une carte d'acquisition **NI PCI-6601** permet la commande de la tension U par le biais du logiciel d'acquisition développé au CIMAP sur *LabView*. La plaque V étant toujours à la masse, un

balayage de la tension U permet la variation de l'énergie des particules chargées sélectionnées par le spectromètre.

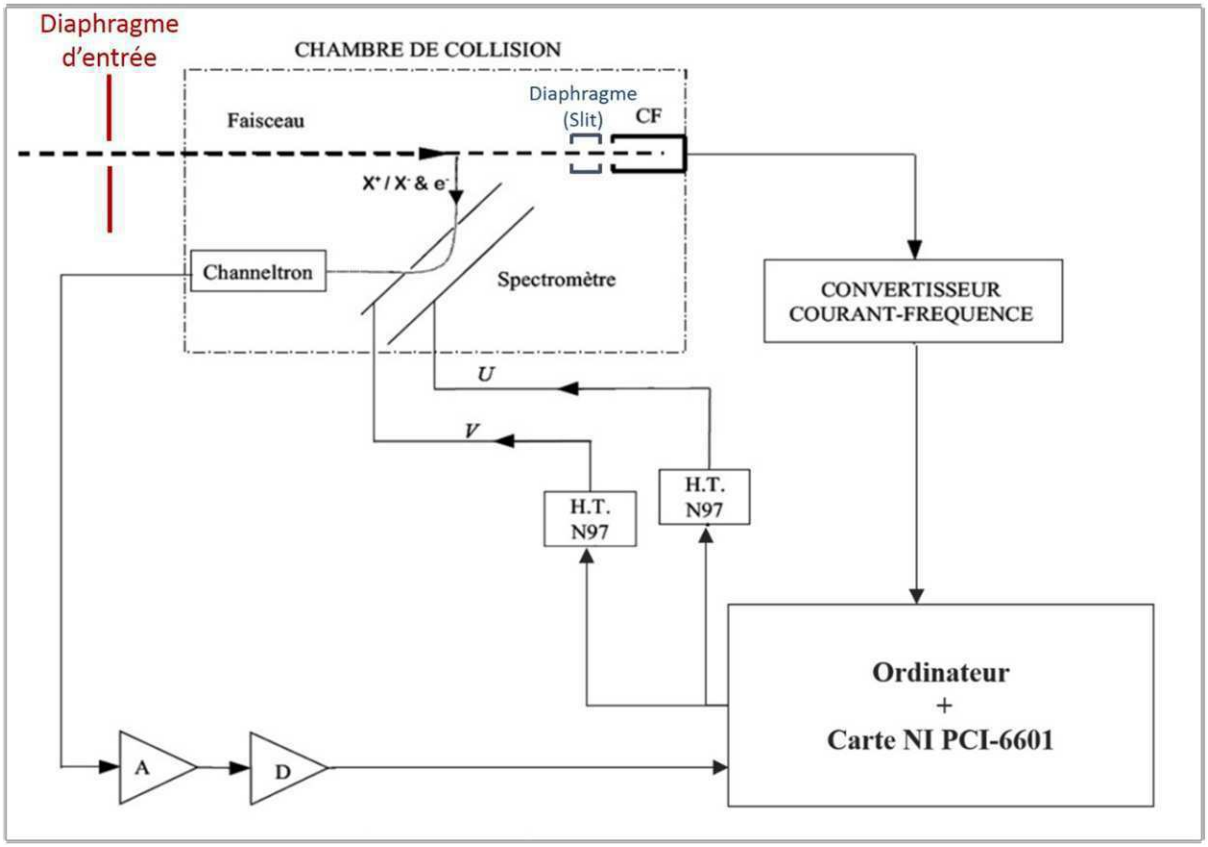

Figure 2.6 : *Schéma de principe de la chaîne électronique utilisée pour l'acquisition des spectres représentant le nombre de particules chargées détectées en fonction de leur énergie. Le diaphragme d'entrée est de forme carrée et est réglable (typiquement* $3 \times 3\ mm^2$*). Le diaphragme (slit) en amont du cylindre de Faraday (CF) est de forme carrée de dimension* $3 \times 3\ mm^2$*.*

Les valeurs de la borne inférieure et supérieure en énergie, respectivement ε_{min} et ε_{max}, sont choisies par l'expérimentateur et entrées dans le logiciel d'acquisition. Il en est de même du nombre N de canaux, du type de pas en énergie (linéaire ou logarithmique) et de la charge collectée Q pour chaque canal. Pour la mesure à une énergie ε_i donnée, l'ordinateur commence par commander l'alimentation pour délivrer la tension U_i correspondante, puis déclenche le comptage dans le canal d'acquisition numéro i. Les impulsions électriques négatives recueillies en sortie du channeltron sont amplifiées par un amplificateur ORTEC. Ensuite, un discriminateur permet d'imposer un seuil de détection pour éviter le comptage des impulsions d'amplitudes plus faibles que celles du

channeltron. Ce discriminateur normalise les impulsions dépassant le seuil à des signaux NIM d'amplitude $0{,}8\,V$. Ces signaux sont enfin comptés et enregistrés dans le canal numéro i de l'ordinateur.

Parallèlement, le courant de faisceau projectile collecté sur le cylindre de Faraday I_{CF} est convertit en fréquence. Le signal TTL résultant est recueilli par l'ordinateur et sert à normaliser les mesures. En effet, le comptage dans chaque canal s'effectue pour une charge constante recueillie sur le cylindre de Faraday. Quand cette charge atteint une valeur Q_{CF} préalablement choisie, l'ordinateur arrête le comptage dans le canal i et passe au canal numéro $i + 1$ et ainsi de suite. Le temps de comptage dans chaque canal peut être ainsi calculé à partir de la relation suivante :

$$t = \frac{Q_{CF}}{I_{CF}} \tag{2.7}$$

où I_{CF} est le courant de faisceau recueilli dans le cylindre de Faraday.

Le temps d'acquisition t, ainsi que la charge collectée sur le diaphragme Q_{slit}, sont enregistrés pour chaque canal (chaque point du spectre). Le réglage du faisceau est optimum lorsque $Q_{slit} \ll Q_{CF}$. Lorsque cette condition n'est pas remplie, il est possible de renormaliser *a posteriori* le spectre par rapport à la somme $(Q_{slit} + Q_{CF})$.

Dans le cas où le taux de comptage est très faible, comme dans le cas de la détection des anions, plusieurs passages entre ε_{min} et ε_{max} peuvent être effectués en précisant dans le logiciel d'acquisition le nombre de passages N_{sweeps}. Un spectre est obtenu à chaque passage : il représente le nombre de particules chargées détectées en fonction de leur énergie cinétique par unité de charge. La sommation de tous les passages permet d'augmenter le rapport signal sur bruit de fond.

2.2.5.5 Spectrométrie de masse à temps de vol

Les spectres représentant le nombre de particules chargées détectées en fonction de leur énergie cinétique ne permettent pas toujours l'identification des

particules détectées car des particules de même rapport ε/q sont comptées dans le même canal. Ainsi, l'utilisation de la technique de la spectrométrie à temps de vol est parfois nécessaire pour compléter les mesures effectuées par spectrométrie électrostatique. Le principe repose sur le fait que deux particules ayant la même énergie cinétique ont des vitesses différentes si leurs masses diffèrent.

Du point de vue technique, la séparation en temps de vol des différentes particules chargées nécessite l'utilisation d'un instant de référence appelé *« start »*. Ceci impose l'utilisation d'un faisceau pulsé au lieu d'un faisceau continu. Ainsi, à la sortie du dipôle, un déviateur électrostatique (noté 1 sur la ***Figure 2.1***) réalise cette fonction. Ce déviateur est constitué de deux électrodes planes dont l'électrode supérieure est reliée à une alimentation délivrant $500\ V$ et l'électrode inférieure à un générateur d'impulsions à $\sim 15\ kHz$ qui fonctionne en association avec un commutateur haute tension. Le temps de montée de l'impulsion est compris entre 100 et 200 nanosecondes. Ainsi, pour former un paquet d'ions, la plaque inférieure est portée aussi à un potentiel de $500V$ pour une durée correspondante à la durée de chaque impulsion. Le reste du temps, l'électrode inférieure est à un potentiel nul. Durant les mesures effectuées dans ce travail, la fenêtre temporelle majoritairement utilisée pour les paquets d'ions est de $2\ \mu s$.

Le paquet d'ions formé doit parcourir une distance de $12{,}6\ m$ dans la ligne de transport avant d'atteindre la zone de collision. A chaque impact d'une particule sur le channeltron, est associé un signal *« stop »* qui déclenche l'incrémentation d'une unité du taux de comptage du canal associé au temps $\Delta t = t_{stop} - t_{start}$. La durée Δt est égale au temps de vol de la particule détectée, à une constante t_0 près. Cette constante t_0 est directement liée à l'instant auquel le signal « *start* » est déclenché (quelques μs avant que le paquet d'ions atteigne la zone de collision).

Le signal temporel du *« start »* est converti en impulsion de type NIM par un discriminateur (amplitude $-0{,}7\ V$ et largeur à mi-hauteur d'environ $20ns$) et envoyés vers un ordinateur équipé d'une carte d'analyse en temps de vol (FAST ComTec P7888). L'ordinateur enregistre l'instant d'arrivée de l'impulsion créée par l'impact de l'ion sur le détecteur (le *« stop »*). Ce temps a comme référence le

« *start* » de l'acquisition. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un taux de comptage suffisant.

Le temps entre les deux paquets d'ions successivement formés, appelé la période T, doit être suffisamment grand pour que le temps de vol de l'ion le plus lourd soit enregistré. Dans le même temps, il faut augmenter le plus possible le nombre de cycles par seconde afin d'augmenter le taux de comptage. Ainsi, le meilleur compromis consiste à choisir la période la plus petite possible, tout en gardant la possibilité de détecter les fragments les plus lourds et sans dépasser pour autant les limitations du commutateur haute-tension utilisé (GHTS-60A). Généralement, la période utilisée est de $60\ \mu s$. Malgré cette optimisation de la période, la méthode de spectroscopie de masse par temps de vol demeure extrêmement chronophage, comparativement à la méthode de spectroscopie électrostatique (du fait de la nécessité d'un faisceau pulsé).

2.2.6 Développement instrumental

Lors de la détection des particules négativement chargées par spectroscopie électrostatique, il n'est pas possible de faire la distinction entre les électrons et les anions lorsqu'ils ont la même énergie par unité de charge. En effet, avec le faible taux de comptage d'anions, la principale contribution aux spectres obtenus provient de la détection des électrons. Pour remédier à cela, nous avons choisi de mettre en place un « filtre réjecteur d'électrons » capable de réduire le plus possible le nombre d'électrons par rapport au nombre d'anions détectés, et permettant ainsi de limiter autant que possible le recours à la méthode de spectroscopie de masse, une méthode certes très performante mais très coûteuse en temps.

2.2.6.1 Objectif

L'objectif principal consiste à empêcher les électrons résultant des collisions ions-atomes et ions-molécules d'atteindre le détecteur. L'énergie de ces électrons s'étend essentiellement de$1\ eV$ à$1\ keV$, avec une émission prépondérante à basse énergie (quelques eV). Il est possible de dévier ces électrons en trois endroits différents du spectromètre : avant la fente d'entrée de l'analyseur, avant la fente de sortie de l'analyseur et avant la fente située en face du Channeltron. Cette

déviation ne doit pas diminuer la transmission de l'anion le plus léger, l'ion H^-. Ainsi, en se basant sur la grande différence de masse entre un électron et un proton, la méthode de filtrage choisie consiste en l'utilisation d'un champ magnétique.

2.2.6.2 Principe de fonctionnement

Une particule chargée soumise à un champ magnétique est déviée sous l'action de la force de Lorentz. Cette dernière est perpendiculaire au plan formé par le vecteur champ magnétique $\vec{B}$ et le vecteur vitesse $\vec{v}$ de la particule. Ainsi, si $\vec{v}$ et $\vec{B}$ sont perpendiculaires, la particule suit une trajectoire circulaire. En appliquant le principe fondamental de la dynamique, le rayon de courbure de la trajectoire peut être écrit sous la forme suivante :

$$R = \frac{mv}{|q|B} = \frac{\sqrt{2mE_c}}{|q|B} \tag{2.8}$$

où q, m, v, E_c sont respectivement la charge électrique, la masse, la vitesse et l'énergie cinétique de la particule soumise au champ magnétique B. Le rayon de courbure de l'anion le plus léger (H^-) est environ 43 fois supérieur à celui d'un électron ayant la même énergie cinétique et soumis au même champ magnétique :

$$\frac{R_{H^-}}{R_{e^-}} = \sqrt{\frac{m_{H^-}}{m_{e^-}}} \cong 43 \tag{2.9}$$

Dans un premier temps, on a choisi de placer un filtre magnétique avant la fente d'entrée de l'analyseur électrostatique. La déviation que les électrons doivent subir pour ne plus pouvoir traverser la fente d'entrée de l'analyseur dépend uniquement des dimensions géométriques du diaphragme du cône d'entrée du spectromètre, de la largeur de la fente d'entrée de l'analyseur et de la distance qui les sépare (voir schéma du spectromètre sur la ***Figure 2.7***). Ainsi, compte tenu des dimensions du spectromètre reportées sur la ***Figure 2.7***, une déviation de 2,5 mm de la trajectoire des électrons est nécessaire au niveau de la fente d'entrée de l'analyseur si les électrons incidents ont une trajectoire horizontale. Ceci correspond donc à un rayon de courbure d'environ 1,45 m, soit à un champ magnétique $\vec{B}_1$ de module

égal à environ $7{,}4 \times 10^{-5}\ T$. Afin de minimiser le champ magnétique dans la zone située avant l'entrée du spectromètre ainsi qu'à l'intérieur de l'analyseur, une géométrie particulière a été adoptée pour les bobines de ce filtre (***Figure 2.8***). Ces bobines seront décrites en détail dans le paragraphe suivant.

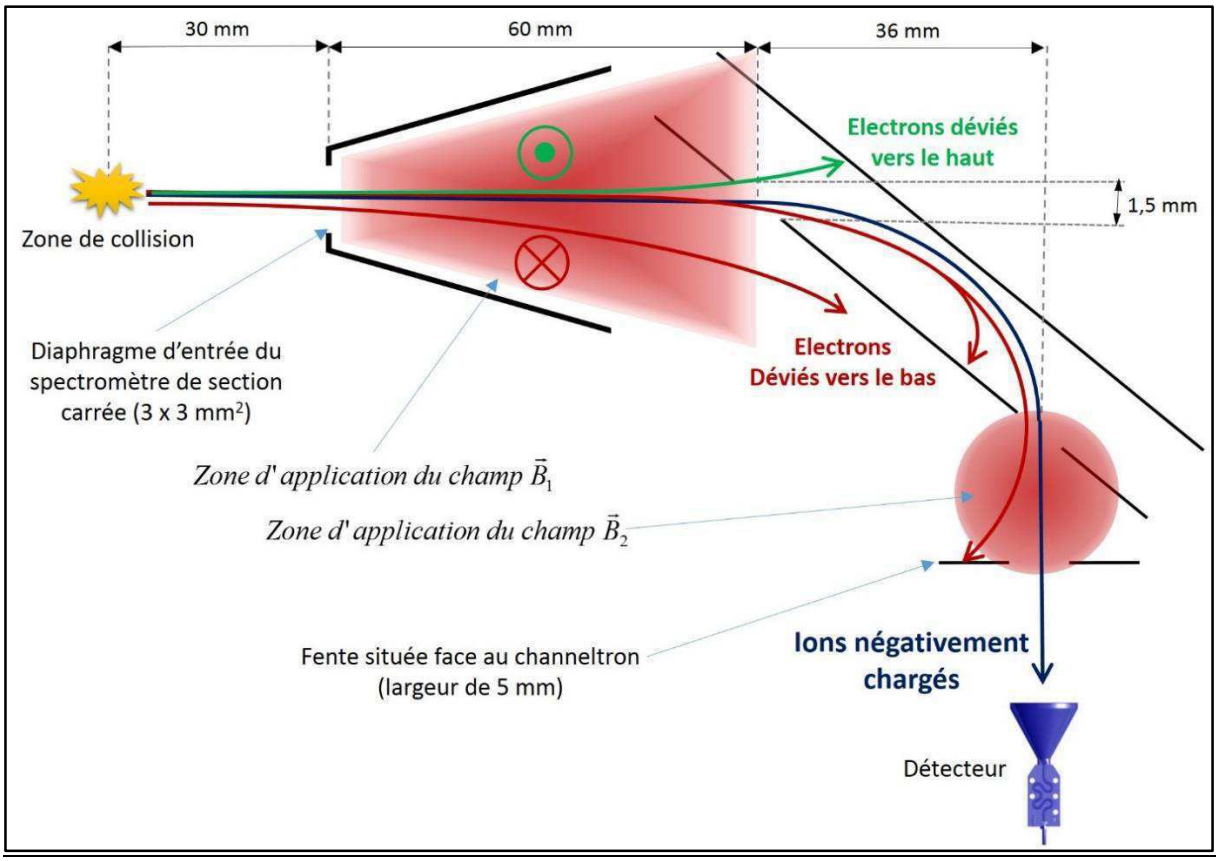

Figure 2.7: *Schéma de principe des filtres magnétiques. Le sens des champs magnétiques est déterminé par le sens du courant circulant dans les bobines.*

Pendant l'expérience, un grand nombre d'électrons libres sont présents dans la chambre de collision. A l'entrée du spectromètre, les trajectoires des électrons incidents ne sont pas toutes horizontales et certains électrons ne sont pas bloqués par le filtre. Il a donc été nécessaire d'installer un second filtre magnétique entre la fente de sortie de l'analyseur électrostatique et la fente située en face du channeltron. Ce filtre, dont les bobines sont circulaires, fonctionne sur le même principe que le premier. Son champ $\vec{B}_2$ dévie les électrons qui n'ont pas été bloqués par le premier filtre et ceux qui peuvent être créés par émission secondaire dans le spectromètre. Ainsi, ces électrons, déviés par le champ $\vec{B}_2$, sont arrêtés par la fente située en face du détecteur.

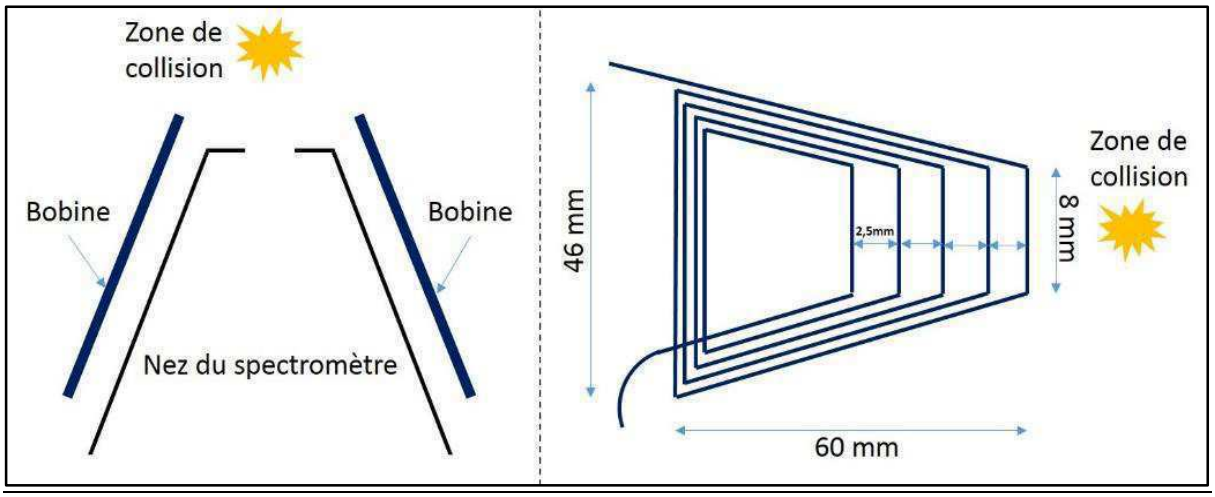

Figure 2.8 : *A gauche, une vue schématique du dessus du spectromètre montrant les bobines accolées de part et d'autre du nez formant le premier filtre magnétique (chaque bobine est dans un plan perpendiculaire à celui de la figure). A droite, un schéma montrant la forme de l'une des deux bobines identiques utilisées. Le champ* $\vec{B}_1$ *résultant créé par ces deux bobines dévie les électrons sans perturber la détection des ions légers de basse énergie, comme l'ion* H^-

2.2.6.3 Description

Le premier filtre magnétique est constitué de deux bobines planes identiques en cuivre placées de part et d'autre du nez du spectromètre (***Figure 2.7*** et ***Figure 2.8***). Ces bobines doivent être accolées au nez du spectromètre pour diminuer autant que possible leur encombrement et réduire le moins possible le domaine angulaire accessible. En tenant compte de cette contrainte et de la forme conique du nez du spectromètre, on a opté pour des spires de forme trapézoïdales (***Figure 2.8***). La géométrie particulière de ces bobines permet à la fois de minimiser le champ magnétique créé hors de la zone de déviation et de créer un champ relativement intense entre la fente d'entrée du spectromètre et la fente d'entrée de l'analyseur. Le champ créé ne doit pas perturber les processus prenant place dans la zone de collision. D'autre part, la déviation subie par les électrons, avant l'entrée dans la zone spatiale située entre les deux bobines, est dans le sens opposé à celle qu'ils subissent une fois qu'ils se trouvent entre celles-ci. Or l'objectif essentiel de ce développement est que la déviation des électrons soit significative dans un seul sens. C'est pourquoi on a cherché à rendre le champ magnétique le plus faible possible en dehors de la zone située entre les deux bobines.

Le nez du spectromètre a une forme conique (***Figure 2.8*** gauche). Ainsi, la distance séparant deux fils verticaux homologues des deux bobines est plus grande dans le cas de fils situés de part et d'autre de la base du cône que dans le cas des fils situés de part et d'autre du diaphragme d'entrée (***Figure 2.8***). Pour compenser cette différence de distance, des fils plus long sont utilisés à la base du nez, de manière à limiter la réduction du champ magnétique au niveau de la base du cône, juste avant l'entrée dans l'analyseur (voir les fils verticaux sur la partie droite de la ***Figure 2.8***). Ceci explique la forme trapézoïdale des bobines. De plus, en espaçant de $2{,}5\ mm$ les fils verticaux situés à proximité du diaphragme d'entrée du spectromètre, on minimise le champ magnétique situé entre la zone de collision et le spectromètre. Avec les dimensions reportées sur la ***Figure 2.8*** et pour un courant de $2{,}45\ A$, un champ supérieur à $3 \times 10^{-4}\ T$ (***Figure 2.9***) sur une longueur de $40\ mm$ est obtenu. Lors des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, un courant de l'ordre de $1\ A$ s'est révélé suffisant.

Le deuxième filtre magnétique est constitué de deux bobines circulaires placées dans une configuration « quasi-Helmholtz » de part et d'autre du spectromètre, de manière à générer un champ magnétique entre la fente de sortie de l'analyseur et la fente située en face du channeltron, à une distance de $25\ mm$ de celui-ci. Le champ magnétique créé sur l'axe de ce deuxième filtre peut être calculé en utilisant l'expression suivante :

$$B_2(x) = B_0 R^3 \left[\frac{1}{\left(R^2 + \left(\frac{d}{2} + x\right)^2\right)^{3/2}} + \frac{1}{\left(R^2 + \left(\frac{d}{2} - x\right)^2\right)^{3/2}} \right] \tag{2.10}$$

avec R le rayon des bobines, d la distance entre les bobines (qui correspond à la largeur du spectromètre), x la distance par rapport au centre du dispositif et B_0 le champ magnétique créé au centre de chacune des bobines qui, lui-même, peut être calculé en utilisant l'expression suivante :

$$B_0 = \mu_0 \frac{NI}{2R} \tag{2.11}$$

où $N = 90$ est le nombre de spires de chaque bobine et $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}\ T.m.A^{-1}$ est la perméabilité magnétique du vide. Le rayon R vaut $2\ cm$, la largeur du spectromètre est de $161\ mm$. Expérimentalement, un courant I de l'ordre de $0{,}6\ A$ a suffi pour bloquer la totalité des électrons incidents. Le champ magnétique au centre du dispositif ($x = 0$) était alors de l'ordre de $5.10^{-5}\ T$.

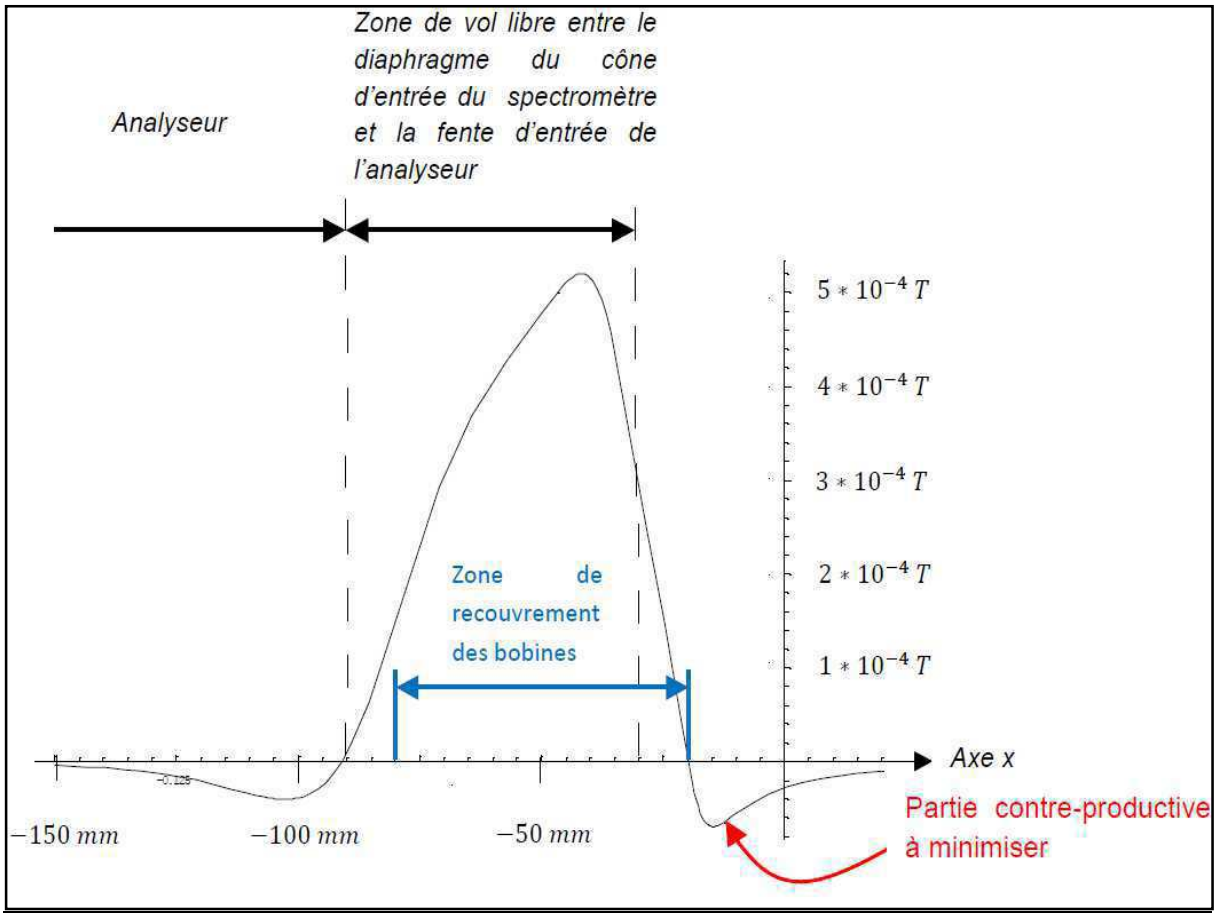

Figure 2.9: *Simulation numérique du champ magnétique le long de l'axe d'entrée Ox du spectromètre. Il s'agit de la composante orthogonale à l'axe Ox et à la trajectoire des électrons (l'axe Ox est l'axe d'incidence des particules chargées entrant dans le spectromètre). Ce champ magnétique est obtenu avec un courant de 2,45 A traversant deux bobines identiques de géométrie particulière (**Figure 2.8**). La zone de collision est située à l'origine de ce repère. Cette simulation a été réalisée par Alexandre Leprévost durant son stage de Master encadré par J.-Y. Chesnel (simulation effectuée en appliquant la loi de Biot et Savart et le principe de superposition).*

2.2.6.4 Test et validation du développement instrumental

Préalablement à l'expérience, nous avons testé le premier filtre magnétique au moyen d'un canon à électrons dont l'énergie est réglable. Nous avons dirigé les

électrons vers l'entrée du spectromètre et comparé leur transmission avec et sans champ magnétique. Nous avons répété cette procédure pour plusieurs énergies cinétiques des électrons incidents. Comme la majorité des électrons produits lors des collisions ions-molécules sont d'énergies inférieures ou égales à $\sim 10\ eV$, nous montrons sur la ***Figure 2.10*** les résultats obtenus à $10\ eV$.

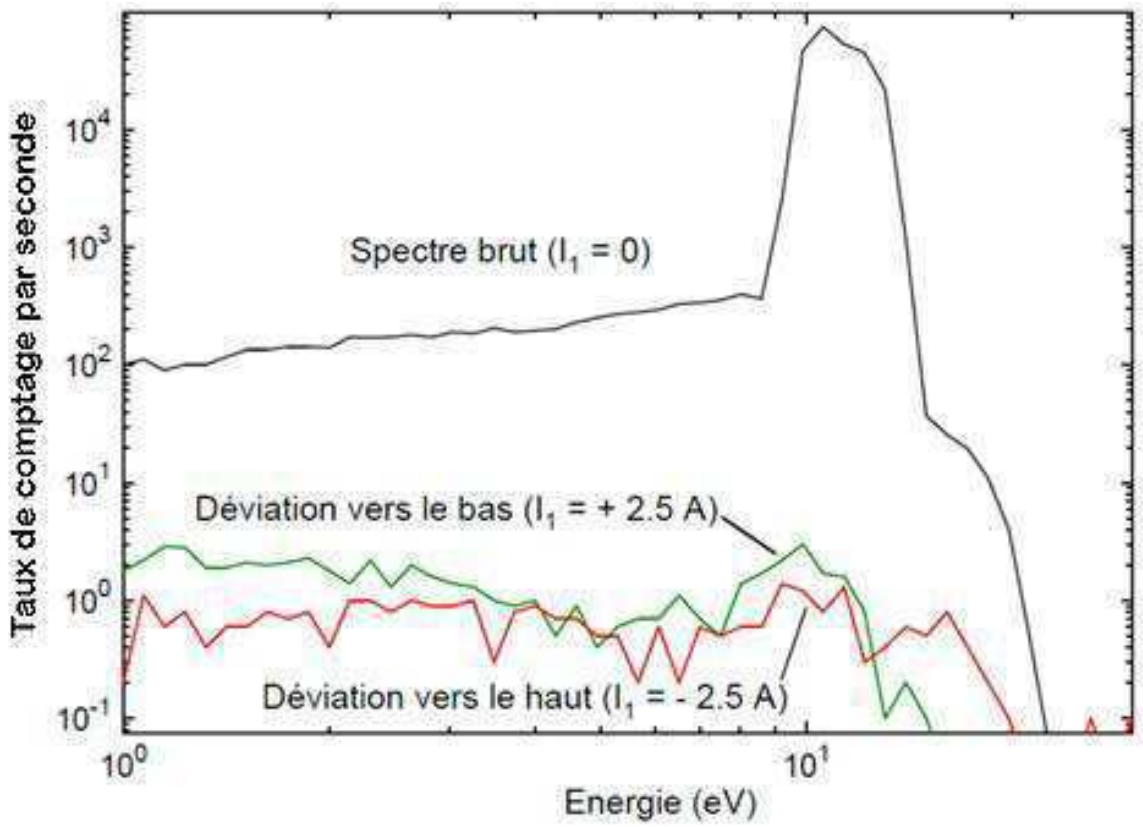

Figure 2.10 : *Les résultats des tests conduits avec le canon à électrons. En noir le spectre des électrons détectés en l'absence du champ magnétique. L'énergie des électrons est réglée à 10 eV. Une déviation vers le bas (en vert) rapproche les électrons transmis de la plaque inférieure de l'analyseur. Ainsi, il faut un champ électrique plus faible pour les dévier et qu'ils passent par la fente de sortie de l'analyseur. Ceci explique leur apparition à des énergies sensiblement plus faibles que 10 eV. Le phénomène inverse est observé dans le cas de la déviation des électrons vers le haut du spectromètre (en rouge).*

La constatation la plus immédiate est la très forte atténuation du pic situé à$10\ eV$ lorsqu'on applique le champ magnétique. Initialement, c'est-à-dire sans filtre, le spectromètre enregistre un nombre de coups supérieur à $7.10^4\ s^{-1}$ tandis que le nombre de coups est au maximum $3\ s^{-1}$ avec le filtre. Le nombre d'électrons incidents est donc drastiquement diminué (on arrête ainsi 99,9957%

des électrons incidents). Le filtre joue donc son rôle de manière satisfaisante. Des résultats similaires sont obtenus pour des électrons d'énergie de $1{,}5\ keV$.

Nous notons aussi une petite différence selon le sens de déviation des électrons dans le spectromètre. Avec une déviation vers le haut (spectre rouge) sur la ***Figure 2.10***, un nombre plus élevé d'électrons a été enregistré à des énergies plus importantes (de l'ordre de 15 à $30\ eV$). A l'inverse, un nombre plus élevé d'électrons à basse énergie (entre 1 et $10\ eV$) est détecté avec la déviation vers le bas (spectre vert) sur la ***Figure 2.10***. Ceci peut s'expliquer simplement de la manière suivante : lors d'une déviation vers le haut, les électrons ont un vecteur vitesse pointant légèrement vers la plaque supérieure du spectromètre. Il faut donc un champ électrique plus fort qu'en fonctionnement normal pour les faire sortir par la seconde fente menant au détecteur. Cela explique donc qu'ils apparaissent sur le spectre à une énergie plus élevée que celle qu'ils ont en réalité. Lors d'une déviation vers le bas, c'est exactement le phénomène inverse qui se produit. Le vecteur vitesse des électrons pointe légèrement vers la plaque inférieure du spectromètre, il faut un champ électrique moins fort qu'en fonctionnement normal pour les guider vers le détecteur et ils sont donc vus comme ayant une énergie plus faible.

Lorsque l'on détecte à de basses énergies, le champ électrique au sein de l'analyseur n'est pas assez élevé pour dévier complètement les électrons primaires de haute énergie. Ceux-ci peuvent alors percuter la plaque supérieure de l'analyseur (électrode U) et être rétrodiffusés ou donner lieu à des électrons secondaires. Certains de ces électrons, rétrodiffusés ou secondaires, peuvent traverser la fente de sortie de l'analyseur et être détectés. C'est ce qui explique la présence en faible proportion d'électrons à des énergies inférieures à celles du pic principal situé à $10\ eV$ (entre 100 et 300 coups sur la courbe noire de la ***Figure 2.10***).

Durant les expériences de collisions menées avec les ions au hall D du GANIL, nous avons commencé par vérifier l'action du premier filtre magnétique. Aux basses énergies (inférieures à $100\ eV$), on observe une diminution du taux de comptage grâce à ce premier filtre (***Figure 2.11***). La réduction du taux de comptage

est cependant moins drastique que celle observée lors des tests avec le canon à électrons (***Figure 2.10***): en effet, on passe de 1.10^5 coups en l'absence de champ magnétique à 1.10^4 coups en présence du champ, ce qui signifie que le filtre arrête seulement 90% des particules incidentes. On pourrait croire que les 9 à 10 % des particules qui parviennent à franchir la zone de champ magnétique et à pénétrer dans l'analyseur sont les anions que l'on cherche à détecter.

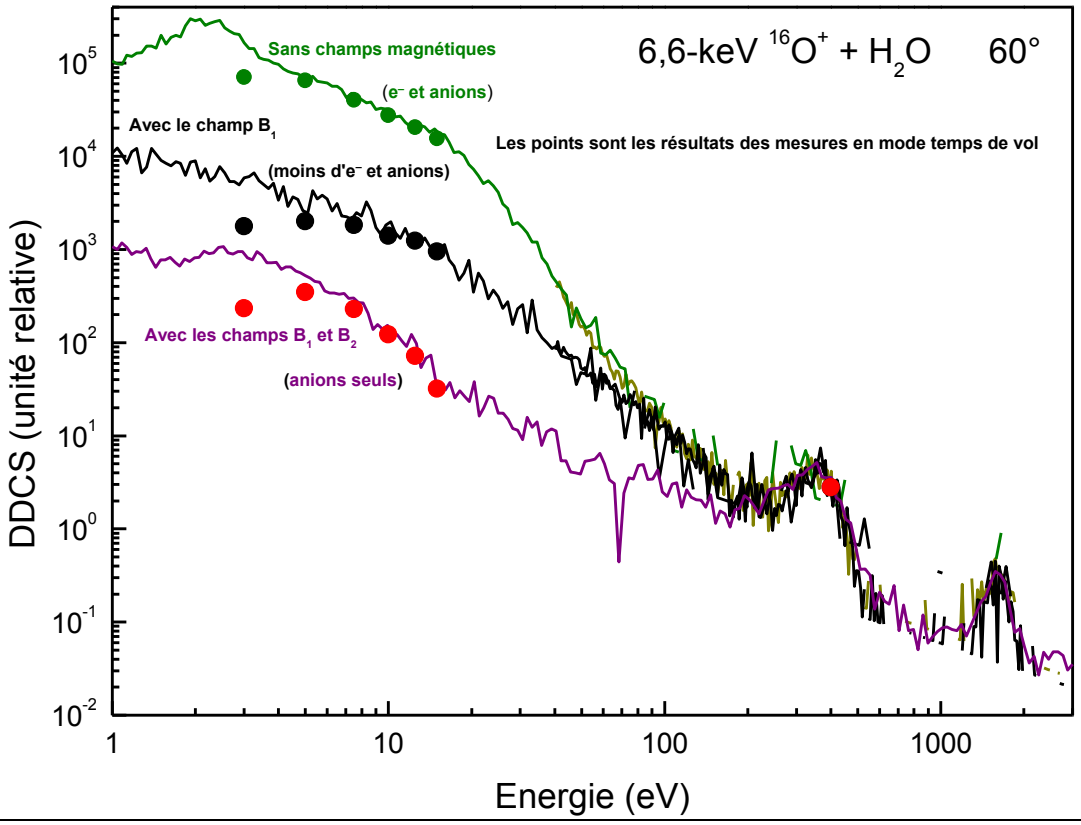

Figure 2.11 : *Spectres montrant l'effet des filtres magnétiques sur la détection des électrons. Les points correspondent à la mesure des temps de vol des anions et des électrons sans les filtres magnétiques (points vert), des anions avec une diminution du nombre d'électrons par le premier filtre (points noirs) et des anions seuls en utilisant les 2 filtres magnétiques (points rouge).*

Pour tester cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de temps de vol complémentaires (représentées par des points sur la ***Figure 2.11***). Nous présentons sur la ***Figure 2.12*** un spectre de temps vol réalisée à 5 eV et à un angle de détection θ de 60°. Le pic de plus grande amplitude (90 coups) correspond à des électrons qui, ayant une masse bien inférieure à celle des ions, sont beaucoup plus rapides et mettent un temps plus court pour atteindre le détecteur. Le second pic marque la présence d'ions H^-, détectés plus tardivement, mais à l'instant attendu pour que

ces ions atteignent le détecteur. On remarque que l'amplitude de ce pic est bien plus faible que celle du premier pic (environ 20 coups, ce qui représente 18% des particules négatives détectées). Les électrons sont donc encore majoritaires lorsque seul le premier filtre est activé. Ceci illustre la grande difficulté expérimentale que représente l'élimination des électrons.

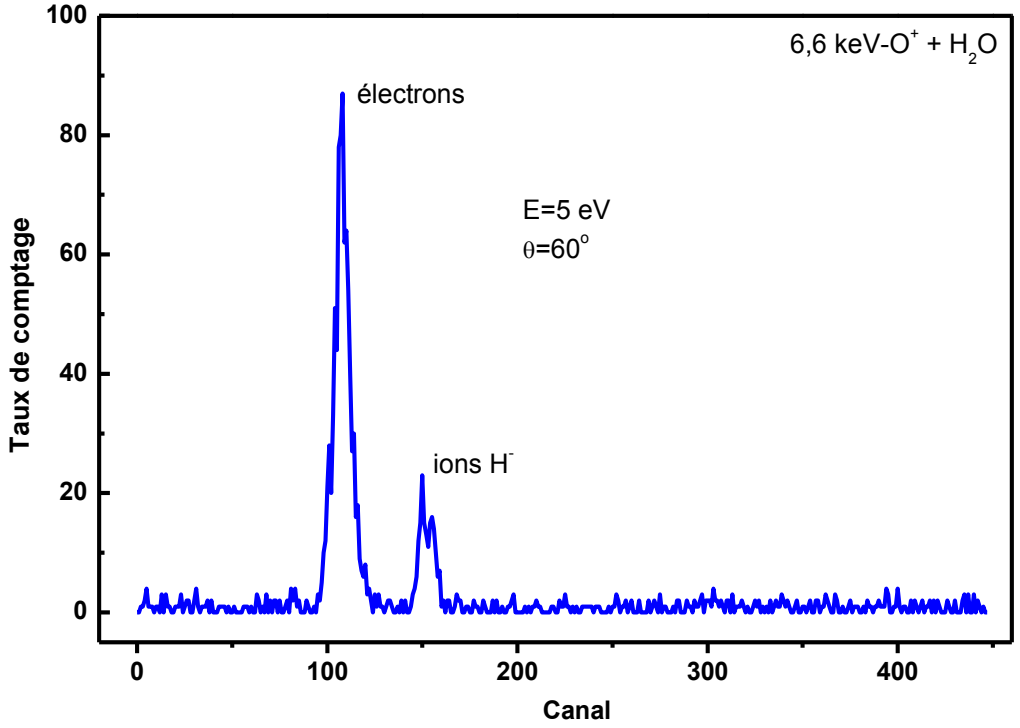

Figure 2.12 : *Spectre de temps de vol représentant le nombre de particules négatives détectées en fonction du numéro de canal qui est proportionnel au temps mis par les particules pour atteindre le détecteur. Il a été enregistré à une énergie de* 5 *eV et à un angle θ de* 60°*. Ce spectre est obtenu lorsque seul le filtre magnétique situé à l'entrée du spectromètre est activé. Le canal correspondant au temps* $t = 0$ *porte le numéro* 95*. C'est l'instant auquel le paquet du faisceau d'ions projectiles arrive au centre de la chambre de collision.*

Ce résultat plutôt décevant s'explique par le fait que le faisceau d'ions O^+ est plus divergent que prévu. Son diamètre atteint ~5 *mm* dans la zone de collision, de sorte que la source d'électrons est étendue. Par conséquent, des électrons qui, en l'absence de champ magnétique n'auraient pu passer par les 2 fentes, peuvent subir une déviation telle qu'ils puissent finalement pénétrer dans l'analyseur et atteindre le détecteur. Il est donc nécessaire d'activer le second filtre magnétique pour bloquer ces électrons en sortie de spectromètre. Grâce à ce dernier, la fraction d'électrons parmi les particules négatives détectées est généralement inférieure à 15% et n'excède pas 30% (***Figure 2.13***).

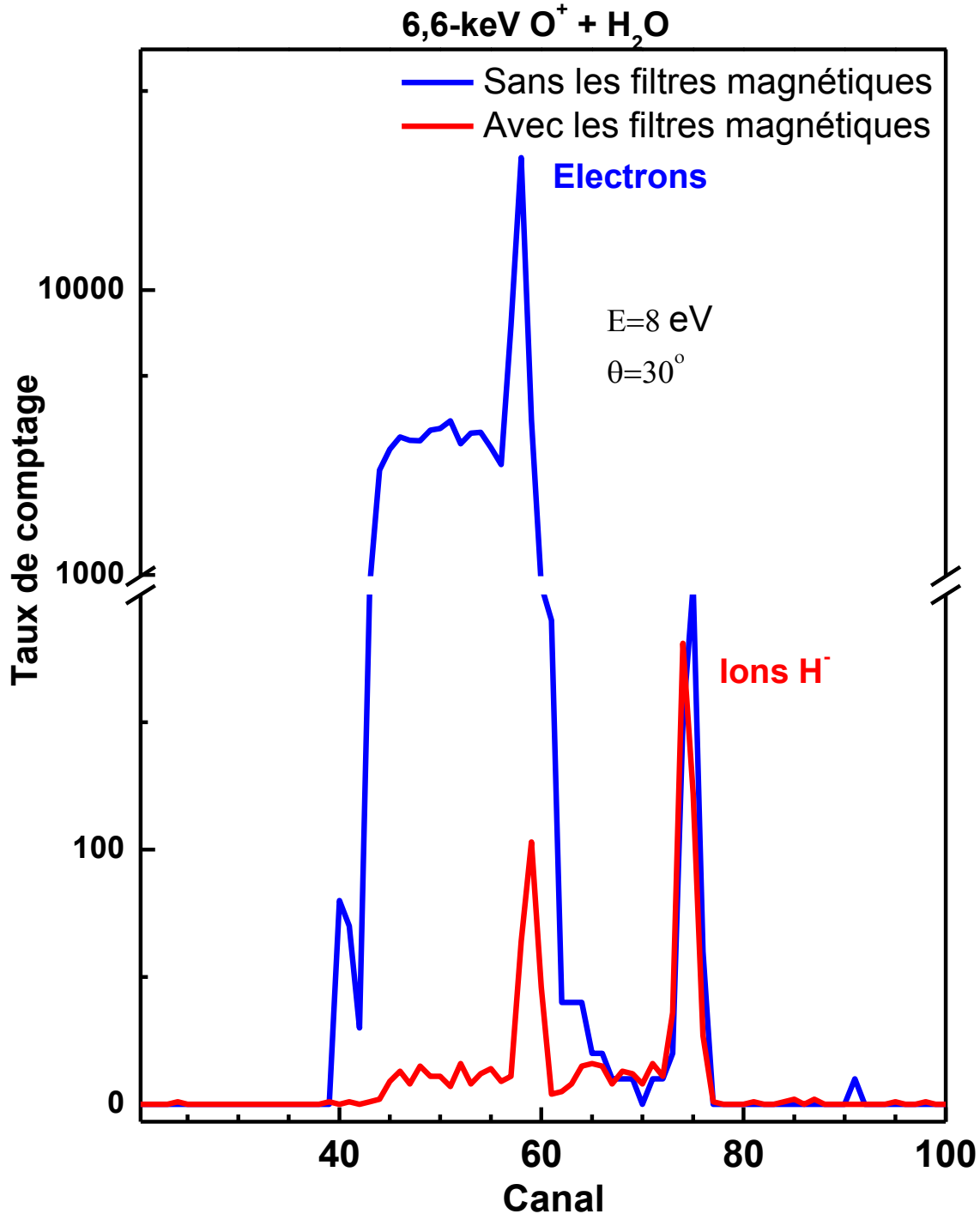

Figure 2.13 : *Comparaison entre 2 spectres de masse par temps de vol. Le premier spectre (en bleu) a été mesuré sans l'activation des 2 filtres magnétiques, tandis que le deuxième (en rouge) est mesuré en présence des champs magnétiques de ces 2 filtres. On remarque que le nombre d'électrons (pic en bleu du canal numéro 40 au canal numéro 60) est drastiquement réduit sur le spectre en rouge lors de l'utilisation des 2 filtres magnétiques. Le pic centré au canal numéro 75 représentant la signature des ions H^- demeure inchangé lorsque le champ magnétique est appliqué.*

Grâce aux filtres magnétiques, il a été ainsi possible de mesurer directement des spectres anioniques sans avoir besoin de recouvrir systématiquement à la spectrométrie de masse.

2.3 Analyse des spectres d'anions

2.3.1 Détermination des sections efficaces doublement différentielles en angle et en énergie d'émission

Avec le spectromètre électrostatique, on mesure à un angle donné θ (par rapport à la direction du faisceau de projectiles) et dans un angle solide $\Delta\Omega$ le nombre N de particules chargées émises de la zone de collision en fonction de leur énergie cinétique par unité de charge (ε/q). Dans chaque canal (ε/q) est enregistré le nombre de coups $N(\varepsilon)$, sans dimensions, pour une charge donnée Q_{FC} recueillie sur le cylindre de Faraday. Quand la section du faisceau est supérieure à $3 \times 3\, mm^2$ (section du diaphragme situé avant le cylindre de Faraday), une charge non nulle Q_{Slit} est également collectée sur le diaphragme. Dans ce cas, il est raisonnable de prendre en considération la somme $(Q_{FC} + Q_{Slit})$ au lieu de Q_{FC} seule. Si le spectre final représente la somme de N_S spectres identiques (N_S = nombre de passage ou « sweeps » en anglais), la charge totale collectée par canal (ε/q) est ainsi égale à $N_s(Q_{FC} + Q_{Slit})$.

La section efficace représente une mesure de la probabilité qu'un certain type de réaction ou processus se produise. Lors d'une collision, seule une fraction des particules émises est mesurée. Ceci est dû à la fenêtre énergétique $\Delta\varepsilon$ et à la fenêtre spatiale $\Delta\Omega$ dans lesquelles s'effectue la détection. Ainsi, les sections efficaces différentielles comportent plus d'information que la section efficace totale. Dans les spectres mesurés, le taux de comptage N est égal à la section efficace doublement différentielle (DDCS) multipliée par plusieurs paramètres :

$$N = \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega}.N_p.n_c.L(\theta).\eta.\Delta\varepsilon_p.\Delta\Omega \qquad (2.12)$$

Dans la relation (2.12) :

- $\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega}$ est la section efficace doublement différentielle en $(cm^2.eV^{-1}.sr^{-1})$
- N_p est le nombre de projectiles incidents interagissant avec la cible durant l'acquisition. N_p est sans dimensions :

$$N_p = \frac{N_s(Q_{FC} + Q_{Slit})}{qe} \tag{2.13}$$

  avec q l'état de charge du projectile (q est un entier) et e la charge élémentaire ($e = 1{,}602\,.\,10^{-19}\ C$).
- n_c est la densité de la cible dans la zone de collision. Ce terme représente le nombre d'atomes ou de molécules par unité de volume : $n_c = \frac{P}{k.T}$ avec P et T la pression et la température absolue de la cible respectivement, k étant la constante de Boltzmann ($k = 1{,}38\,.\,10^{-23}\ J.K^{-1}$).
- $L(\theta)$ est la longueur effective du faisceau « vue » par le spectromètre à un angle de détection θ :

$$L(\theta) \simeq \frac{l_0}{sin\theta} \tag{2.14}$$

  avec $l_0 = 0{,}5\ cm$ la longueur « vue » du faisceau quand le spectromètre est à $\theta = 90°$. La distance entre le centre de la zone de collision et la fente d'entrée de l'analyseur électrostatique du spectromètre est de 90 mm.
- η représente l'efficacité de détection, $\eta \approx 0{,}25 = 25\ \%$. Cette valeur correspond à une estimation pessimiste de l'efficacité. En prenant en compte le coefficient de transmission des gilles (90 %) et l'efficacité de détection du channeltron (~ 80%) et en considérant le système idéal par ailleurs, on trouve $\eta \approx 50\ \%$.
- $\Delta\varepsilon_p$ est la largeur (ou l'intervalle) en énergie dans laquelle s'effectue la détection : $\Delta\varepsilon_p = R.\varepsilon_p$ avec $R = 5\%$.
  Dans le mode « basse résolution », l'énergie de passage ε_p est égale à ε et $\Delta\varepsilon_p = 0{,}05.\varepsilon$.
- $\Delta\Omega$ est l'angle solide de détection, $\Delta\Omega = 0{,}002\ sr$.

Par conséquent, la section efficace doublement différentielle est déduite du taux de comptage N :

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{N}{N_p . n_c . L(\theta) . \eta . \Delta\varepsilon_p . \Delta\Omega} \tag{2.15}$$

Lors de l'évaluation de la section efficace doublement différentielle en échelle absolue, l'une des tâches les plus difficiles est la détermination de la densité n_c de la cible.

2.3.2 Détermination de la densité n_c de la cible

La densité de la cible est directement liée à la distance entre l'extrémité du capillaire de la buse et l'axe du faisceau projectile. Une distance plus petite correspond à une densité n_c plus grande traversée par le faisceau. Ceci se manifeste par un taux de comptage N plus élevé, toutes choses égales par ailleurs. Le meilleur compromis pour assurer un taux de comptage suffisant sans que la buse ne soit en contact avec le faisceau est de fonctionner à une distance comprise entre 5 et $7\ mm$ (« jet down mode »).

Pour faciliter la détermination de la densité du jet dans ces conditions, il est nécessaire d'effectuer des mesures complémentaires à une distance buse-faisceau beaucoup plus grande (« jet up mode »). Lorsque la buse est à une distance d'environ $50\ mm$, le faisceau ne traverse plus le jet. Il traverse la cible gazeuse à la pression uniforme P_u déterminée par la jauge à ionisation installée dans la chambre de collision. On peut déduire la pression P de la cible à partir du rapport H_θ entre le taux de comptage $N_\downarrow$ en mode « jet down » et la même quantité en mode « jet up » $N_\uparrow$:

$$H_\theta = \frac{N_\downarrow}{N_\uparrow} \simeq \frac{P - P_{rés}}{P_u - P_{rés}} \tag{2.16}$$

où $P_{rés}$ est la pression résiduelle dans la chambre avant l'injection du gaz cible. Les valeurs du facteur H_θ sont typiquement comprises entre 10 et 25. En fait, le facteur H_θ dépend de l'angle de détection θ. Il décroit quand la quantité $\Delta\theta = |90° - \theta|$ croit. Quand $\Delta\theta$ est supérieure à $50°$-$60°$, la longueur $l(\theta)$ peut être assez grande pour que la zone de collision vue par le spectromètre présente un gradient de pression important. Par contre, on s'attend à ce que le rapport

H_θ ne varie pas drastiquement dans l'intervalle situé entre $30°$ et $150°$. En supposant que le jet est parfaitement cylindrique avec une densité uniforme et un diamètre égal à $l(\theta = 90°) = l_0$, on s'attend que $H_{30°} = H_{150°} \approx \frac{H_{90°}}{2}$ puisque $l(\theta) = l_0 \sin\theta$ et $\sin 30° = \sin 150° = 1/2$. Cette hypothèse simpliste surestime le rapport $H_\theta / H_{90°}$. De façon plus réaliste, on peut raisonnablement supposer que $H_\theta \simeq H_{90°}.\sqrt{\sin\theta}$ quand θ est compris entre $30°$ et $150°$. A de plus petits angles, H_θ varie de façon plus drastique avec l'angle θ. Il est donc essentiel de mesurer le rapport H_θ dans tout le domaine angulaire exploré expérimentalement. Connaissant le rapport H_θ, on peut, en utilisant la relation (2.16), déterminer la densité moyenne de cible, de la partie de la zone de collision « vue » à l'angle θ, en mode « jet down » :

$$n_c(\theta) = \frac{P}{k.T} \simeq \frac{H_\theta.(P_u - P_{rés})}{k.T} \tag{2.17}$$

Cette densité est maximale à $90°$ car, à cet angle, l'observation se concentre sur le centre du jet cible ($l(90°) = l_0 = l_{min}$).

L'utilisation d'une jauge à ionisation impose la correction de la pression lue. Cette dernière doit être divisée par un facteur « c » dépendant de la cible. Le tableau suivant montre les valeurs de « c » pour divers gaz [102]:

Gaz	Air	Eau gazeuse	Méthane	Argon	Acétone gazeux
Facteur de correction ($P_u = P_{lue}/c$)	1,00	1,12	1,40	1,29	3,6

La section efficace doublement différentielle peut ainsi être déterminée de la manière suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega}\left[\frac{cm^2}{eV.sr}\right] \approx$$

$$\frac{10^4\, k.T[K]}{H_\theta.\left(\frac{P_{lue}[mbar]}{c} - P_{rés}[mbar]\right)} \frac{1}{R.\eta.\varepsilon_p[eV].\Delta\Omega[\mathrm{sr}]} \frac{q.e\,[C]}{N_s(Q_{FC} + Q_{Slit})\,[C]} \frac{sin\theta}{l_0[cm]} N_\downarrow$$

$$= \frac{1{,}77.10^{-27}\,T[K]}{H_\theta.\left(\frac{P_{lue}[mbar]}{c} - P_{rés}[mbar]\right)} \frac{q}{N_s\left(1+\frac{I_{Slit}}{I_{FC}}\right).Q_{FC}[\mu C]} sin\theta\left(\frac{N_\downarrow}{\varepsilon[eV]}\right) \qquad (2.18)$$

où I_{Slit} et I_{FC} sont respectivement les courants collectés sur le diaphragme et sur le cylindre de Faraday après la collision.

2.3.3 Détermination de la section efficace simplement différentielle

La section efficace simplement différentielle (SDCS) en angle solide d'émission est obtenue en intégrant en énergie le spectre d'émission :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)[cm^2.sr^{-1}] = \int \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon\, d\Omega} d\varepsilon \qquad (2.19)$$

Les pics sont analysés par un fit avec une fonction de Gauss (ou somme de fonctions gaussiennes) et intégrés en énergie d'émission après soustraction du bruit de fond et de la contribution continue due à l'émission électronique. Davantage de détails seront fournis lors de la présentation des résultats expérimentaux.

2.3.4 Détermination de la section efficace totale

La section efficace totale est obtenue par intégration en angle solide de la section efficace simplement différentielle d'émission :

$$\sigma[cm^2] = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} sin\theta\, d\theta \qquad (2.20)$$

2.2 Analyse des spectres de masse à temps de vol

Pour identifier séparément les différents fragments émis à une énergie cinétique et à un angle d'émission donnés, on a mesuré le temps de vol (TOF) à travers le spectromètre, depuis la zone de collision jusqu'au détecteur. Le faisceau a été « pulsé » avec une période généralement de 60 μs et une largeur de pulse de 2 μs. Après la formation d'un paquet d'ion, le *« start »* de l'acquisition est déclenché avec

un retard légèrement inférieur à la durée que le paquet d'ions met pour traverser la ligne de transport jusqu'à la zone de collision. Par exemple, le temps nécessaire mis pour qu'un paquet d'ions O^+ d'énergie $6{,}6\ keV$ $(v = 282166\ m.s^{-1} = 0{,}129\ u.a.)$ traverse une distance de 12,6 mètres (la ligne de transport) est de $44{,}65\ \mu s$. Ainsi, le retard du *« start »* utilisé est de $30\ \mu s$ pour déclencher l'acquisition juste avant l'arrivée du paquet d'ions dans la zone de collision. Le chronogramme de l'expérience est reporté sur la ***Figure 2.14***.

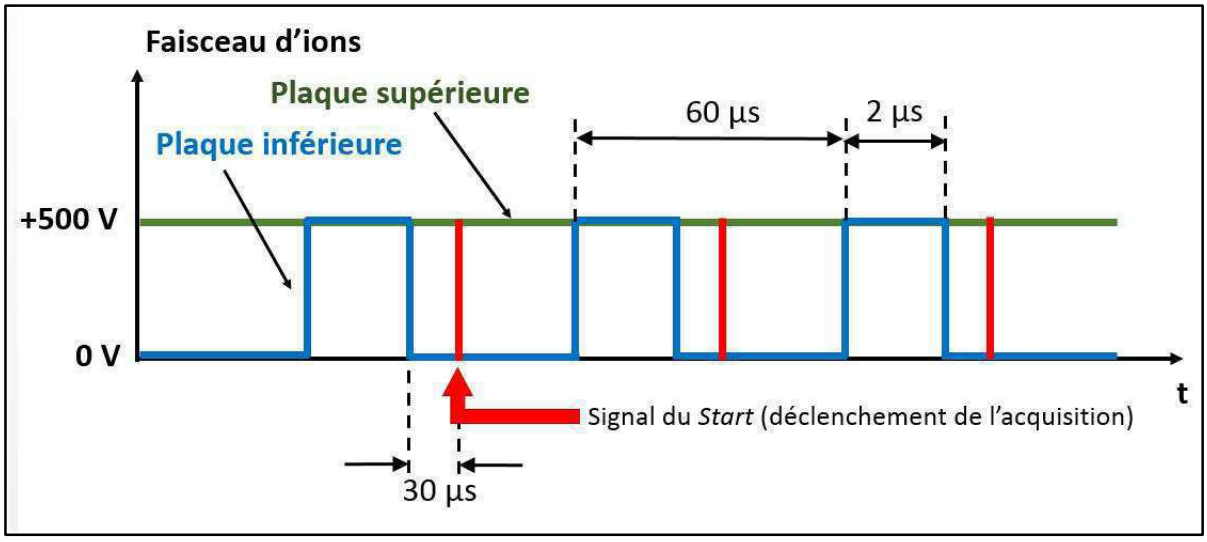

Figure 2.14 : *Chronogramme de l'expérience avec le projectile d'O^+ à une énergie de 6,6 keV. Le « start » correspond au temps t=0 de l'acquisition.*

Dans les spectres de temps de vol, les différents temps d'arrivée des fragments jusqu'au détecteur sont repartis dans des canaux différents. Dans ce travail les largeurs temporelles de ces canaux (binwidth) sont soit de 64 ou de $128\ ns$. Les fragments ayant respectivement m, q et ε_i comme masse, charge et énergie cinétique apparaissent dans le canal C_i :

$$C_i = \beta \frac{\sqrt{m/|q|}}{\sqrt{2\varepsilon_i}} + C_0 \qquad (2.21)$$

avec β le rapport entre la distance traversée et la largeur temporelle des canaux (binwidth) ($\beta = L/w_{bin}$). C_0 est le canal correspondant à un temps de vol réel nul.

La calibration des spectres est réalisable en déterminant les constantes β et C_0. Ceci est possible en utilisant les pics des ions H^+ et H^- :

Première étape : réaliser une mesure du temps de vol des fragments cationiques pour une énergie ε_1 donnée (la $d.d.p. = (U - V)$ étant alors fixée dans l'analyseur du spectromètre). Le pic ayant le temps de vol le plus petit (le premier pic du spectre) est centré sur le canal C_1 et constitue la signature de l'émission des ions H^+ avec une énergie cinétique $\varepsilon_1$et atteignant le détecteur.

Deuxième étape : réaliser une mesure du temps de vol des fragments cationiques pour une autre énergie ε_2. Le premier pic, résultant de la détection des ions H^+ d'énergie ε_2, est alors centré sur le canal C_2.

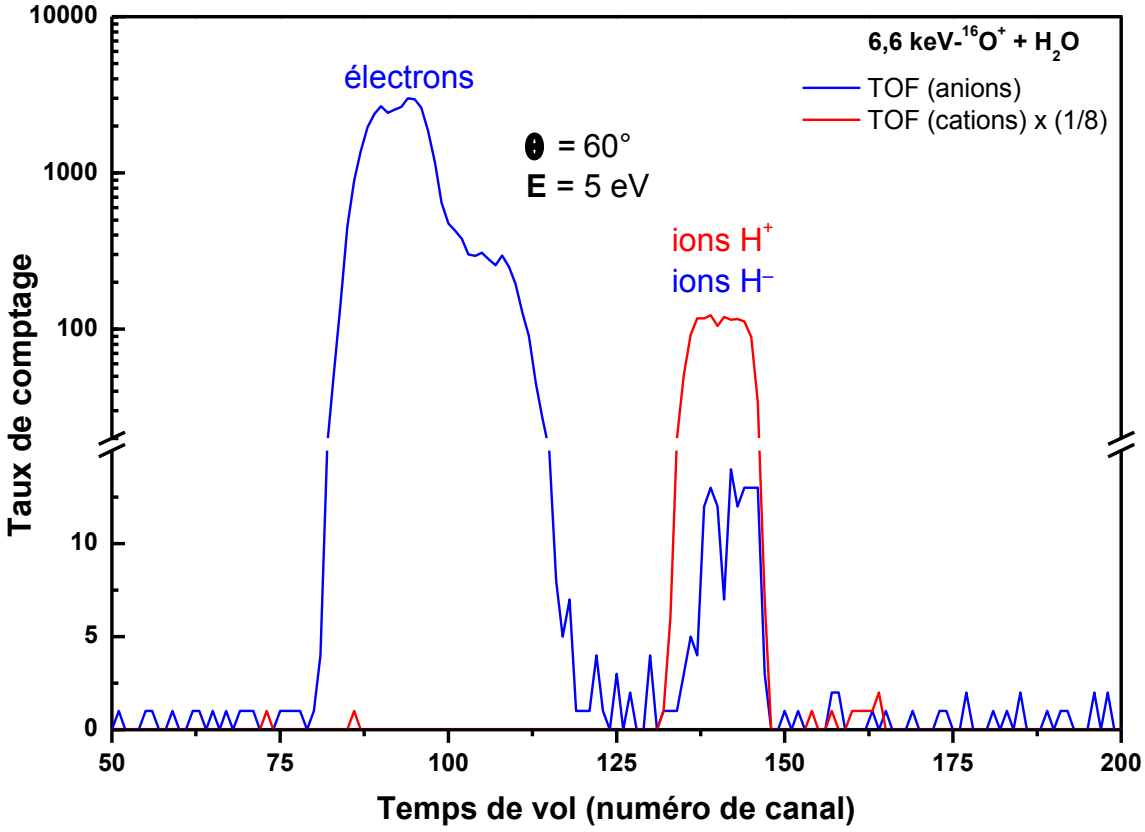

Figure 2.15 : *Deux spectres de masse à temps de vol pour les particules chargées négativement (spectre en bleu) et les cations (spectre en rouge), émis avec une énergie cinétique de 5 eV et avec un angle de recul de 60 °, lors des collisions de l'oxygène simplement chargé, à 6,6 keV (412 eV/u.m.a.), avec une cible d'eau à l'état gazeux. Le temps d'acquisition du spectre des cations est 8 fois plus faible que celui du spectre des particules négatives. Le pic du spectre des cations correspond au rapport $m/|q|$ égal à 1, donc à la détection de l'ion H^+. Ceci nous permet de valider l'identification du pic correspondant à l'ion H^- lors de la détection des anions. Malgré la basse résolution de ces spectres, on arrive à séparer les ions H^- des électrons. Ici, la résolution a été volontairement dégradée pour augmenter le taux de comptage. Contrairement au spectre en rouge, le spectre en bleu a été mesuré en l'absence de filtrage magnétique.*

Troisième étape : D'après l'expression (2.21), et connaissant les énergies ε_1 et ε_2 et les canaux C_1 et C_2 correspondants, on peut facilement déterminer les constantes β et C_0. On vérifie que la valeur de C_0 est proche (légèrement inférieure) aux numéros de canaux auxquels apparaît le pic d'électrons (si détectés), notamment lorsque l'énergie des électrons atteint quelques dizaines d'eV.

Ensuite, connaissant β et C_0, la détermination du rapport $m/|q|$ est possible pour n'importe quel pic du spectre. Notons que, pour une énergie donnée, le canal correspondant à l'ion H^+, lors de la détection des fragments cationiques, est le même que pour l'ion H^- lors de la détection des particules chargées négativement (même rapport $m/|q|$) (***Figure 2.15***). Ceci est utile pour valider l'identification des pics observés.

3 Etude expérimentale de la formation des anions lors des collisions à basses énergies

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux montrant la production d'ions négatifs à partir des collisions ion-atome et ion-molécule lentes (vitesse du projectile de l'ordre du dixième d'unité atomique). Dans ce chapitre, on apporte la preuve expérimentale que des ions négatifs peuvent être formés à la suite de collisions quasi-élastiques à 2 corps (nommées collisions binaires ou « binary encounter » en anglais). Dans ce cas particulier, l'ion X^- (où X = H ou O) est émis après avoir subi une collision « privilégiée » avec un centre atomique Y, l'interaction du centre X avec les autres centres atomiques du système collisionel étant négligeable devant l'interaction X-Y. Dans ce cas, la distance minimale d'approche entre X et Y est généralement faible devant les autres distances minimales d'approche. Des situations où un troisième corps (ou plus) contribue de façon non négligeable à la dynamique de l'émission des anions sont également présentées dans ce chapitre.

Les ions négatifs, particulièrement l'ion H^-, peuvent être émis à partir du projectile comme à partir de la cible, après fragmentation moléculaire [97]. On considère ici aussi bien l'émission des anions à partir du projectile que celle à partir de la cible. Dans ce chapitre, les mesures des distributions en énergie et en angle d'émission des anions sont présentées en termes de sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide. La cinématique de la collision ainsi que les sections efficaces d'émission des anions H^- sont comparées à celles attendues dans le cas de collisions élastiques à 2 corps. Quand cela est possible, le même type de comparaison est effectué pour l'émission de l'anion O^- et des cations H^+ et O^+.

Ces résultats sont présentés pour 2 systèmes différents, dans l'ordre suivant :

- OH^+ + Ar à $7\ keV\ (412\ eV/u.m.a.)$
- O^+ + H_2O à $6{,}6\ keV\ (\sim 412\ eV/u.m.a.)$

3.1 Collision OH^+ + Ar à 7 keV (412 eV/u.m.a.)

3.1.1 Emission des anions H^- à partir de OH^+

3.1.1.1 Sections efficaces doublement différentielles d'émission de H^- à partir de OH^+

Les premières mesures du système (OH^+ + Ar à $7\ keV$) ont été effectuées juste avant le début de cette thèse et ont été publiées en 2013 par Juhász et al. [97]. Les spectres enregistrés lors de cette première étude [97] sont présentés dans la ***Figure 3.1***. Ces spectres rendent compte de la distribution en énergie des particules chargées négativement et émises lors de la collision OH^+ + Ar à $7\ keV\ (412\ eV/u.m.a.)$, à des angles d'observation de $30°$, $90°$ et $135°$ par rapport à la direction du faisceau incident. La principale contribution à ces spectres résulte de l'émission des électrons de basse énergie ($\lesssim 100\ eV$). La structure autour de $10 - 20\ eV$ est la signature de l'émission des électrons Auger MNN de la cible d'argon doublement excitée [97]. À ce spectre d'émission électronique se superpose un pic à une énergie d'environ $400\ eV$ qui ne peut être attribué à l'émission électronique. Juhász et al. interprètent ce pic (***Figure 3.1***) comme étant la signature de la formation des ions H^- lors de collisions violentes et quasi-élastiques entre le centre H du projectile moléculaire OH^+ et le centre atomique cible d'argon [97]. Les auteurs ont montré que les ions H^- à l'origine du pic observé ont la dynamique (énergie moyenne et angle d'émission) et la section efficace d'émission prévues par la théorie classique des collisions élastiques à 2 corps. Si le troisième corps (centre oxygène du projectile) joue un rôle négligeable entre $30°$ et $150°$, on s'attend à ce que son rôle s'accroisse aux angles proches de $0°$.

Comme Juhász et al. se sont limité au domaine angulaire compris entre $30°$ et $150°$, nous avons entrepris une extension de leurs mesures au domaine des petits angles (inférieurs à $30°$). La motivation essentielle pour effectuer ces mesures complémentaires est que la section efficace de diffusion du projectile est susceptible de croître de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'angle de diffusion devient proche de $0°$. C'est l'occasion d'explorer le mécanisme invoqué par Juhász

et al. [97] dans un domaine angulaire où les collisions ont lieu à des paramètres d'impact plus élevés.

On peut noter qu'aux angles de quelques degrés, lorsque le faisceau d'ions frappe sur les parois externes (ou même internes) du spectromètre, une grande quantité d'électrons secondaires est émise des parois. Les champs magnétiques appliqués par les filtres que nous avions installés à l'entrée et à la sortie de l'analyseur du spectromètre nous ont permis d'effectuer ces mesures avec un taux de comptage d'électrons drastiquement réduit. Sans ces filtres magnétiques les pics correspondants aux ions négatifs émis aux angles de quelques degrés seraient noyés dans le fond d'électrons détectés. Les spectres mesurés aux petits angles dans le cadre de ce travail sont présentés dans la ***Figure 3.2*** en termes de

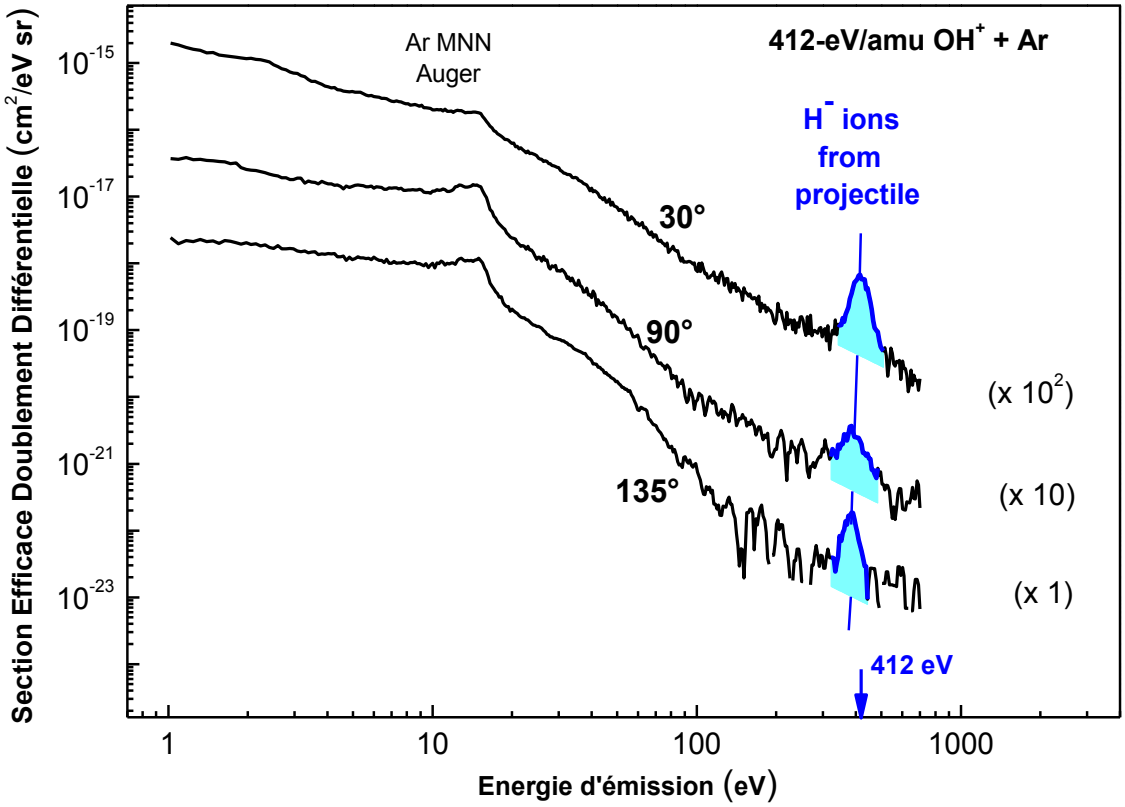

Figure 3.1 : *Sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide d'émission des particules chargées négativement à différents angles (*$30°$, $90°$ *et* $150°$*) (d'après* [97]*). Les courbes continues en noir représentent les électrons émis lors des collisions et les facteurs multiplicatifs à droite ont été utilisés pour des raisons graphiques* [97]*. En particulier, le pic autour de* $10 - 20$ *eV correspond à l'émission des électrons Auger* MNN *de la cible d'argon doublement excitée* [97]*. Les pics colorés en bleu sont identifiés comme étant la signature des ions* H^- *émis à partir du projectile, diffusés sur le centre atomique de la cible d'argon. L'énergie initiale du projectile moléculaire* OH^+ *est de* $7\ keV$ $(412\ eV/u.m.a.)$.

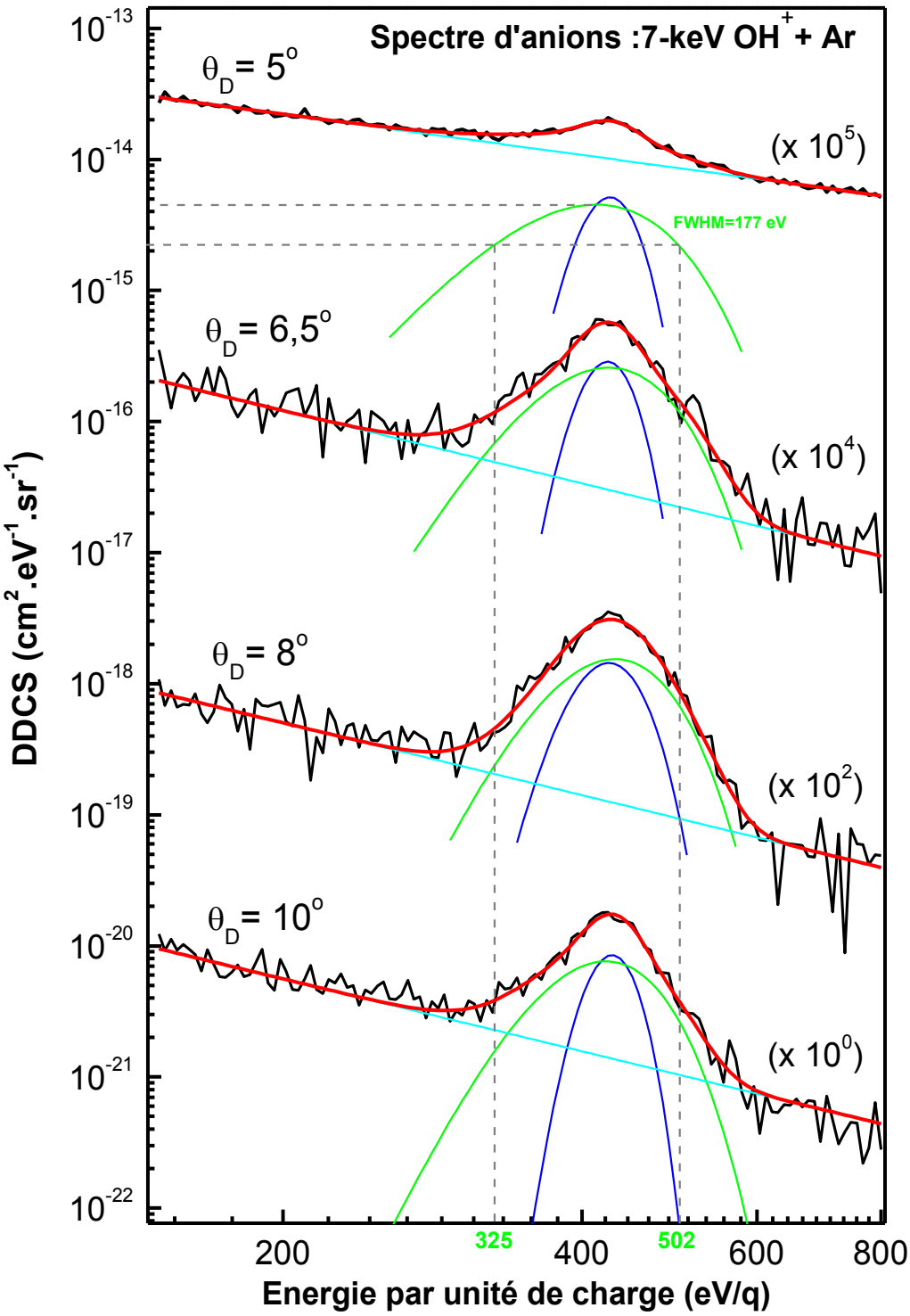

Figure 3.2 : *Sections efficaces doublement différentielles de formation des anions en fonction de leur énergie d'émission, dans la collision OH^+ + Ar, pour 4 différents angles de détection. D'après le calcul classique de la cinématique de la collision, Les pics correspondent à la diffusion du centre H sur le centre atomique d'argon. L'énergie initiale du projectile est de $412\ eV/u.m.a$. L'énergie de diffusion du H^- diminue légèrement en fonction de l'angle de diffusion θ_D. Les facteurs multiplicatifs à droite sont ajoutés pour rendre l'affichage graphique plus clair.*

sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide (DDCS) de formation des ions négatifs H^-. Ces sections efficaces correspondent aux quatre angles de détection nouvellement explorés et sont présentées sur cette figure avec des facteurs multiplicatifs (indiqués à droite de la figure) pour rendre l'affichage des spectres plus clair. Le fond dû à la détection des électrons est ajusté par un polynôme de la forme $a.x^n$ (apparence linéaire sur l'échelle log-log de la ***Figure 3.2***). Cet ajustement est essentiel pour retrancher la contribution des électrons afin de ne pas surestimer la contribution résultant de l'émission des anions H^-. En outre, l'ajustement de chaque pic avec une seule fonction de Gauss n'est pas satisfaisant. Ces pics étant plus larges à la base qu'une gaussienne, la résultante de deux Gaussiennes, dont l'une est plus large que l'autre, s'ajuste mieux à chacun des pics. En fait, si la collision était purement à deux corps et strictement élastique, les pics seraient en théorie infiniment fins (pic de Dirac, dans le cas d'un spectromètre à résolution idéale) et apparaitraient sur les spectres expérimentaux avec une largeur à mi-hauteur de $\sim 20 - 25\, eV$ puisque la résolution du spectromètre est de 5%. Or les ajustements effectués ici conduisent à des largeurs significativement supérieures, comme indiqué sur la ***Figure 3.3***. La raison pour laquelle les pics observés sont aussi larges n'est pas connue. Il semble cependant que l'élargissement de ces pics trouve son origine dans le fait que la collision n'est pas strictement à deux corps et qu'elle n'est pas rigoureusement élastique.

Cet élargissement est particulièrement marqué pour les petits angles de diffusion (***Figure 3.3***) lorsque la collision a lieu à de grands paramètres d'impact. Ceci correspond à une divergence du processus observé par rapport à celui d'une collision à deux corps parfaitement élastique. Outre l'élargissement, il semble que la présence du troisième corps (oxygène) explique, tout au moins en partie, la coexistence d'une contribution large et d'une contribution fine aux pics observés.

Pour illustrer ce propos, nous avons entrepris une simulation de collision purement élastique à trois corps. Dans cette simulation, l'énergie potentielle d'interaction entre chaque couple de centres atomiques (X,Y) (avec X et Y = H,

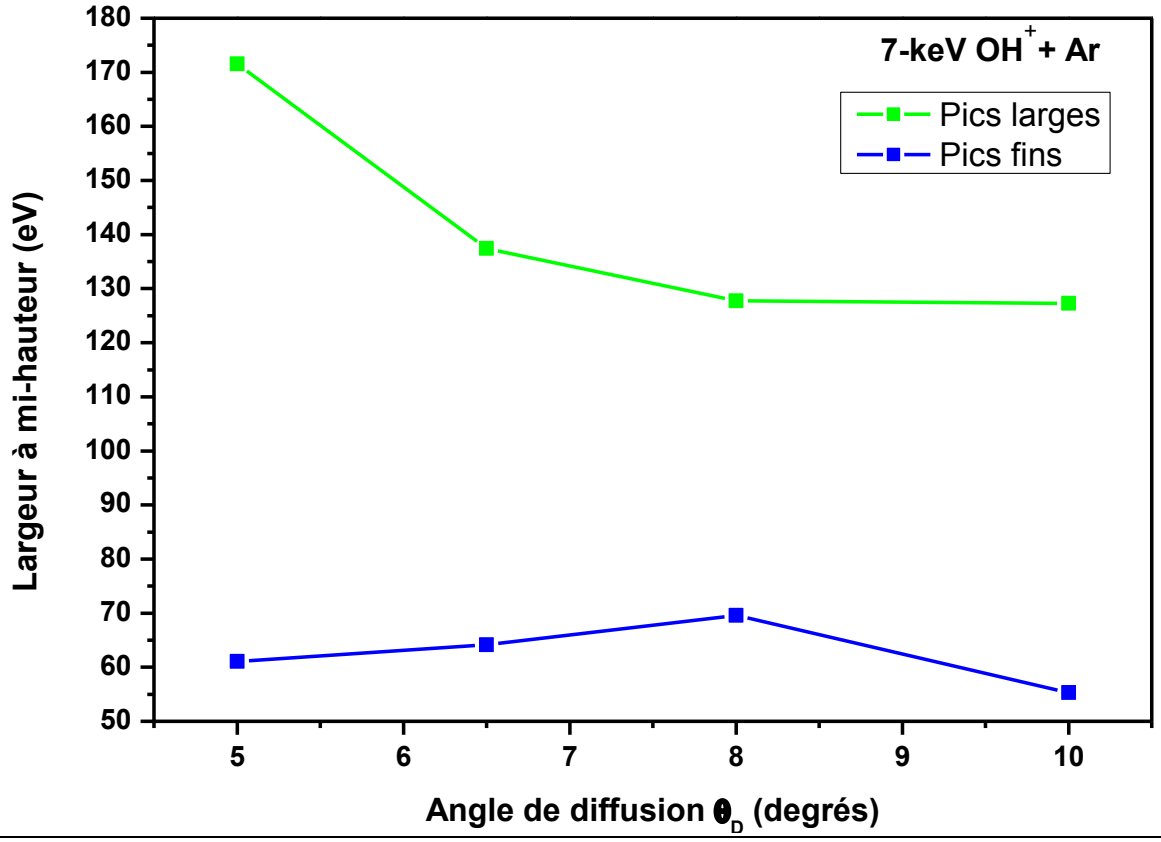

Figure 3.3 : *Evolution de la largeur à mi-hauteur des fonctions de Gauss utilisées pour l'ajustement des pics de collisions binaires en fonction de l'angle de diffusion. La contribution fine est pratiquement indépendante de l'angle d'émission tandis que l'élargissement du pic large est davantage prononcé pour les petits angles de diffusion. Ceci semble indiquer la contribution d'un 3ème corps dans la dynamique de la collision lorsque l'ion H- est émis vers l'avant, à de petits angles.*

O ou Ar) est déterminée en calculant au moyen du code MOLPRO [103] l'énergie du niveau fondamental de chaque quasi-molécule XY en fonction de la distance internucléaire r_{XY}. La ***Figure 3.4*** montre les énergies potentielles d'interaction pour les trois couples de centres atomiques impliqués dans la collision OH^+ + Ar. Comme attendu, l'énergie potentielle d'interaction entre les centres O et H présente un minimum à une distance internucléaire d'environ $2\,u.a.$, autorisant ainsi l'existence de l'ion OH^+, tandis que les énergies potentielles d'interaction entre H et Ar et entre O et Ar sont essentiellement répulsives.

Pour simuler la collision en tenant compte de ces énergies potentielles, on considère que l'ion incident OH^+ est dans son état fondamental avec une distance internucléaire initiale $d = 1{,}957\,u.a.$ et une orientation initiale choisie

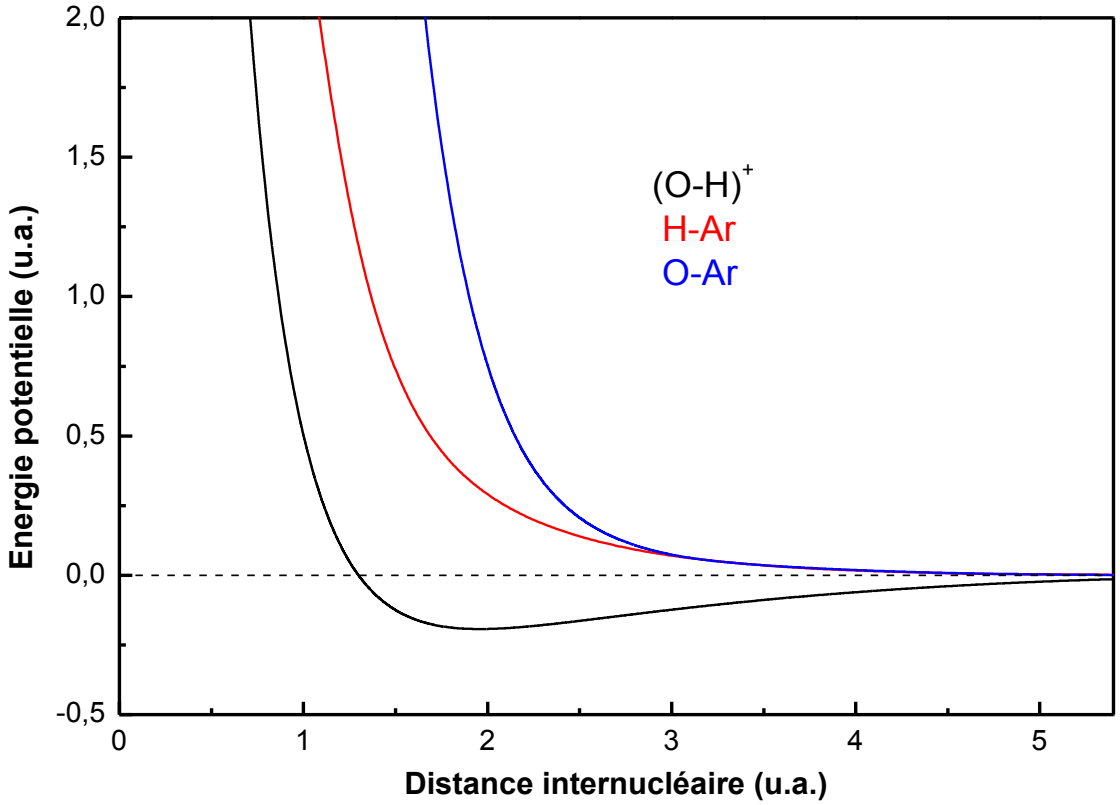

Figure 3.4 : *Energies potentielles en fonction de la distance internucléaire pour trois couples de centres atomiques : (O-H)⁺, (H-Ar) et (O-Ar). Ces énergies sont déterminées au moyen du code MOLPRO* [103].

aléatoirement. La position initiale de chaque centre est définie de la façon suivante (***Figure 3.5***) :

- centre cible d'argon : $\begin{cases} x_{Ar}(0) = 0 \\ y_{Ar}(0) = 0 \\ z_{Ar}(0) = 0 \end{cases}$

- centre H du projectile : $\begin{cases} x_H(0) = b\ \cos\alpha \\ y_H(0) = b \sin\alpha \\ z_H(0) = -15\ u.a. \end{cases}$

- centre O du projectile : $\begin{cases} x_O(0) = x_H(0) + d\ \sin\theta\ \cos\varphi \\ y_O(0) = y_H(0) + d\ \sin\theta\ \sin\varphi \\ z_O(0) = z_H(0) + d\ \cos\theta \end{cases}$

où b est le paramètre d'impact du centre H sur la cible d'argon, α l'angle qui définit la position initiale de H, et θ et φ les angles polaire et azimutal pour définir

l'orientation initiale de l'ion OH^+. Les quantités b^2, α, $\cos\theta$ et φ sont choisies aléatoirement. La vitesse initiale des centres O et H est $\vec{v}_0$, avec $\vec{v}_0 = v_0\,\vec{u}_z$ dirigée suivant l'axe Oz et $v_0 = 0{,}128\,u.a.$ L'atome d'argon, quant à lui, est initialement au repos.

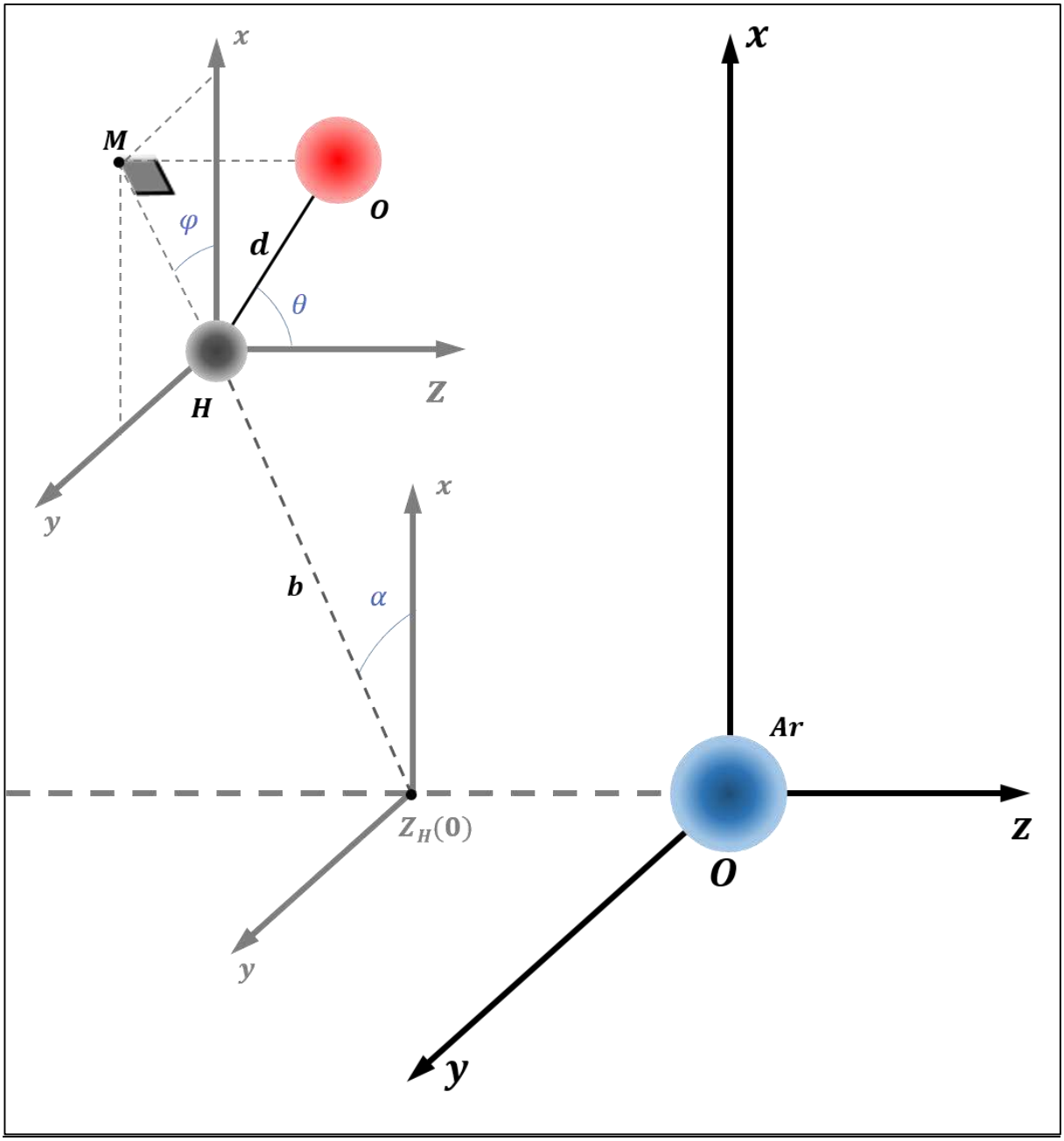

Figure 3.5 : *Coordonnées initiales des centres atomiques lors de la simulation de la collision OH^+ + Ar à 7 keV. La cible atomique d'argon est initialement au repos et située à l'origine du système de coordonnées. Initialement, le centre H a pour coordonnées cartésiennes $(b\cos\alpha\,, b\sin\alpha\,, z_H(0))$. Le paramètre d'impact b du projectile est défini comme étant le paramètre d'impact du centre H sur la cible d'argon. Le point M est le projeté de O sur le plan parallèle à Oxy et contenant H. Dans le système de coordonnées Hxyz, le centre O a pour coordonnées sphériques (d, θ, φ).*

Ces positions et vitesses initiales servent de conditions initiales pour résoudre le système d'équations différentielles couplées obtenues en appliquant la seconde loi de Newton à chacun des centres atomiques impliqués dans la collision. En résolvant ce système d'équations différentielles, les valeurs asymptotiques de l'énergie cinétique et de l'angle de diffusion (ou de recul) de chaque centre atomique sont obtenues au bout d'un temps $t = 10^5\ u.a.$ après le passage du projectile à proximité de la cible. Ce temps est suffisamment élevé pour que l'interaction entre les différents centres atomiques puisse être considérée comme négligeable.

Pour simuler un grand nombre d'évènements de collision, le calcul est répété plusieurs centaines de milliers de fois, avec des conditions initiales choisies selon la procédure précédemment indiquée. La ***Figure 3.6*** rend compte des résultats de la simulation pour 1 260 000 collisions testées dans un domaine de paramètres d'impact compris entre 0,1 et 3,3 $u.a.$

Parmi ces collisions simulées, seules 276 920 conduisent à la fragmentation du projectile car la majorité des collisions calculées à des paramètres d'impact supérieurs à 1,4 $u.a.$ laissent l'ion moléculaire OH^+ intact (***Figure 3.7***). Afin de comparer avec l'expérience (***Figure 3.2***), seuls les centres H émis *après fragmentation* du projectile sont pris en compte dans la ***Figure 3.6***. Comme attendu pour des collisions élastiques à grand paramètre d'impact, la simulation conduit – à un angle d'observation donné – à une distribution d'énergie cinétique finale des fragments H qui est centrée sur une énergie proche de leur énergie cinétique initiale de $412\ eV$. Comme le potentiel d'interaction entre les centres H et Ar est essentiellement répulsif, la simulation de collisions purement élastiques n'impliquant *que les deux* centres H et Ar conduirait – à un angle donné – à une distribution d'énergie cinétique finale de largeur nulle (pic de Dirac) pour les fragments H. Ici, au contraire, en tenant compte de la présence du troisième corps (l'atome d'oxygène), on observe un pic de largeur finie (***Figure 3.6***), comme dans le cas des distributions énergétiques expérimentales (***Figure 3.2***).

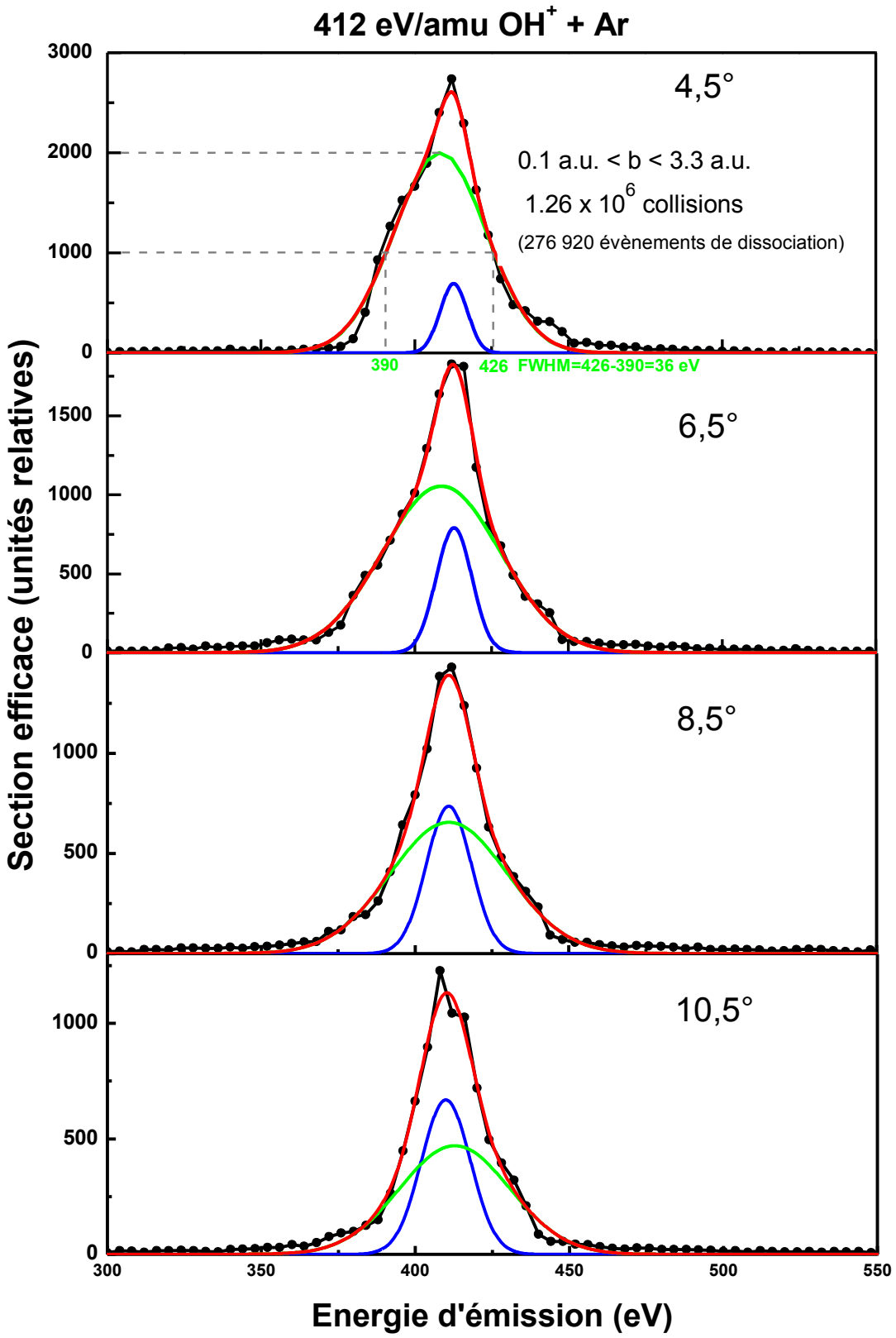

Figure 3.6 : *Les différents pics aux quatre angles correspondent au centre H diffusé sur le centre d'argon. Ce sont les résultats d'une simulation de la collision entre un projectile OH^+ d'énergie cinétique de 7 keV et une cible d'Argon en utilisant les énergies potentielles entre les couples de centres atomiques faisant partie de la collision.*

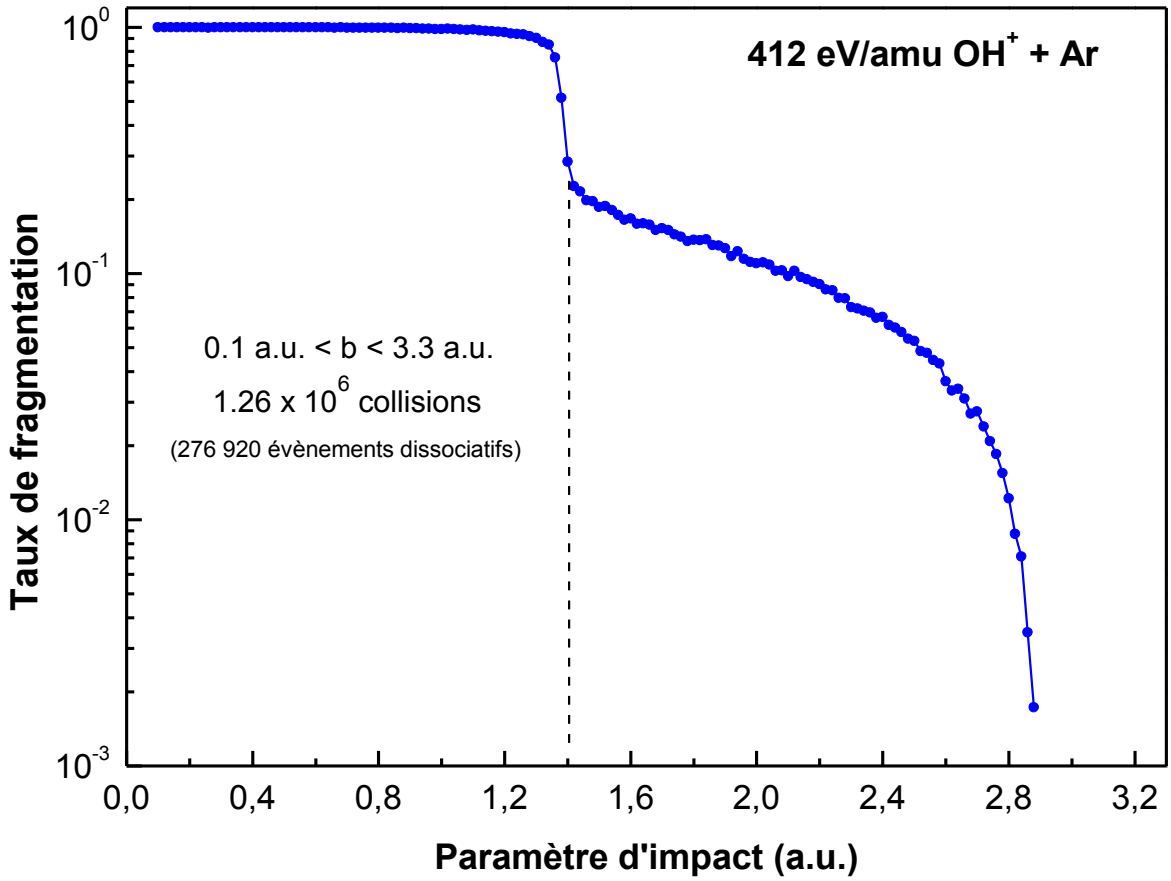

Figure 3.7 : *Taux de fragmentation de la molécule $(O\text{-}H)^+$ calculé dans le cas de collisions avec une cible d'argon à 7 keV, en fonction du paramètre d'impact. La majorité des collisions ayant lieu à des paramètres d'impact supérieurs à 1,4 $u.a.$ laisse la molécule intacte. Dans ce calcul, l'ion moléculaire est considéré dissocié si la distance OH finale est supérieure à 6 u.a., alors que la distance d'équilibre de la liaison OH n'excède pas 2 u.a.*

De plus, les distributions en énergie simulées ne peuvent être ajustées par une simple fonction gaussienne. Comme pour les données expérimentales, l'utilisation d'une somme de deux fonctions gaussiennes de largeurs significativement différentes est nécessaire pour ajuster de façon satisfaisante les données issues de la présente simulation. Ce résultat indique que, même dans le cas de collisions purement élastiques, la présence d'un troisième corps entraine la coexistence d'une contribution large et d'une contribution fine aux pics observés. Il faut cependant noter que les largeurs prédites par cette simulation sont 4 à 5 fois plus faibles que celles observées expérimentalement. L'interaction avec un troisième corps ne peut expliquer à elle seule les largeurs expérimentales. L'inélasticité de la collision est susceptible de contribuer aussi à l'élargissement des pics observés.

On peut également noter que, lors de collisions élastiques, on s'attend à ce que la dynamique de la collision s'apparente à celle d'une collision à deux corps lorsque le paramètre d'impact est de l'ordre d'une fraction d'unité atomique et à celle d'une collision à trois corps lorsque le paramètre d'impact est de quelques unités atomiques. Conformément à cette attente, les distributions en énergie calculées s'élargissent au fur et à mesure que l'angle d'observation diminue (***Figure 3.6***), suggérant que l'aspect « trois-corps » devient davantage marqué aux angles les plus faibles, c'est-à-dire aux angles correspondant aux paramètres d'impact les plus élevés.

La présente simulation ne fait aucune distinction entre les états de charge finaux possibles pour chacun des centres atomiques impliqués dans la collision. Cette simulation conduit aux mêmes prédictions pour l'émission des ions H^+ et des fragments neutres H^0. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons des mesures sur l'émission des cations H^+ afin de comparer avec celle des anions H^-. De plus, dans le chapitre 4, un modèle simple sera développé pour tenter de considérer séparément la dynamique de fragmentation des ions négatifs (H^-) et pour essayer d'en apprendre davantage sur les mécanismes en jeu.

3.1.1.2 Energie cinétique moyenne des anions H^- émis à partir de OH^+

Dans la ***Figure 3.8***, les énergies moyennes des pics binaires observés dans les spectres des ***Figure 3.1*** et ***Figure 3.2*** sont comparées aux valeurs attendues dans le cas d'une diffusion parfaitement élastique du centre atomique H sur le centre atomique d'argon. La courbe théorique en noir correspond au calcul classique relatif à des collisions purement élastiques à deux corps (cf. annexe A). Cette courbe est déduite de l'expression de l'énergie finale E_f d'un centre atomique de masse m_p, d'énergie incidente E_i et diffusé d'un angle θ_d par impact sur un centre atomique de masse m_c:

$$E_f = \frac{m_p^2}{(m_p + m_c)^2}\left(cos2\theta_d + \frac{m_c^2}{m_p^2} + 2cos\theta_d\sqrt{\frac{m_c^2}{m_p^2} - sin^2\theta_d}\right)E_i \qquad (3.1)$$

Plus l'angle de diffusion est grand, plus l'énergie de diffusion diminue et plus le transfert d'impulsion envers la cible devient grand.

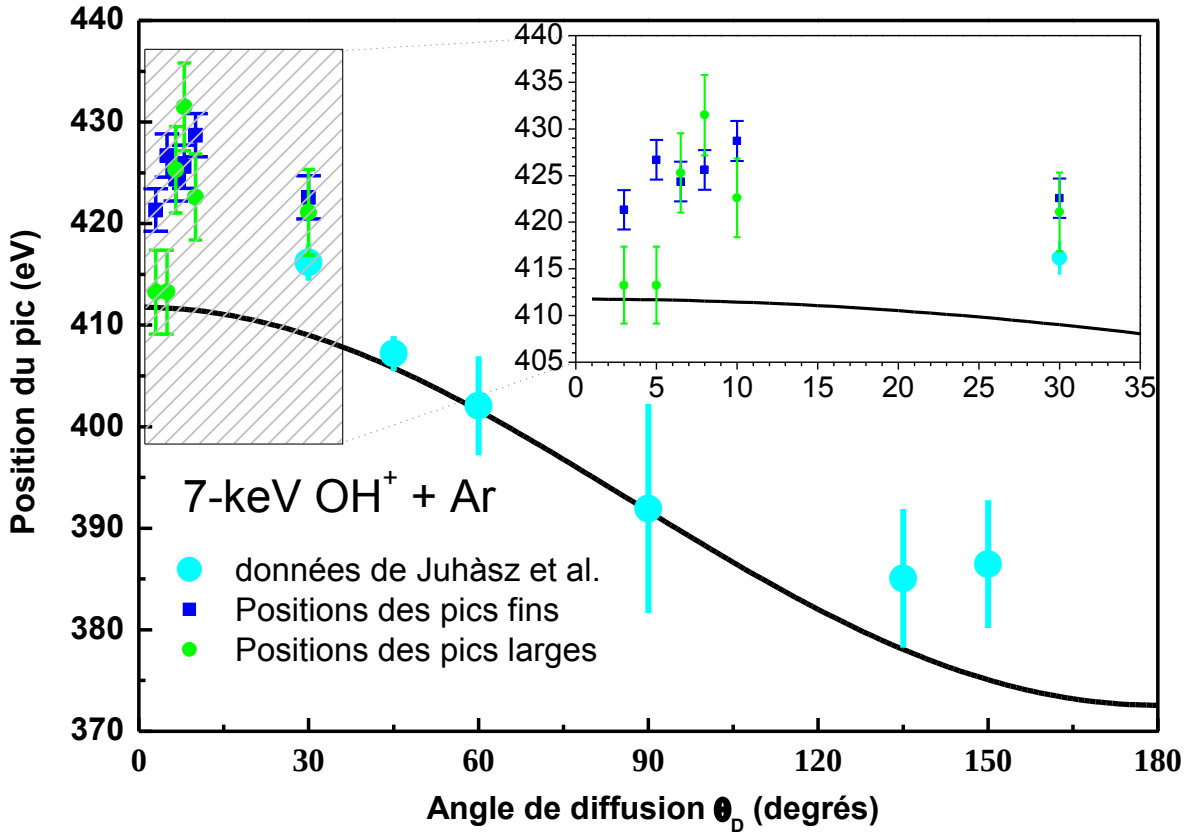

Figure 3.8 : *Comparaison entre l'énergie d'émission des ions H^- diffusés sur le centre atomique cible d'argon avec la courbe théorique du calcul cinématique d'une diffusion parfaitement élastique. Le projectile moléculaire OH^+ possède une énergie cinétique initiale de 7 keV. Les positions des contributions des deux pics, large et fin, sont également montrées, respectivement en bleu foncé et en vert. Les points en bleu clair sont ceux de Juhàsz et al.* [97].

On remarque sur la ***Figure 3.8*** un bon accord dans un large domaine angulaire $(40° - 130°)$ entre les énergies moyennes des pics et la courbe théorique correspondant à la diffusion élastique du centre d'hydrogène sur le centre d'argon. Cependant, on remarque aussi un désaccord aux angles avants ($\lesssim 30°$) et aux angles arrières ($> 90°$). Les centres H rétrodiffusés vers l'arrière subissent une collision violente avec le centre atomique d'argon. Dans ce cas, le paramètre d'impact b est de quelques dixièmes d'$u.a.$ et la distance minimale d'approche entre les noyaux d'hydrogène et d'argon est inférieure à l'unité atomique. Le désaccord aux angles arrières est possiblement dû au fait que l'écrantage des charges nucléaires des centres atomiques excités est moins fort en voie de sortie qu'en voie d'entrée de la collision, ce qui aurait pour conséquence que la force de répulsion coulombienne entre les noyaux d'hydrogène et d'argon serait plus importante en sortie de collision qu'en voie d'entrée, conduisant ainsi à une

énergie cinétique finale du centre atomique diffusé supérieure à celle prévue dans le cas d'une collision élastique à deux corps.

D'autre part, les petits angles de diffusion correspondent aux collisions qui se produisent à des paramètres d'impact relativement grands. Dans ce cas, le transfert d'impulsion du projectile envers la cible est faible et il n'est plus réellement possible de décrire la dynamique de l'émission des ions H^- en termes de collisions élastiques à deux corps. Ces ions peuvent aussi provenir de la capture électronique vers les états excités du projectile moléculaire suivie d'un auto-détachement du centre H (fragmentation). Dans ce cas les énergies d'émission des ions H^- à ces petits angles ne sont plus nécessairement en accord avec la courbe théorique de l'expression (3.1). Les anions H^- peuvent éventuellement être émis à des énergies supérieures à celles attendues si l'ion moléculaire projectile subit une explosion coulombienne après avoir été excité/ionisé lors de la collision.

Le schéma de la ***Figure 3.9*** illustre la vitesse finale du centre H après avoir gagné une composante supplémentaire de vitesse ($\vec{v}_{KER}$ suivant la direction OH) provenant de l'explosion de la molécule lors de la collision. Ainsi, les énergies cinétiques initiale et finale du centre H, avant et après la collision, sont respectivement :

$$E_H^i = \frac{1}{2} m_H V_H^2 \text{ et}$$
$$E_H^f = \frac{1}{2} m_H (V_H^2 + V_{KER}^2 + 2V_H V_{KER} \cos\varphi) \tag{3.2}$$

A titre d'exemple, considérons une situation où le projectile OH^+ perd jusqu'à $30\ eV$ de son énergie cinétique pour exciter électroniquement la quasi-molécule (O-H-Ar), alors que le centre H ne « récupère » que $5\ eV$ sous forme de KER (Kinetic Energy Release) suite à l'explosion coulombienne de la molécule OH excitée. Dans ce cas, l'énergie cinétique moyenne du centre H diffusé atteint $415\ eV$ alors que son énergie initiale est de $412\ eV$. De plus, à cause du terme en $\cos\varphi$, l'énergie cinétique finale du centre H peut alors, dans ces conditions,

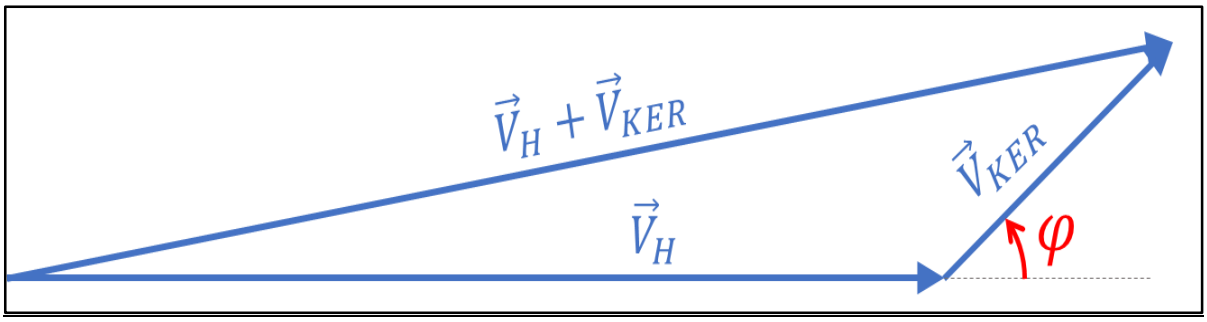

Figure 3.9 : *Schéma illustrant les composantes de la vitesse finale du centre d'hydrogène diffusé par la cible. La première composante provient de l'énergie cinétique initiale du projectile et la deuxième de l'énergie cinétique acquise lors de la collision après la fragmentation du projectile moléculaire OH^+.*

varier entre 325 eV et 505 eV. Un phénomène d'explosion coulombienne peut donc être à l'origine du décalage en énergies observé aux petits angles. Il pourrait également expliquer la largeur importante des pics observés.

A priori, il ne peut être exclu que ce décalage soit aussi partiellement dû à un chargement de l'électrode supérieure de l'analyseur car le faisceau la touche lors des mesures aux angles de quelques degrés. Cependant, nos mesures complémentaires à des angles symétriques par rapport à l'axe du faisceau donnent des résultats identiques malgré le fait que le faisceau n'est jamais idéalement symétrique. De plus, l'électrode est connectée à une alimentation capable de débiter un courant largement supérieur à celui du faisceau. Pour ces raisons, un effet dû au chargement de l'électrode semble toutefois peu plausible.

L'accord globalement satisfaisant entre les présentes données expérimentales et les énergies calculées dans ce travail suggère que les anions H^- à l'origine des pics observés expérimentalement sont formés à la suite de collisions quasi-élastiques s'apparentant à des collisions à deux corps au cours desquelles la répulsion coulombienne entre les noyaux d'hydrogène et d'argon est l'interaction prépondérante. Ceci nous motive à déterminer la section efficace simplement différentielle en angle solide d'émission des ions H^- et à la comparer avec celle déterminée théoriquement d'une diffusion élastique à deux corps.

3.1.1.3 Sections efficaces simplement différentielles en angle d'émission de H^- à partir de OH^+

La section efficace simplement différentielle (Simply Differential Cross Section ou SDCS en anglais) en angle solide théorique de la ***Figure 3.10*** est calculée en assimilant l'interaction entre les centres atomiques H et Ar à celle d'une particule fictive se déplaçant dans un champ central $W(r)$ (cf. Annexe B). La SDCS est ainsi calculée à partir de l'énergie potentielle $W(r)$ de la quasi-molécule de diffusion (H-Ar), dans son état fondamental, en fonction de la distance internucléaire r (avec $E = 0$ quand $r \longrightarrow \infty$) en suivant les étapes détaillées dans l'annexe B.

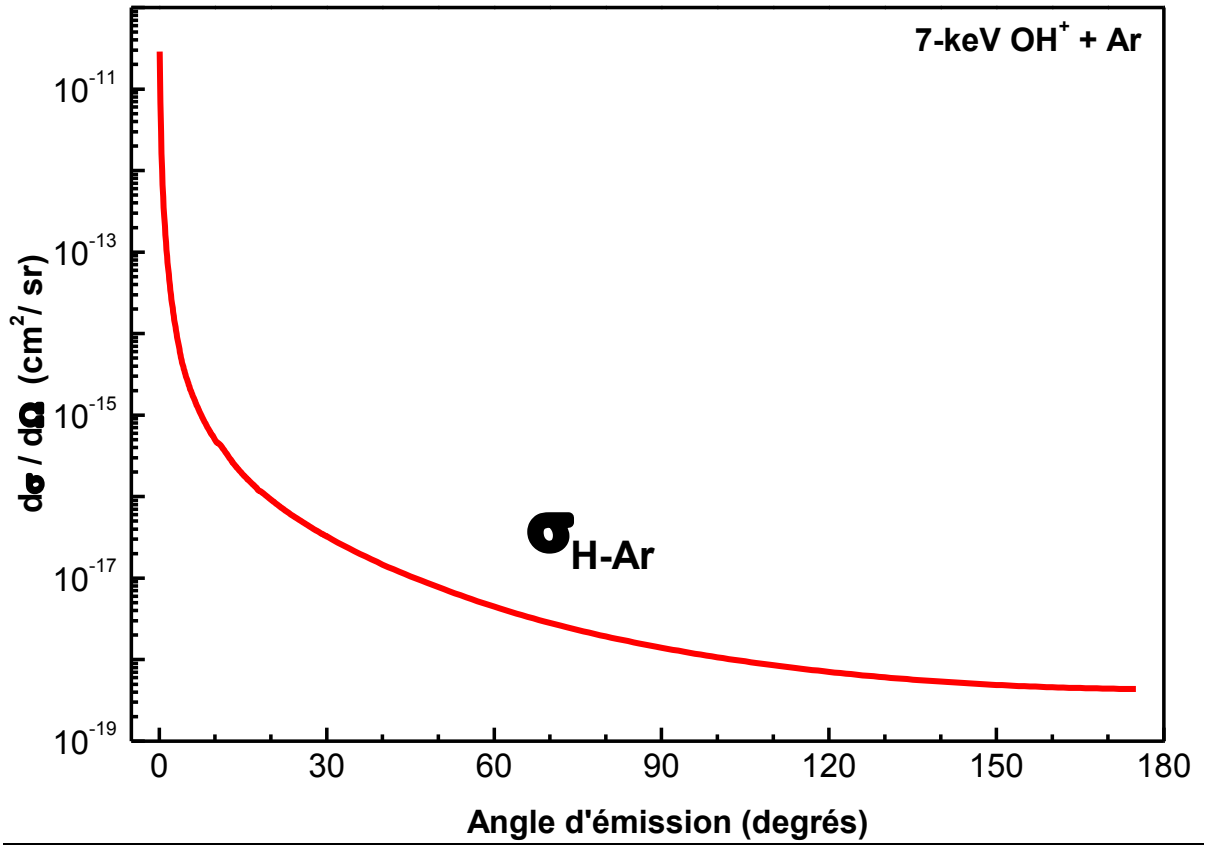

Figure 3.10 : *Section efficace simplement différentielle (théorique) de diffusion du fragment H sur la cible d'Argon. Cette courbe est calculée à partir de l'énergie potentielle de la quasi-molécule (H-Ar) en fonction de la distance internucléaire (cf. texte).*

L'énergie potentielle d'interaction entre H et Ar est celle présentée en rouge sur la ***Figure 3.4***. Le calcul de l'énergie potentielle a été effectué par nos collaborateurs hongrois de l'institut Atomki de Debrecen, au moyen du logiciel Molpro de chimie quantique en utilisant la méthode « Complete Active Space Self-Consistent Field » (CASSCF) et l'ensemble de base «Valence Double-Zeta » (VDZ). Cette

détermination ne tient pas compte de la charge finale du centre atomique diffusé, mais de la charge globale du système diatomique considéré. La section efficace calculée à partir de cette énergie potentielle est donc la section efficace de diffusion du centre H, indépendamment de son état de charge final (+, 0 ou -).

D'autre part, l'intégration en énergie des pics des sections efficaces doublement différentielles expérimentales (la somme des aires en dessous des Gaussiennes) nous donne la section efficace simplement différentielle en angle solide (SDCS) de formation des ions H^- par collisions binaires à un angle donné. Le fond ajusté par des fonctions de la forme $a.x^n$ est évidemment retranché du spectre avant cette opération. Les valeurs expérimentales des SDCS sont représentées sur la ***Figure 3.11*** en bleu (cercles pleins).

On constate que les sommes des contributions fines et larges des sections efficaces expérimentales sont environ 100 fois plus faibles que les sections efficaces calculées. Il n'est pas surprenant que les données expérimentales soient inférieures à celles calculées car l'expérience porte exclusivement sur l'émission des H^- alors que le calcul inclut tous les états de charge (H^+, H^0, H^-).

Par contre, le résultat important est que les sections efficaces expérimentales et calculées suivent le même type de dépendance angulaire. Si on multiplie la courbe théorique par un facteur de $0{,}012$, on observe que celle-ci s'ajuste quasi-parfaitement aux données expérimentales (***Figure 3.12***). Ce facteur indique que la proportion des centres atomiques d'hydrogène diffusant sur la cible et portant une charge finale égale à -1 est de l'ordre de 1%. Il s'agit en effet d'un ordre de grandeur car la valeur du facteur multiplicatif ($0{,}012$) dépend de la calibration en section efficace absolue de nos mesures. Compte tenu du fait que les incertitudes sur l'efficacité de détection et sur la densité de cible sont chacune d'environ 50%, la fraction des ions négatifs est ici déterminée à un facteur $2-2{,}5$ près. Aussi, ce n'est pas tant la valeur numérique de cette fraction qui importe ici, mais son ordre de grandeur. L'autre aspect de grande importance est le fait que cette fraction ne dépende pas de l'angle d'émission des centres H.

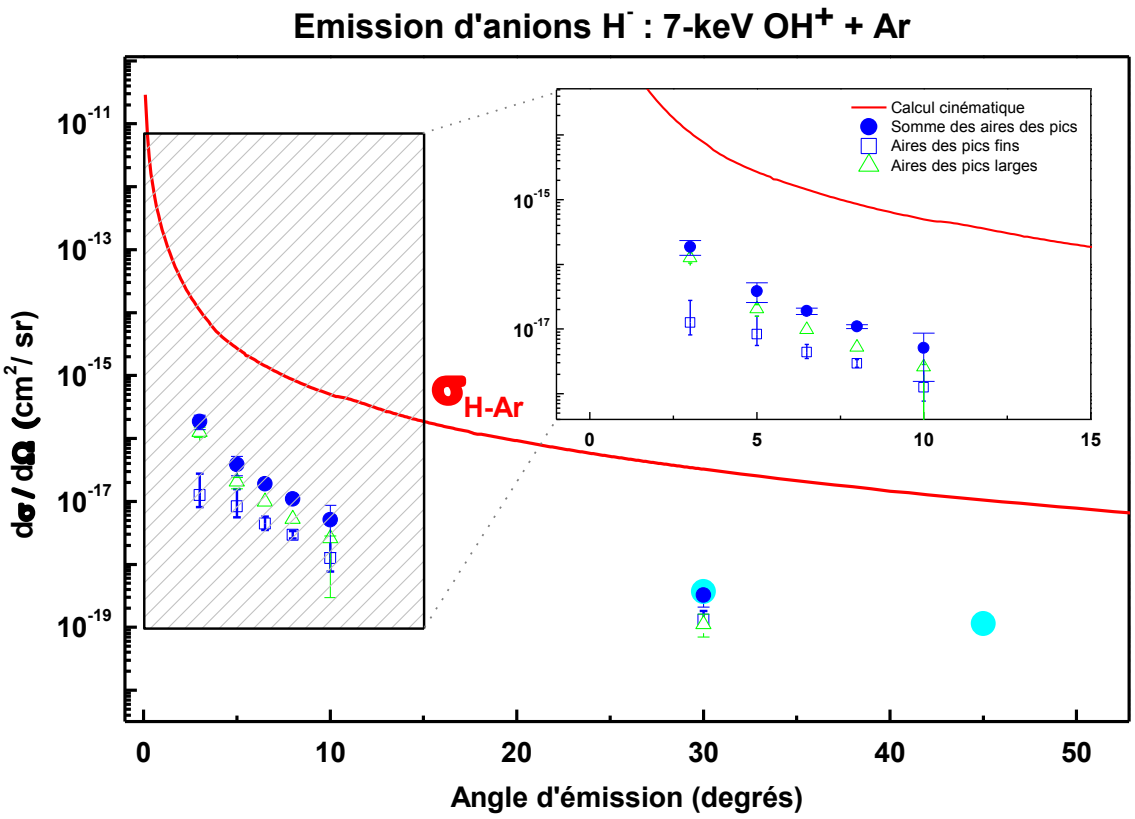

Figure 3.11 : *Comparaison entre la section efficace simplement différentielle théorique de diffusion du fragment H sur la cible d'Argon (en rouge) avec les valeurs expérimentales obtenues par intégration en énergie des pics (en bleu, cercles pleins). On remarque un facteur d'environ 100 entre les deux. Les valeurs expérimentales (en bleu clair) sont celles de Juhász et al.* [97]. *Les contributions des pics fins et larges sont également indiquées (respectivement en bleu foncé et en vert, symboles ouverts).*

L'excellent accord entre les valeurs expérimentales (correspondants à la somme des aires des gaussiennes) et la section efficace théorique, particulièrement au niveau de la dépendance angulaire, constitue une preuve supplémentaire que les ions H^- détectés dans ce travail sont formés par des processus essentiellement binaires (à 2 corps) et quasi-élastiques.

3.1.1.4 Interprétation de l'émission des ions H^- à partir de OH^+

Comme indiqué précédemment, le fait marquant de cette étude est que la fraction des ions H^- parmi tous les centres H émis ne dépend pas de l'angle d'émission. Les résultats reportés dans la ***Figure 3.12*** montrent que cette fraction demeure constante dans tout le domaine angulaire exploré, un domaine très large allant de quelques degrés à 150°. Ce résultat est de première importance car

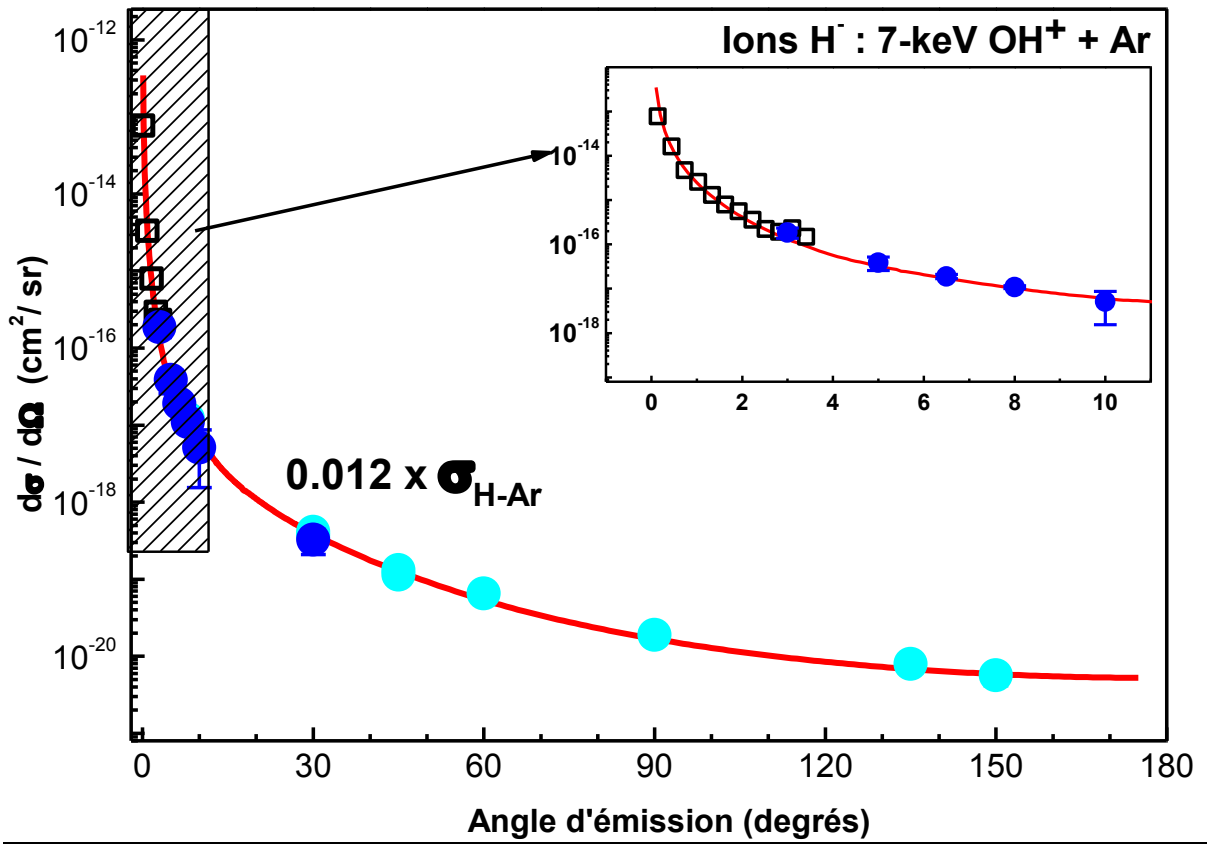

Figure 3.12 : *Ajustement de la section efficace simplement différentielle théorique de diffusion du fragment H sur la cible d'Argon (en rouge) avec les valeurs expérimentales obtenues par intégration en énergie des pics de l'ion H^-. Les ions H^- forment environ 1,2 % du total des atomes d'hydrogène diffusés quasi-élastiquement sur le centre atomique d'argon. Les valeurs expérimentales (en bleu clair) sont ceux de Juhász et al.* [97]. *Les mesures complémentaire en dessous de* 30° *sont ajoutés en bleu. Les carrés sont les mesures d'Alarcón et al.* [104] *de l'émission des ions H^- provenant de la capture électronique dissociatif du projectile H_2^+, d'énergie de 1 keV, à partir d'une cible d'Argon.*

il donne des informations sur la collision. Dans la mesure où l'impulsion transférée au centre H lors d'une collision binaire est fortement reliée à l'angle de diffusion, ce résultat montre que la fraction d'ions H^- est indépendante de l'impulsion transférée entre les centres atomiques (H et Ar). Ceci constitue un résultat non trivial. Pour essayer de le comprendre, il faut noter que la distance minimale d'approche entre les centres H et Ar est typiquement inférieure ou égale à l'unité atomique lors des collisions binaires étudiées dans ce travail (comme expliqué dans l'annexe B, le calcul de la distance minimale d'approche constitue une étape dans le calcul de la SDCS reportée dans la ***Figure 3.10***). Lors de collisions aussi rapprochées, les nuages électroniques des partenaires de la collision se recouvrent, de sorte que le complexe collisionnel forme une quasi-molécule transitoire,

certainement très excitée, dans laquelle tous les électrons (ou presque) sont partagés. Ainsi, avant de quitter le complexe collisionnel, le proton se déplace dans un réservoir d'électrons à partir duquel il peut capturer 0, 1 ou 2 électrons. Ici l'évolution des états électroniques est quasi-adiabatique car la vitesse du projectile est de l'ordre de $0{,}1\ u.a.$ et est donc très inférieure à la vitesse moyenne des électrons. En accord avec Juhász et al. [97], nous considérons que la non-dépendance en impulsion transférée de la fraction de H^- résulte d'un peuplement statistique des différents états de charge finale (0, + ou -) des centres H émis.

Faute d'un support théorique pour confirmer ou infirmer notre interprétation d'un peuplement statistique des différents états de charge des centres H, il est utile d'étudier l'émission des ions positifs H^+ pour mettre à l'épreuve cette interprétation.

3.1.2 Emission de protons (H^+) à partir de OH^+

Comme précisé dans le paragraphe précédent, une partie des centres atomiques diffusés porte une charge finale positive. Par analogie aux mesures effectuées pour la détection des anions, nous avons mesurés le taux de cations produits dans le même système (7-keV OH^+ + Ar) en inversant la $d.d.p.$ appliquée aux électrodes de l'analyseur électrostatique (cf. Chapitre 2).

Contrairement au cas où le spectromètre est réglé pour détecter les anions, les électrons ne constituent pas un souci lors de la détection des cations. Ainsi, l'emploi des champs magnétiques à l'entrée et à la sortie du spectromètre n'est pas utile dans ce cas.

3.1.2.1 Sections efficaces doublement différentielles d'émission de H^+ à partir de OH^+

Les sections efficaces doublement différentielles (DDCS) d'émission de cations pour le système (7-keV OH^+ + Ar) sont montrées sur la ***Figure 3.13***. Les pics correspondant aux protons sont également identifiés d'après le calcul cinématique de collision parfaitement élastique entre le centre H et le centre Ar. Comme pour

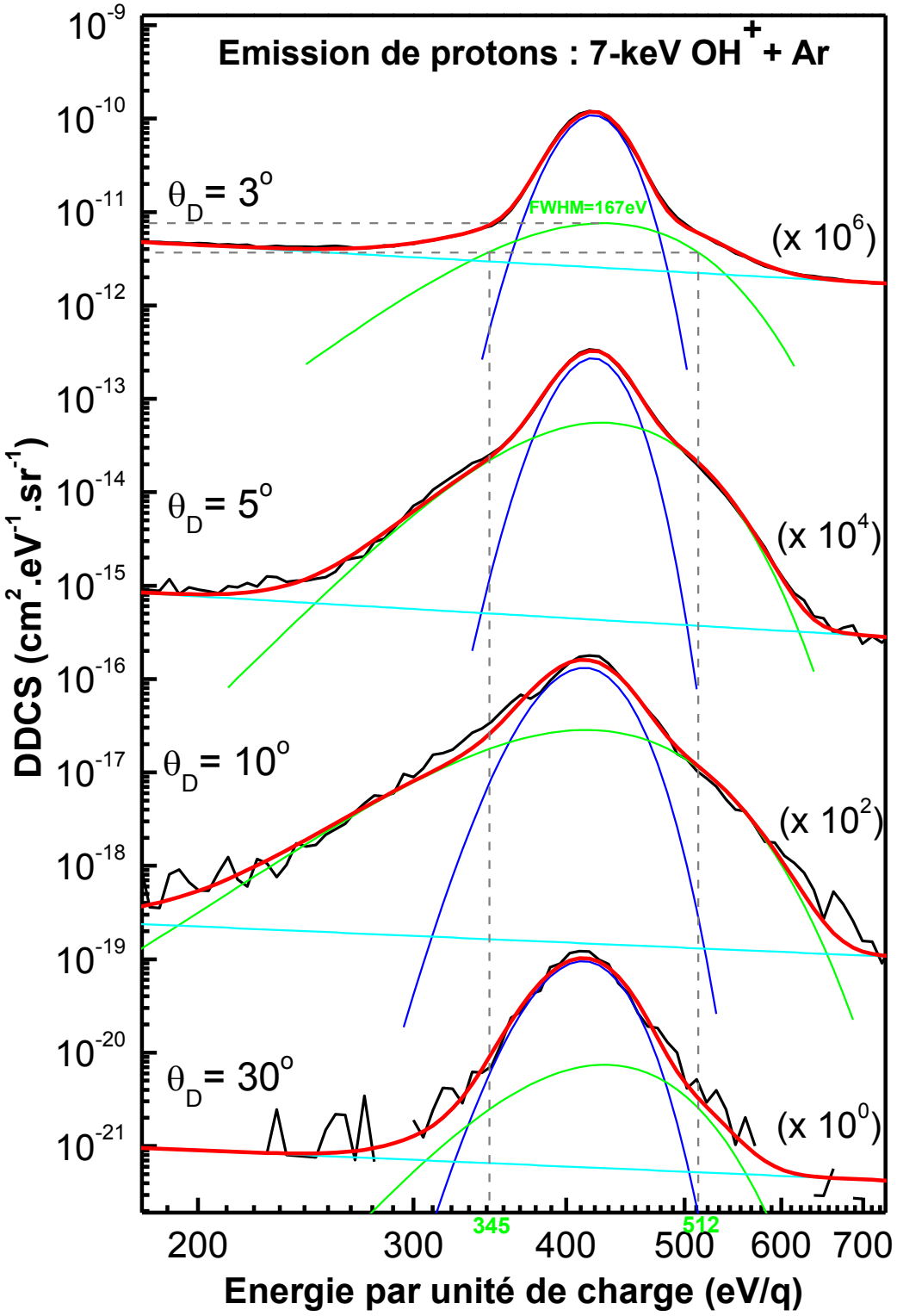

Figure 3.13 : *Sections efficaces doublement différentielles de formation des cations en fonction de leur énergie d'émission, dans la collision OH^+ + Ar, pour 4 angles de détection différents. Les pics correspondent à la diffusion de l'ion H^+ sur le centre atomique d'argon. L'énergie initiale du projectile est de $412\ eV/u.m.a$. L'énergie de diffusion du H^+ diminue légèrement en fonction de l'angle de diffusion θ_D. Les facteurs multiplicatifs à droite ont été utilisés pour rendre l'affichage graphique clair.*

les pics des ions H^-, les pics de H^+ n'ont pas la forme d'une gaussienne. Comme le montre la ***Figure 3.13***, la somme de deux gaussiennes s'ajuste mieux à ces pics.

Comme dans le cas de la formation des ions H^-, l'élargissement des pics de H^+ trouve son origine dans le fait que la collision n'est pas strictement à deux corps et qu'elle n'est pas rigoureusement élastique. En général, les pics des protons sont ~1,1 fois plus larges que ceux de l'ion H^-. Ceci semble indiquer une libération d'énergie cinétique (KER) plus importante, lors de l'explosion coulombienne de la molécule OH^+ lorsque le fragment H est positivement chargé, notamment lorsque celui-ci est émis simultanément avec un ion O^+.

3.1.2.2 Energie cinétique moyenne des cations H^+ émis à partir de OH^+

Sur la ***Figure 3.14***, les énergies moyennes des pics dus aux protons sont comparées aux énergies attendues dans le cas d'une diffusion parfaitement élastique d'un centre atomique projectile H diffusant sur un centre atomique cible Ar. La courbe théorique en noir de cette figure correspond au calcul purement classique relatif à une collision purement élastique à deux corps, celui de l'expression (3.1) (cf. annexe A). On remarque un bon accord dans un large domaine angulaire (40° – 90°) entre les énergies moyennes des pics et cette courbe théorique.

Comme pour les ions H^-, les ions H^+ émis avec des petits angles de diffusions correspondent aux collisions qui se produisent à des paramètres d'impact relativement grands. Dans ce cas, le transfert de la quantité de mouvement du projectile envers la cible est faible et la cinématique des ions H^+ n'est pas uniquement gouvernée par l'interaction binaire entre les centres H et Ar. L'émission des ions H^+ peut provenir de la capture électronique vers les états excités du projectile moléculaire, suivie d'un détachement du centre H (fragmentation). Ainsi, aux petits angles les positions des pics de l'ion H^+ ne sont plus en phase avec celles prédites par la courbe théorique correspondant à une collision élastique à 2 corps. Cet écart est visible aux angles de diffusion inférieurs à 40° et croît au fur et à mesure que l'angle diminue. Ceci est similaire au cas des ions H^- détectés précédemment. L'origine de cet écart est aussi la même

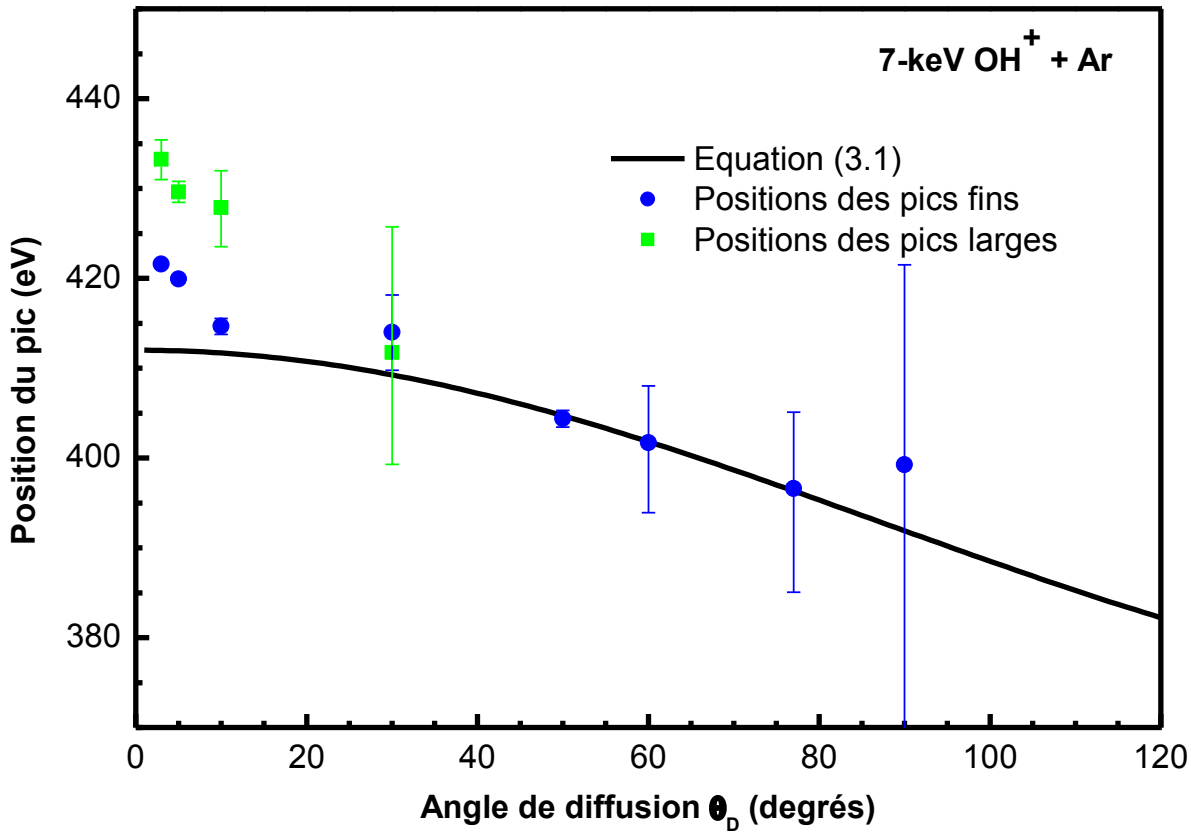

Figure 3.14 : *Comparaison entre le calcul de la cinématique (courbe en noir) de l'énergie attendue d'un centre d'hydrogène diffusé élastiquement sur le centre d'argon et la position en énergie des pics sur les spectres mesurés. Ceci montre un accord global qui diverge surtout pour les petits angles lorsque la collision a lieu à de grands paramètres d'impact auxquels d'autres processus, comme l'excitation de l'ion moléculaire OH^+, peuvent être à l'origine de l'émission de l'ion H^+. L'énergie initiale du projectile OH^+ est de 7 keV (412 eV/u.m.a.).*

pour les ions H^+ que pour les ions H^- : durant la collision, une fraction de l'énergie cinétique du projectile est convertie en énergie potentielle pour permettre la formation de la quasi-molécule transitoire (O-H-Ar) excitée. La force coulombienne répulsive entre les noyaux atomiques engendre ainsi une augmentation de l'énergie cinétique avec laquelle le proton est émis. Ce dernier portant une charge finale positive subit en voie de sortie de la collision une répulsion coulombienne plus importante avec le centre atomique cible d'argon. Ceci correspond à une libération d'énergie cinétique (KER) lorsque la quasi-molécule transitoire (O-H-Ar) fragmente.

3.1.2.3 Sections efficaces simplement différentielles en angle d'émission de H^+ à partir de OH^+

La section efficace simplement différentielle (SDCS) en angle solide théorique de la ***Figure 3.15*** est la même que celle montrée dans la ***Figure 3.10***, mais multipliée cette fois-ci par un facteur 0,95 pour l'ajuster aux valeurs expérimentales relatives à l'émission des protons.

De ce facteur multiplicatif, on déduit qu'environ 95 % des centres atomiques d'hydrogène, diffusant sur le centre d'argon, émergent de la collision avec zéro électron. Compte tenu de cette forte valeur et du fait que des atomes d'hydrogène neutres sont susceptibles d'être également émis (non détectés dans ce travail), une surestimation systématique de nos sections efficaces absolues ne peut être exclue (par un facteur 2 à 2,5 tout au plus). Cette surestimation des sections efficaces peut provenir d'une sous-estimation systématique de l'efficacité de détection (cf. § 2.3.1). En revanche, nos incertitudes relatives sont beaucoup plus faibles et n'excèdent pas 30%. Ceci nous permet de déterminer avec une précision meilleure que 30% le rapport de sections efficaces d'émission de H^- et de H^+. Pour la présente collision, on trouve que pour 100 ions H^+ émis, 1,3 ions H^- sont formés ($0{,}012/0{,}95 = 0{,}013$).

3.1.2.4 Comparaison/interprétation de l'émission des ions H^- et des ions H^+ à partir de OH^+

Comme pour l'émission des ions H^-, l'excellent accord entre les valeurs expérimentales (correspondants à la somme des aires des gaussiennes) des SDCS de H^+ et la section efficace théorique confirme que les ions H^+ sont émis après avoir subi une collision violente et quasi-élastique avec la cible d'argon. Le fait que la fraction d'ions H^+ soit indépendante de l'angle d'émission, et donc aussi de l'impulsion transférée au centre H, est cohérent avec l'interprétation d'un peuplement statistique des divers états de charge finale des centres H émis (à défaut de pouvoir la confirmer).

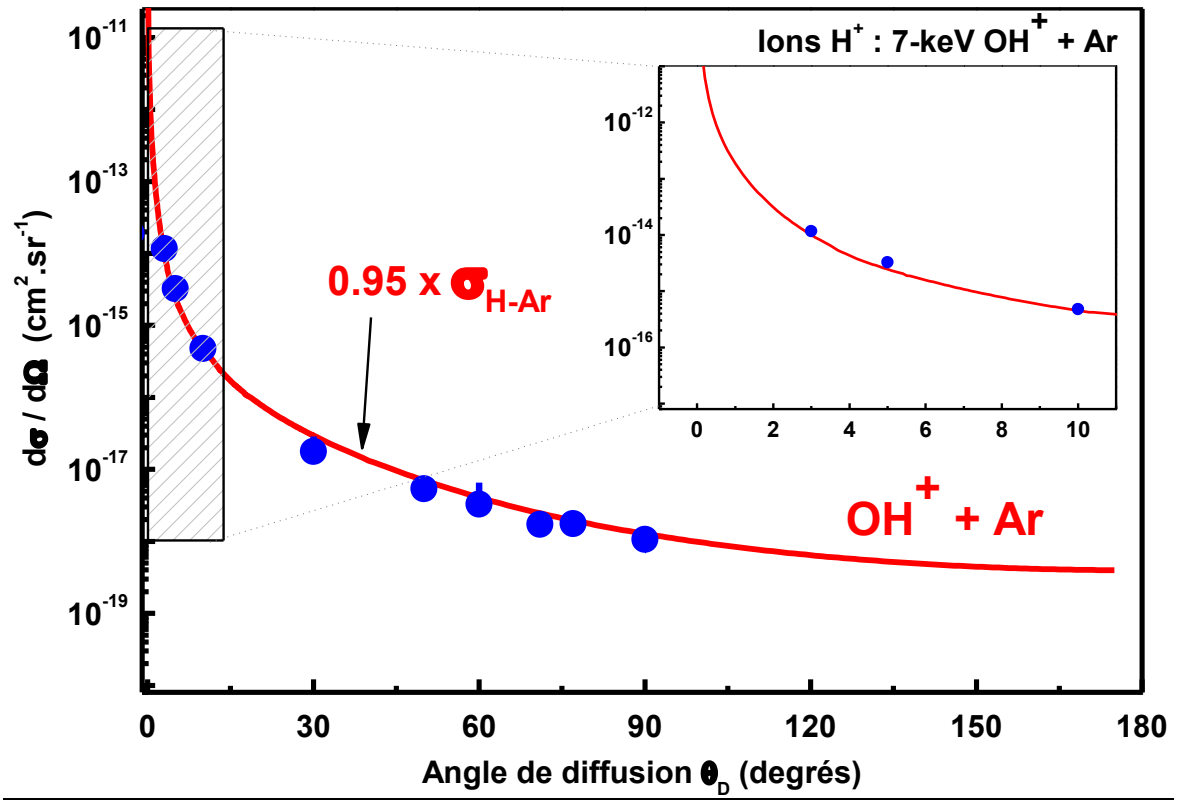

Figure 3.15 : *Section efficace simplement différentielle de diffusion du centre d'hydrogène sur le centre cible d'argon. Le facteur multiplicatif provient de l'ajustement de la courbe théorique aux valeurs expérimentales en bleu.*

En résumé, nous avons montré dans cette partie les mesures des sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide relatifs aux anions et aux cations provenant de la collision de l'ion moléculaire OH^+ et une cible atomique d'argon. Grâce au calcul classique de la cinématique de la collision parfaitement élastique entre un centre H et un centre Ar, les pics observés expérimentalement ont été identifiés comme étant tour à tour dus aux ions H^- et H^+. L'élargissement de ces pics est en partie expliqué par le fait que la collision n'est pas parfaitement à deux corps. Notre simulation illustre l'effet d'un troisième corps dans la collision. Nous avons également montré les frontières de l'approximation où la collision diverge du caractère purement élastique à deux corps. Enfin, on s'est appuyé sur la section efficace simplement différentielle calculée de la diffusion élastique d'un centre H sur un centre Ar pour montrer la non-dépendance en angle d'émission de la distribution des états de charge finale des fragments H émis, suggérant ainsi une distribution statistique de ces états de charge.

3.2 Collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV (412 eV/u.m.a.)

3.2.1 Introduction et motivation au regard de résultats antérieurs sur la collision OH^+ + acétone à 7 keV

Au début de cette thèse, Juhàsz et al. [97] venaient d'achever des mesures sur la formation des ions H^- lors des collisions OH^+ + acétone (CH_3-CO-CH_3) à une énergie de 7 keV. La ***Figure 3.16*** montre les spectres d'émission des particules chargées négativement mesurées par ces auteurs [97] aux angles de 30°, 45° et 60°. Outre la contribution due à l'émission électronique (courbe en noir), deux pics apparaissent.

L'identification de ces pics a été effectuée sur la base du calcul de la cinématique de collision élastique à deux corps. On identifie ainsi les ions H^-

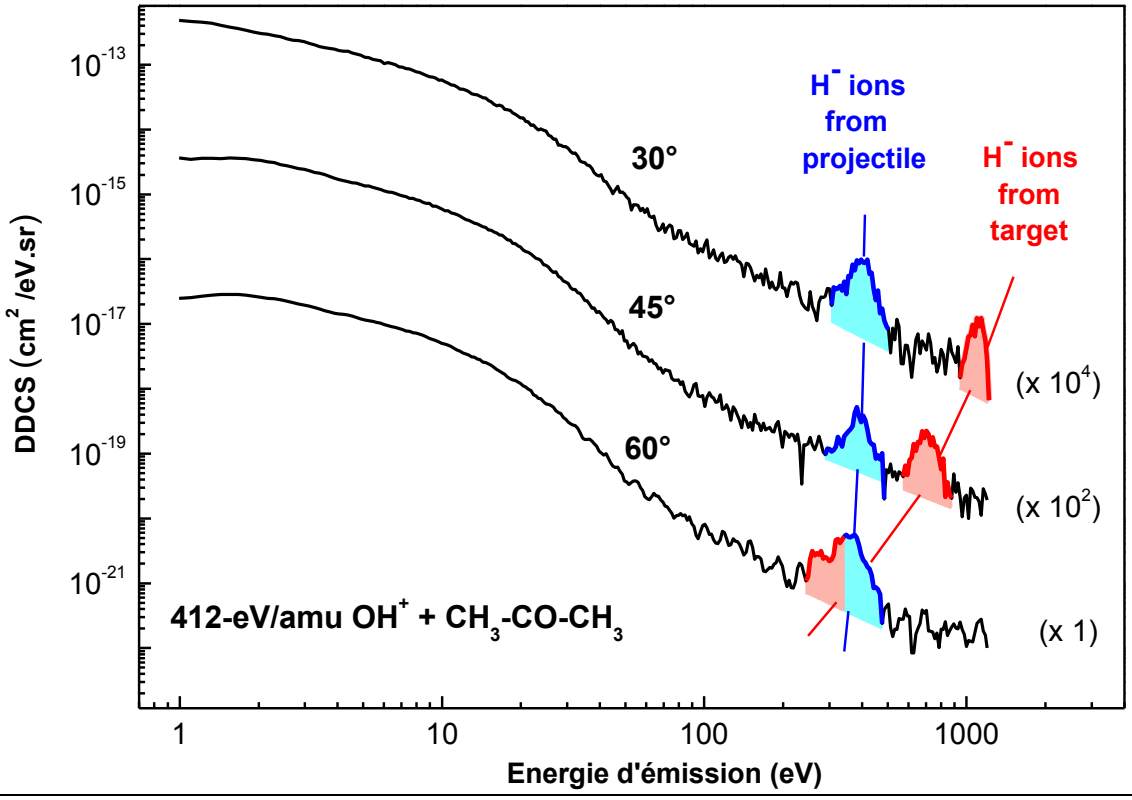

Figure 3.16: *Travail de Juhàsz et al.* [97]*:Les sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide d'émission de particules chargées négativement à différents angles de détection. Les pics correspondent à l'émission des ions H^- à partir du projectile (bleu) et à partir de la cible d'acétone (rouge). L'énergie initiale du projectile moléculaire OH^+ est de 7 keV. Les courbes en noir représentent les électrons émis lors de la collision et les facteurs multiplicatifs à droite ont été utilisés pour des raisons graphiques* [97].

provenant de la diffusion du centre H du projectile sur les centres C et O de la cible (pic en bleu sur la ***Figure 3.16***). La distinction entre les centres H diffusés sur un centre C et ceux diffusés sur un centre O est non envisageable à cause du fait que les rapportsde masses $\frac{m_C}{m_H}$ et $\frac{m_O}{m_H}$ sont très voisins et aussi à cause de la largeur importante des pics.

En plus des ions H^- issus du projectile, on observe les pics correspondant aux ions H^- provenant du recul d'un centre d'hydrogène de la cible d'acétone (en rouge sur la ***Figure 3.16***) après la collision avec le centre O (d'énergie cinétique $\sim 6588\ eV$) du projectile OH^+.

Juhàsz et al. [97] ont ensuite comparé le processus observé à celui d'une diffusion parfaitement élastique à deux corps, au niveau des sections efficaces simplement différentielles en angle solide (SDCS). Cette SDCS de diffusion est calculée à partir des énergies potentielles des molécules (H-O) et (H-C) en fonction de la distance interatomique. Ensuite la courbe théorique obtenue (dont le calcul est détaillé dans l'annexe B) est comparée avec les SDCS expérimentales de diffusion du centre H sur les centre O et C de la cible d'acétone (***Figure 3.17***).

La détermination de la courbe théorique de la section efficace de diffusion du centre H est un peu plus compliquée pour la cible d'acétone que pour la cible atomique d'argon : en tenant compte du fait que le centre atomique d'hydrogène peut diffuser soit sur le centre d'oxygène ou sur les 3 centres de carbone de la molécule d'acétone (C_3H_6O), Juhàsz et al. [97] ont présenté une moyenne pondérée des sections efficaces de diffusion pour prendre en compte les 2 constituants O et C (***Figure 3.17***). Avec cette méthode, ils ont trouvé qu'une proportion de 1 % des centres H diffusés sur les centres C et O quitte le complexe collisionnel avec une charge finale de -1.

En revenant aux ions H^- émis à partir de la cible d'acétone, Juhàsz et al. ont vérifié que ces ions proviennent des centres H de la cible d'acétone (CH_3-CO-CH_3) qui reculent sous l'impact du centre O du projectile OH^+ [97], en

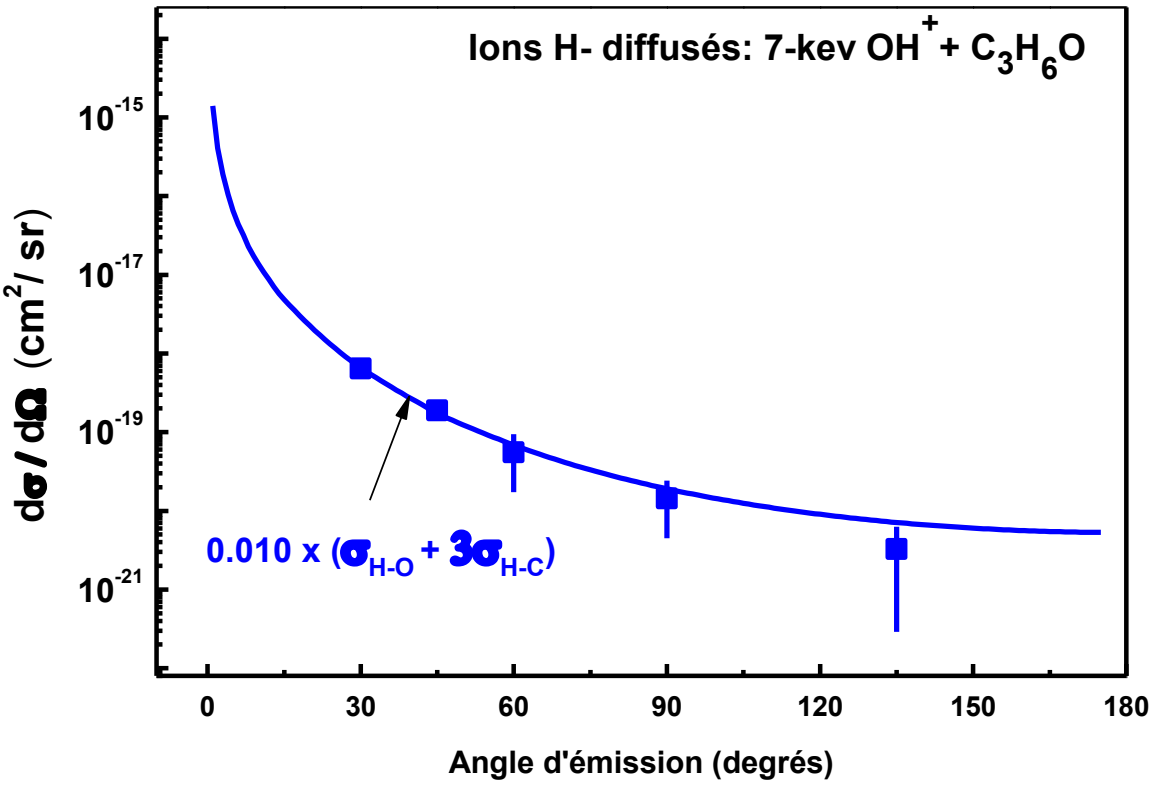

Figure 3.17 : *Travail de Juhàsz et al.* [97]*: comparaison entre la section efficace expérimentale et la section efficace calculée et pondérée, simplement différentielles en angle solide de diffusion du centre H (du projectile OH^+) à* 412 $eV/u.m.a.$ *sur le centre O et les 3 centres C de la molécule d'acétone.*

comparant leur énergie cinétique à l'énergie de recul E_r qu'auraient ces ions s'ils subissaient une collision élastique à deux corps (impact du centre O du projectile sur un centre H de la molécule cible). Ces énergies de recul peuvent être calculées à partir de l'expression suivante (cf. Annexe A) :

$$E_r = 4\frac{m_p m_c}{(m_p + m_c)^2} E_i cos^2\theta_r \tag{3.3}$$

où m_p et m_c sont respectivement les masses des centres atomiques du projectile et de la cible (O et H). θ_r est l'angle de recul du centre atomique cible et E_i l'énergie initiale du projectile avant la collision.

Notons que le centre H du projectile peut diffuser sur un centre H de la cible. Dans ce cas, les centres H diffusés et de recul ont, à un angle donné, une énergie nettement plus faible que celle à laquelle est centré le pic rouge de la ***Figure 3.16***. Ces centres H ne sont pas identifiés dans l'expérience de Juhàsz et al. [97].

En comparant les sections efficaces simplement différentielles en angle solide (SDCS) des ions H^- émis à partir de la cible avec la SDCS théorique de recul du centre H par impact d'un centre O (calculée à partir de l'énergie potentielle de la quasi-molécule (O-H) (***Figure 3.18***), Juhàsz et al. [97] ont trouvé qu'une proportion de 1,8 % des centres H reculant sous l'impact du centre O à $412\ eV/u.m.a.$ portent une charge finale de -1. Au contraire de la SDCS de diffusion qui décroit avec l'angle de diffusion, la SDCS de recul est croissante avec un angle de recul croissant.

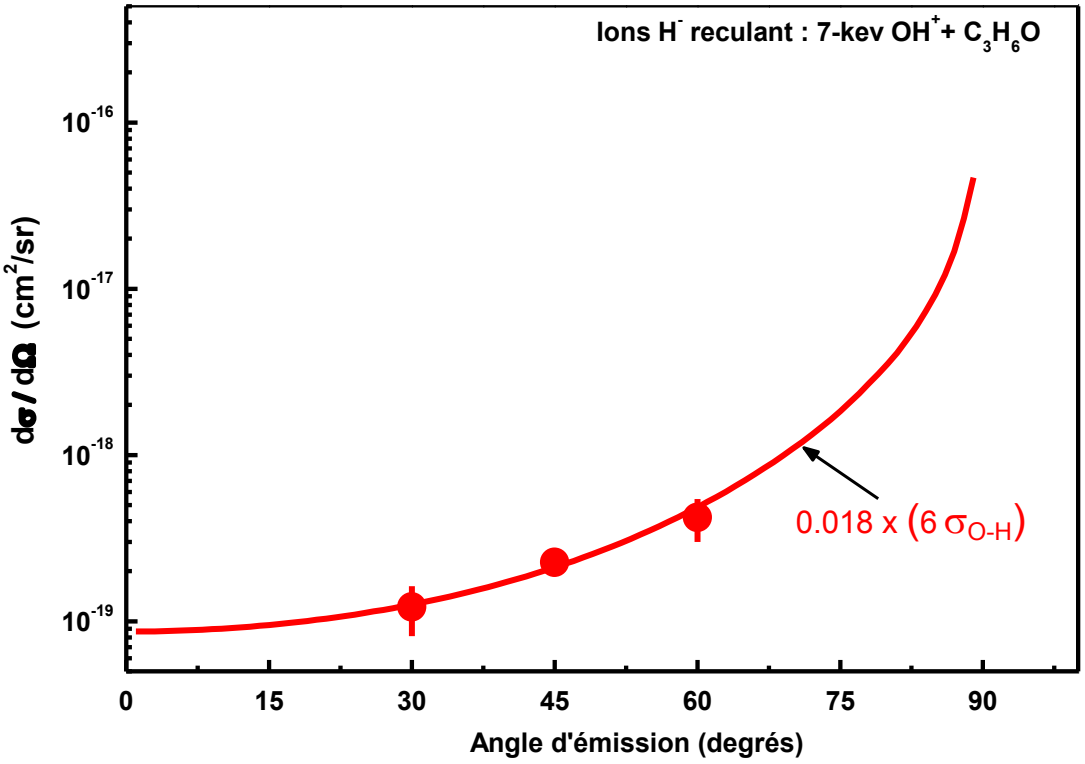

Figure 3.18 : *Travail de Juhàsz et al.* [97]*: comparaison entre la section efficace simplement différentielle en angle solide et la section efficace théorique (calculée à partir de l'énergie potentielle de la quasi-molécule transitoire (O-H)) de recul des 6 centres H (de la cible d'acétone) après l'impact du centre O à* $412\ eV/u.m.a.$ *1,8 % des centres H cibles reculent à partir de la cible d'acétone, avec une charge finale égale à* -1*, suite à des processus de collisions quasi-élastiques à deux corps.*

Les résultats de Juhàsz et al. [97] ont inspiré notre choix d'étudier la formation des ions négatifs à partir de la cible d'eau, une cible d'intérêt pour la radiobiologie et l'astrophysique. Le fait que ces auteurs ont montré que les ions H^- peuvent être formés par la diffusion d'un projectile moléculaire hydrogéné sur un centre atomique et par le recul d'un centre H d'une molécule cible après l'impact d'un

ion nous a motivé à montrer que le processus observé peut être généralisé pour la plupart des systèmes moléculaires hydrogénés.

Notons qu'avec l'acétone on est face à plusieurs difficultés expérimentales. Il est primordial que les joints d'étanchéité, les vannes et les pompes employés soient résistants à l'acétone. Par exemple, l'emploi d'un piège à azote placé avant la pompe primaire évite sa dégradation. En revanche, la molécule d'eau est moins réactive. Compte tenu de l'intérêt qu'elle comporte, la molécule d'eau nous semble être un très bon candidat comme molécule cible hydrogénée. En plus, la vapeur saturante de l'eau à température ambiante (environ $23{,}4\ mbar$ à $20°C$) est suffisante pour former un jet effusif sans avoir besoin de chauffer le ballon qui sert à l'injection de la cible.

En partant du même type de mesures et d'analyses que celles effectuées par Juhàsz et al. [97], nous présenterons dans la suite de ce chapitre les résultats correspondants à l'émission d'ions négatifs et positifs lors des collisions entre un projectile d'oxygène simplement chargé à $6{,}6\ keV$ ($412\ eV/u.m.a.$) et une cible moléculaire neutre d'eau, en phase gazeuse. En plus de ces mesures nous mettrons en évidence, par le biais de la spectrométrie de masse à temps de vol, l'émission d'ions négatifs de basse énergie ($3 - 25\ eV$). Toutes nos mesures sont effectuées en utilisant les filtres magnétiques qui servent à se débarrasser des électrons émis pour ne détecter que les anions émis et obtenir ainsi des spectres anioniques aussi purs que possible, dans un domaine énergétique aussi étendu que possible ($1 - 3000\ eV$).

3.2.2 Emission des anions H^- et O^- à partir de la cible H_2O

3.2.2.1 Sections efficaces doublement différentielles d'émission de H^- et O^- à partir de H_2O

Sur la base des motivations exposées dans le paragraphe précédent, nous avons mesuré les distributions en angle et en énergie des ions négatifs émis lors des collisions entre le projectile O^+ à $6{,}6\ keV$ ($412\ eV/u.m.a.$) et un jet effusif moléculaire d'eau. Dans cette étude, le domaine angulaire exploré s'étend de $40°$ à $140°$ (par rapport à la direction du projectile). Dans un premier temps, nous

présentons dans la ***Figure 3.19*** les spectres mesurés à des angles vers l'avant, compris entre $40°$ et $85°$. Les DDCS de cette figure sont multipliées par les facteurs indiqués à droite de chaque spectre, pour rendre l'affichage graphique plus clair. Ces spectres ont été mesurés en activant les filtres (magnétiques) réjecteurs d'électrons. Nous verrons dans la suite que, d'après les mesures complémentaires de temps de vol, la contribution des électrons à la partie basse énergie ($\lesssim 30\ eV$) de ces spectres n'excèdent généralement pas 30%.

On distingue sur les spectres des structures qui, en augmentant l'angle de détection, se décalent vers les plus petites énergies. Ce déplacement s'apparente à un effet cinématique. En effectuant les calculs de cinématique pour les différents scénarios possibles de collisions binaires et élastiques entre les centres atomiques présents dans le système, nous identifions le pic de plus petite énergie (en bleu sur la ***Figure 3.19***) comme étant la signature de l'émission d'ion H^- (les centres atomiques détectés ont une charge finale égale à -1.) suite au recul d'un centre H de la cible par collision directe (binaire) avec le projectile O^+. Le second pic à plus haute énergie (pic coloré en vert sur la ***Figure 3.19***) correspond quant à lui (toujours d'après le calcul cinématique) à l'émission d'ions O^- suite à la diffusion du centre O du projectile sur le centre O de la cible d'eau ou, vu l'égalité des masses des centres atomiques en interaction, au recul du centre O de la cible après l'impact de l'ion projectile O^+ à de très petits paramètres d'impact. A $40°$, le pic correspondant à l'ion O^- se trouve en dehors de la gamme d'énergie mesurable par notre système de détection ($3{,}5\ keV$) vu que l'énergie cinétique initiale du projectile est de $6{,}6\ keV$ et que le pic est attendu autour de $3{,}9\ keV$ (limitations par les tensions de claquage entre les grilles V et B du spectromètre).

A partir de $75°$, les pics finissent par « se noyer » dans le fond des spectres (***Figure 3.19***). Outre une contribution mineure ($\lesssim 30\%$) due aux électrons résiduels, ce fond provient de l'émission des anions H^- et O^- émis de façon prépondérante à basse énergie lors de collisions douces à grand paramètre d'impact ($> 1\ u.a.$). Ainsi, à partir de $\sim 80°$, la contribution due à l'émission anionique lors de collisions violentes et celle due à l'émission lors de collisions douces se recouvrent et peuvent être difficilement séparées dans les spectres.

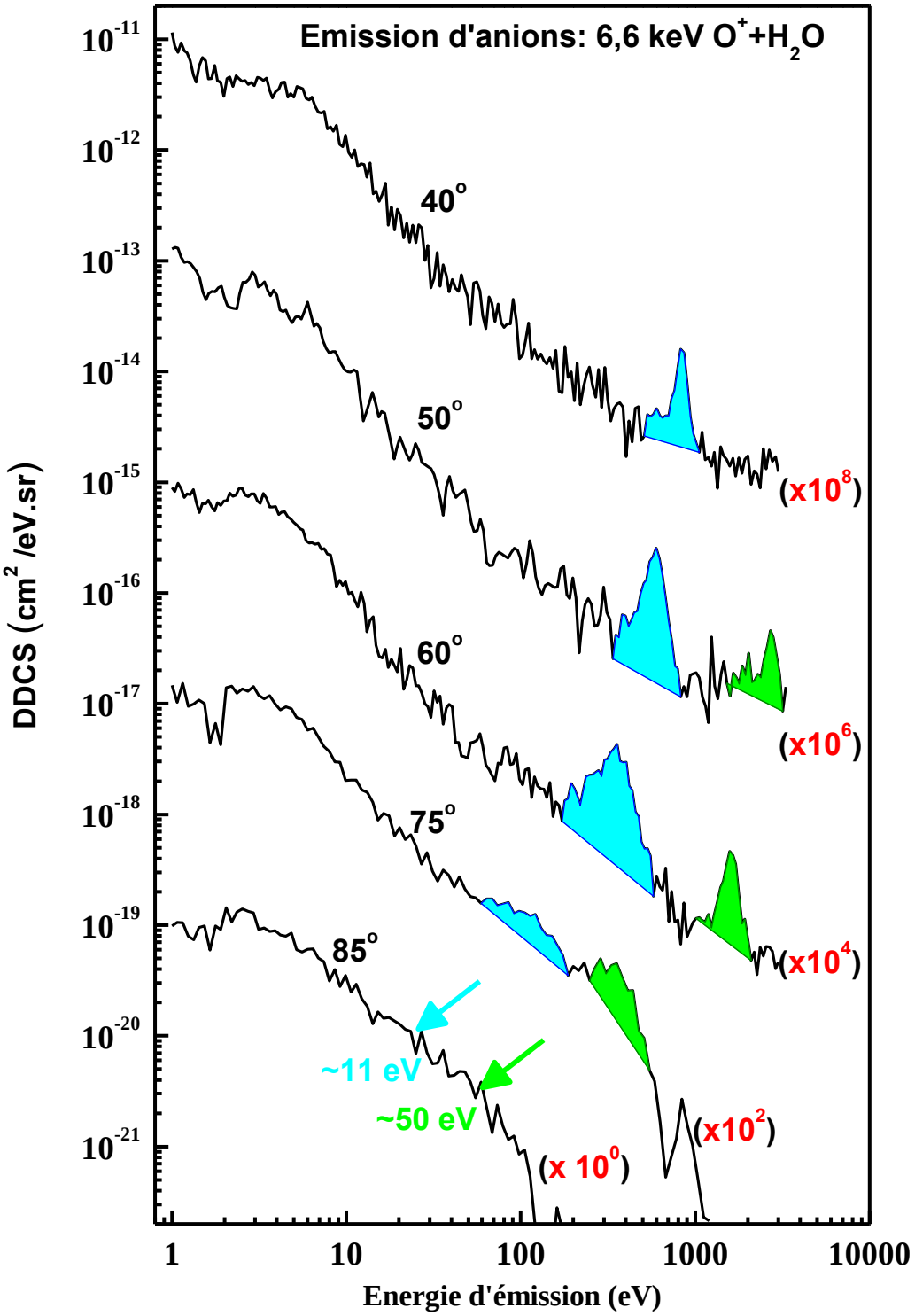

Figure 3.19 : *Sections efficaces doublement différentielles d'émission des anions en fonction de leur énergie d'émission pour le système (6,6-keV O^+ + H_2O), pour 5 différents angles de détection. Les pics correspondent au recul du centre H de la cible sous l'impact du centre O du projectile (en bleu) et au recul du centre O sous l'impact du centre O projectile ou à la diffusion de ce dernier sur le centre O de la cible (en vert). Les DDCS de cette figure sont multipliées par les facteurs indiqués à droite de chaque spectre pour rendre l'affichage graphique plus clair.*

A partir de 90°, aucun pic binaire n'est attendu car la masse de l'ion projectile est supérieure ou égale à celle des centres atomiques de la cible. En revanche, comme le montrent les spectres de la ***Figure 3.20***, des ions négatifs produits lors de collisions douces sont détectés aux angles arrière (≥ 90°). Les sections efficaces correspondantes sont maximales aux énergies d'émission de quelques eV et décroissent drastiquement avec l'énergie d'émission (***Figure 3.20***).

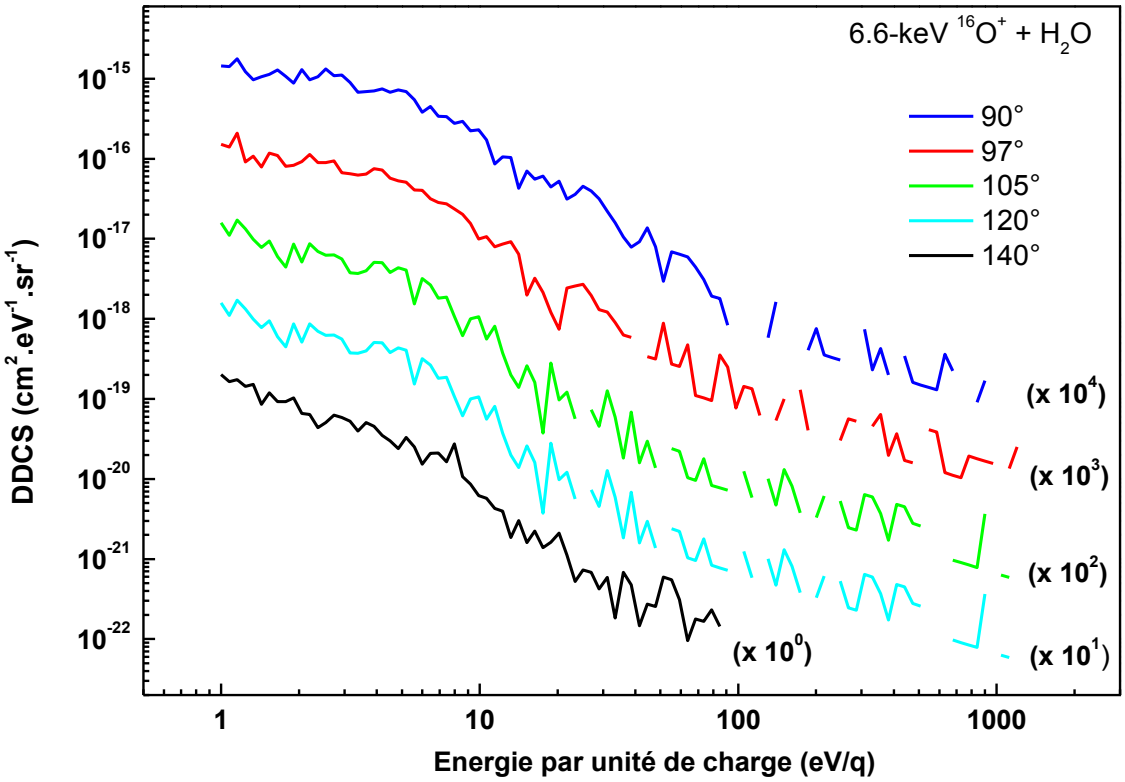

Figure 3.20 : *Sections efficaces doublement différentielles d'émission des anions en fonction de leur énergie d'émission pour le système (6,6-keV $O^+ + H_2O$), à 90° et à quatre autres angles de détection vers l'arrière. Aucun pic n'est observable pour ces angles. Les coupures sur les graphes en échelle logarithmique correspondent à un taux de comptage nul. Chaque spectre est multiplié par un facteur indiqué à droite pour clarifier l'affichage des spectres.*

Pour ce système de collision, comme pour celui de OH^+ + Ar, les pics n'ont pas la forme d'une gaussienne du fait que leur base présente un élargissement. Cet élargissement, comme nous l'avons précisé précédemment pour le système OH^+ + Ar, est en partie dû à l'intervention d'un 3ème corps, ou même d'un 4ème, qui engendre un transfert d'impulsion non prévu par le calcul relatif aux collisions à 2 corps. Notons que l'explosion coulombienne d'une espèce moléculaire en des

fragments chargés peut aussi induire un élargissement en énergie des pics, ainsi qu'un décalage par rapport à l'énergie prévue par le calcul de la cinématique d'une collision purement élastique à 2 corps.

Chacun des pics est ajusté par deux fonctions de Gauss pour tenir compte au mieux de leur forme. Nous montrons sur la ***Figure 3.21*** le résultat des ajustements des pics, ainsi que celui de la partie monotone avec une ligne de base polynômiale de la forme $a.E^n$ (où E est l'énergie par unité de charge et où a et n sont les paramètres d'ajustement), d'apparence linéaire dans une échelle log-log, pour cinq angles de détection différents. Pour chaque pic, la gaussienne la plus fine est représentée en bleu, tandis que la contribution la plus large est ajustée par la gaussienne représentée en vert. Les valeurs initiales des paramètres d'ajustements des centres de ces pics sont basées sur la cinématique de collision parfaitement élastique à 2 corps avec une marge de $\pm$ 10 % autour de la position théorique idéale. La difficulté (également l'incertitude) de cet ajustement augmente lorsque l'angle de détection se rapproche de 90° , c'est-à-dire lorsque les pics commencent à se recouvrir notablement avec la contribution due à l'émission anionique à basse énergie (***Figure 3.21***). La somme des ajustements des pics avec la ligne de base est représentée en rouge et est comparée aux DDCS expérimentales représentées en noir (***Figure 3.21***).

3.2.2.2 Collisions violentes : Emission des ions H^- et O^- à partir de H_2O

a) Energie cinétique moyenne des anions H^- et O^- émis à partir de H_2O lors de collisions violentes

Les positions en énergie des deux fonctions de Gauss, utilisées précédemment dans l'ajustement des pics (correspondant à l'émission d'anions par des processus binaires quasi-élastiques), sont comparées avec le calcul classique de la cinématique des collisions en utilisant les expressions (3.1) et (3.3) (***Figure 3.22***). Les centres des gaussiennes fines suivent la courbe théorique relative aux collisions élastiques à 2 corps (équation (3.3)), tandis que les gaussiennes larges sont décalées vers les plus petites énergies. Ce décalage est croissant lorsque l'angle de détection diminue (***Figure 3.22***). Cependant, les anions de recul à

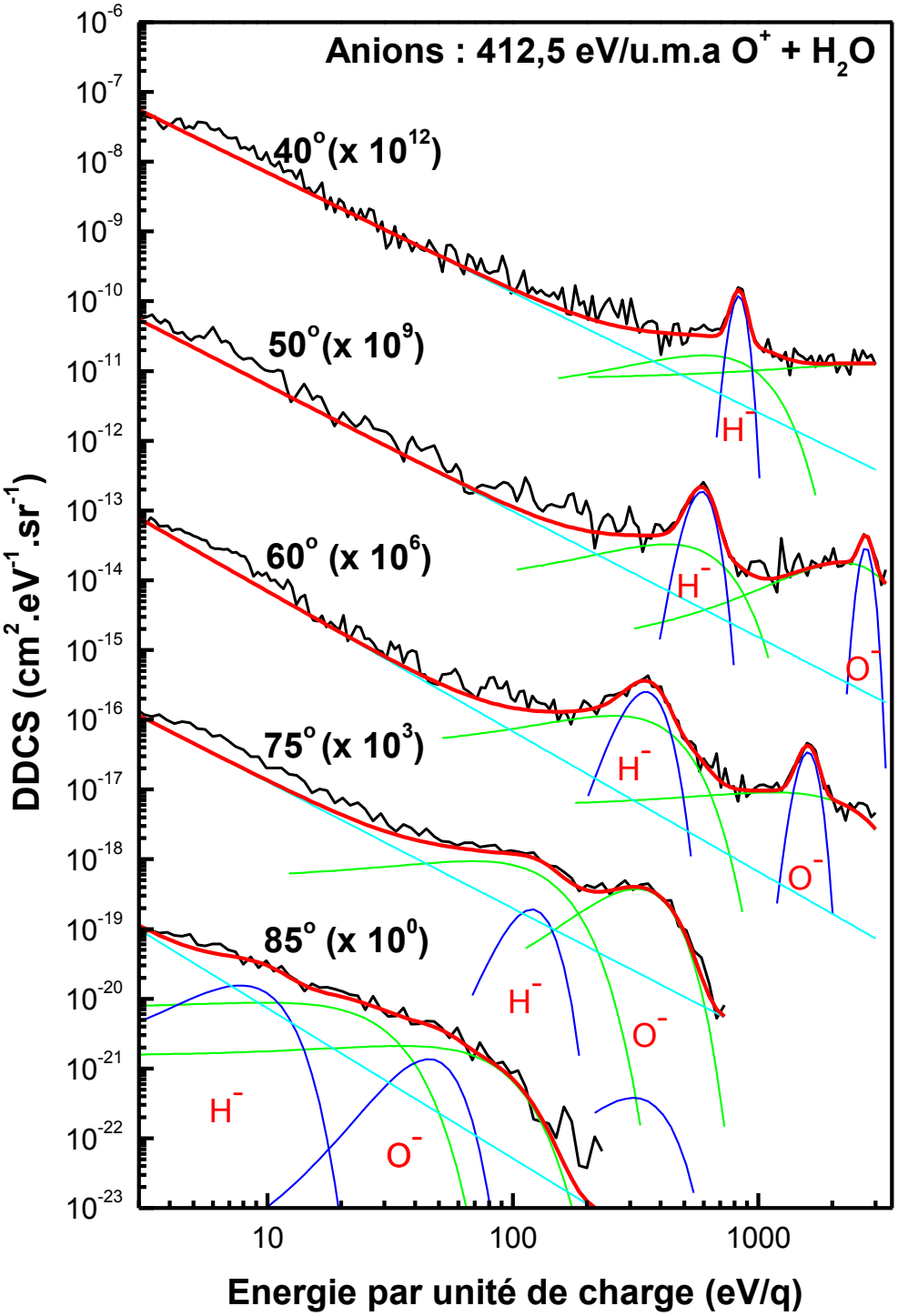

Figure 3.21 : *Sections efficaces doublement différentielles d'émission des anions en fonction de leur énergie d'émission pour le système (6,6-keV O^+ + H_2O), pour différents angles de détection. Les pics correspondent à la diffusion du centre H sur le centre atomique d'oxygène donnant lieu à la formation de l'ion H^- et au recul du centre O et/ou à la diffusion du centre O^+ donnant lieu à la formation de l'ion O^-. L'énergie initiale du projectile est de* $412{,}5\ eV/u.m.a$. *L'énergie de recul du H^- diminue fortement en fonction de l'angle de recul θ_r. Pour rendre l'affichage graphique plus clair, les spectres ont été multipliés par les facteurs indiqués entre parenthèses.*

l'origine des pics binaires et observés aux angles les plus petits sont produits lors de collision violentes à très petits paramètres d'impact ($b \lesssim 1\, u.a.$). Aussi, aux angles les plus petits, la composante large (pic large, en vert sur la ***Figure 3.21***) représente une contribution mineure au pic binaire. C'est notamment le cas entre 40° et 60° (***Figure 3.21***). Il faut donc relativiser l'importance de la déviation observée entre l'énergie moyenne relative à cette contribution et l'énergie prédite dans le cas de collisions binaires purement élastiques. En effet, aux angles compris entre 40° et 60°, l'ajustement des données expérimentales conduit à un pic large dont la position et l'amplitude sont sensibles au choix de la fonction de base (en bleu clair sur la ***Figure 3.21***) pour l'ajustement des spectres. Par conséquent, nous ne chercherons pas ici à sur-interpréter le décalage en énergie trouvé pour le pic large (***Figure 3.22***) car il ne peut être exclu qu'un mauvais choix (systématique) de la fonction d'ajustement de la partie continument décroissante des spectres soit à l'origine de ce décalage systématique. Le point le plus important à retenir est qu'à tous les angles la contribution majoritaire conduit à une énergie moyenne en très bon accord avec la prédiction dans le cadre de collisions élastiques à deux corps. En particulier, aux angles compris entre 40° et 60°, le pic fin est centré à l'énergie attendue. A 75° et 90°, les deux contributions, fine et large, apparaissent sensiblement à la même énergie. L'ensemble de ces résultats suggèrent que les pics observés (***Figure 3.21***) sont la signature de la formation des ions H^- et O^- lors des collisions violentes quasi- élastiques impliquant un transfert non négligeable d'impulsion entre le projectile et le centre atomique éjecté avec une charge négative.

b) Sections efficaces simplement différentielles (SDCS) en angle d'émission des anions H^- et O^- à partir de H2O lors de collisions violentes

La somme des aires des deux fonctions gaussiennes qui ont servi pour l'ajustement de chaque pic correspondant à l'ion H^- (dans les spectres des sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide) nous permet la détermination de la section efficace simplement différentielle (SDCS) en angle solide de recul de cet ion. La comparaison de ces valeurs expérimentales, en fonction de l'angle de recul, avec la courbe théorique de recul (par collision parfaitement élastique à 2 corps) du centre H après l'impact du

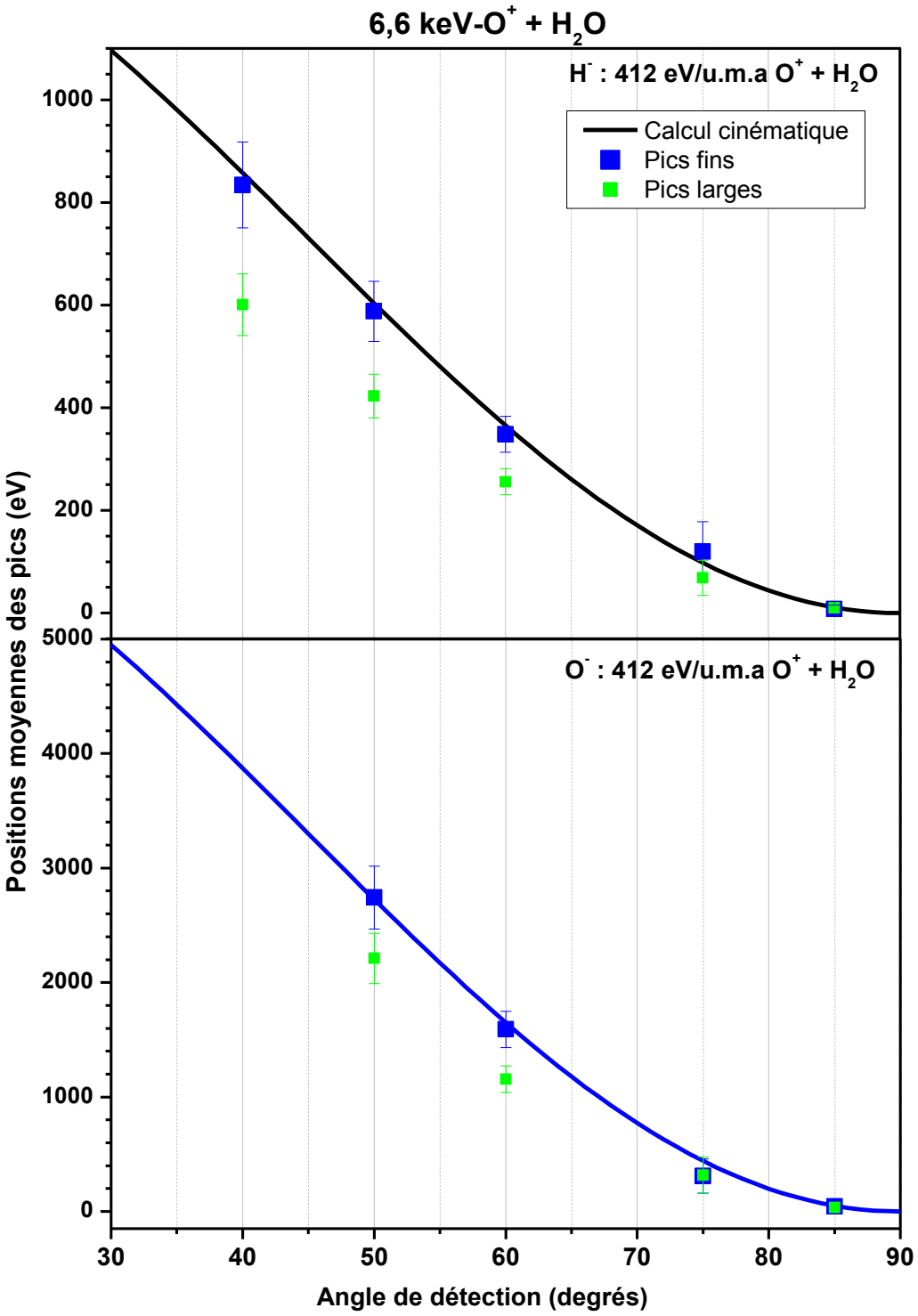

Figure 3.22 : *Energie d'émission des ions H^- et O^- détachés de la cible d'eau après impact de l'ion O^+ d'énergie cinétique initiale de 6,6 keV. L'ion O^- peut aussi provenir à partir de la diffusion du projectile O^+ sur le centre O de la cible. Les courbes théoriques représentent l'énergie attendue d'un centre d'oxygène et d'un centre d'hydrogène reculant élastiquement après l'impact du centre O (également l'énergie attendue d'un centre d'oxygène diffusant élastiquement sur un centre O cible). Les positions des contributions fine et large aux pics observés sont représentées respectivement en bleu et en vert.*

centre O, nous permet de vérifier les limites du caractère élastique et binaire responsable de la formation des anions. Une démarche analogue est également effectuée pour les anions O^-.

Sur la ***Figure 3.23***, la courbe théorique en bleu représente la section efficace simplement différentielle de recul du centre H après l'impact du centre O, calculée à partir de l'énergie potentielle $W(r)$ de la quasi-molécule diatomique transitoire (O-H) dans son état fondamental (Annexe B). Le calcul de l'énergie potentielle $W(r)$ en fonction de la distance interatomique (O-H) est effectué à l'aide du code MOLPRO [103] par nos collaborateurs hongrois et spécifiquement par Erika Bene de l'institut ATOMKI de Debrecen. Cette énergie potentielle est la même que celle précédemment utilisée pour le calcul de la SDCS de recul d'un centre H de la cible d'acétone après l'impact du centre O à 412 $eV/u.m.a.$ (***Figure 3.18***). La courbe théorique de la SDCS est multipliée par un facteur 2 pour tenir compte

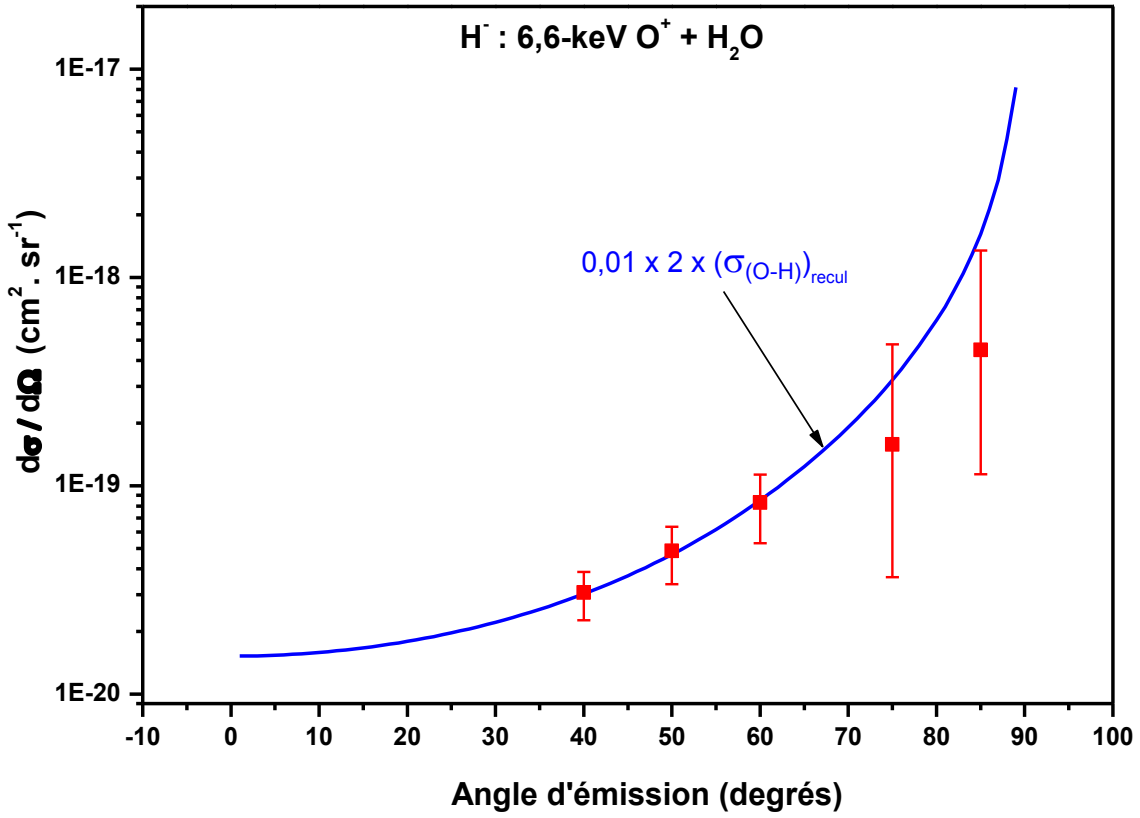

Figure 3.23 : *Section efficace simplement différentielle en angle solide de recul du centre H de la molécule d'eau après l'impact du centre O du projectile à* 412 $eV/u.m.a.$*, avec une charge finale égale à* -1*. La courbe en bleu représente la section efficace théorique de recul du centre H, calculée à partir de l'énergie potentielle de la quasi-molécule instantanée (O-H) en fonction de la distance interatomique entre les centres O projectile et H cible.*

de la présence de deux atomes d'hydrogène dans la cible d'eau, et par un facteur multiplicatif de 0,01 pour l'ajuster aux valeurs expérimentales. Ce dernier facteur nous permet d'estimer que la fraction des ions négatifs H^- parmi tous les centres H éjectés de la cible par des processus de type collisions binaires est de l'ordre de 1%.

On remarque sur la ***Figure 3.23*** que dans un domaine angulaire allant de 40° à 60° les valeurs expérimentales de la SDCS de formation des ions H^- suivent la même dépendance angulaire que celle prévue théoriquement. Ce résultat suggère que la fraction des anions parmi les centres H émis dans ce domaine angulaire lors de collisions binaires est indépendante de l'angle d'émission et que, de ce fait, elle est indépendante de l'impulsion transférée au centre H.

En revanche, les SDCS d'émission des ions H^- à des angles supérieurs à 70° sont inférieures à celles attendues (***Figure 3.23***), suggérant ainsi que la fraction de H^- est réduite à ces angles. Malgré de grandes barres d'incertitude (principalement liées à la procédure d'ajustement des pics par des gaussiennes, ***Figure 3.21***), il semble qu'aux angles supérieurs à 70° la fraction de H^- diminue d'autant que l'angle d'émission se rapproche de 90° (l'écart entre les SDCS expérimentale et théorique semble en effet croître avec l'angle d'émission). Or, lorsqu'ils sont éjectés lors de collisions binaires quasi-élastiques, les ions H^- issus de la cible ont une énergie cinétique d'autant plus faible qu'ils sont émis à des angles proches de 90° (***Figure 3.21***). C'est particulièrement le cas pour les ions H^- émis à quelques eV à 85° (***Figure 3.21***). Dans ces conditions, il est vraisemblable que des ions H^- émis à faible vitesse interagissent fortement avec un autre centre atomique également émis à faible vitesse (fragment lent tel que l'oxygène de l'eau), notamment sous l'effet de l'attraction coulombienne si cet autre centre est chargé positivement. Dans ce cas, certains ions H^- sont susceptibles de se neutraliser ou éventuellement de se combiner avec un autre fragment pour former une espèce moléculaire (OH par exemple). On pourrait ainsi comprendre pourquoi la fraction des ions négatifs parmi les centres H éjectés est réduite lorsque ceux-ci sont émis à des angles proches de 90°. Seule une détection en coïncidence des différents fragments émis ou une investigation théorique approfondie pourraient confirmer ou infirmer

cette possible interprétation. Dans le chapitre 4, une première tentative de simulation de l'émission des ions H^- à partir de la molécule d'eau sera entreprise sur la base d'un modèle simple, dans le but de tendre vers une meilleure compréhension des observations expérimentales.

Pour les ions O^-, la détermination de leur section efficace simplement différentielle de formation est plus complexe (***Figure 3.24***). Ceci est dû au fait que cet ion peut être formé à partir du recul de la cible comme il peut être émis par la diffusion du projectile. Ainsi la section efficace théorique doit être exprimée sous forme d'une combinaison linéaire des sections efficaces théoriques de recul et de diffusion. Ces sections efficaces simplement différentielles sont déterminées en utilisant l'énergie potentielle de la quasi-molécule instantanée $(O\text{-}O)^+$ (calculé par nos collaborateurs hongrois en utilisant le logiciel MOLPRO [103]) et la méthode décrite dans l'annexe B. L'ajustement de la section efficace résultante s'écrit sous forme d'une combinaison linéaire des deux contributions :

$$\sigma_{résultante} = \alpha.\sigma(\mathrm{O}-\mathrm{O})_{diffusion} + \beta.\sigma(\mathrm{O}-\mathrm{O})_{recul}$$

L'ajustement de la section efficace résultante aux valeurs expérimentales nous renseigne sur la fraction d'ions O^- émis à partir de la cible et sur celle émise à partir du projectile. On en déduit ainsi qu'environ 0,3% des centres atomiques d'oxygène projectiles qui diffusent quasi-élastiquement sur le centre O de la molécule d'eau, captent 2 électrons et émergent de la collision avec une charge finale égale à -1. La même fraction est obtenue pour les ions O^- provenant du recul du centre O de la cible.

Bien que l'oxygène soit plus électronégatif que l'hydrogène, la fraction d'ions O^- est plus faible que la fraction d'ions H^-. A première vue, ce résultat est surprenant. Cependant, on peut noter que les protons, contrairement aux atomes d'oxygène, évoluent dans un environnement riche en électrons, même dans le cas où les partenaires de la collision sont multiplement ionisés et/ou hautement excités.

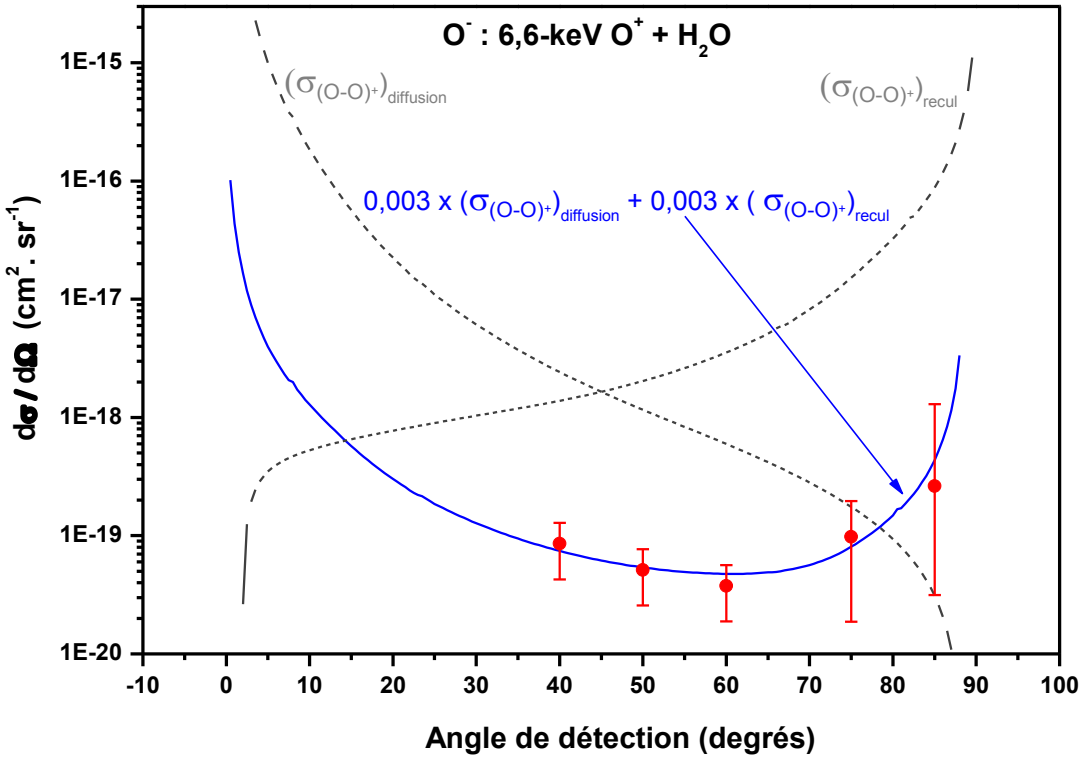

Figure 3.24 : *Section efficace simplement différentielle en angle solide de recul (respectivement de diffusion) du centre O de la molécule d'eau (respectivement du projectile) avec une charge finale égale à* -1 *après l'impact du centre O du projectile à* $412\ eV/u.m.a.$ *sur le centre O de la cible. La courbe en bleu représente la combinaison linéaire (de diffusion et de recul) ajustée aux valeurs expérimentales. Les sections efficaces théoriques sont calculées à partir de l'énergie potentielle de la quasi-molécule instantanée* $(O\text{-}O)^+$ *en fonction de la distance interatomique par le logiciel MOLPRO* [103].

3.2.2.3 Collisions douces : Emission des ions H^- et O^- à partir de H_2O

Pour identifier les différentes espèces chargées négativement et détectées dans ce travail, nous avons effectué des mesures complémentaires avec la technique de la spectrométrie de masse à temps de vol. Comme précisé dans le chapitre 2, ces mesures nécessitent le passage en mode faisceau pulsé et, par conséquent, des durées d'acquisition prolongées. Or, comme le taux de comptage des anions est d'environ deux ordres de grandeur plus faible que celui des cations, chaque mesure, pour un angle donné et une énergie donnée, requiert autour de 120 minutes en moyenne pour obtenir un comptage de quelques dizaines de coups/canal. En plus de l'identification des espèces chargées, les mesures de temps de vol nous permettent de vérifier l'efficacité des filtres magnétiques à empêcher les électrons d'atteindre le détecteur.

Nous avons effectué ces mesures à plusieurs énergies de détection (avec la tension fixée sur la plaque U de l'analyseur électrostatique) et, pour une énergie donnée, à plusieurs angles de détection. La somme de l'intégration numérique des différents pics des spectres de masse est normalisée aux sections efficaces doublement différentielles précédemment mesurées aux énergies et aux angles correspondants. Cette opération nous permet de déterminer les sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide de formation de chaque espèce d'anions. Une limite en énergie s'impose sur les spectres de temps de vol : aux énergies supérieures à $25\ eV$, le taux de comptage devient généralement trop faible. De plus, les temps de vol deviennent plus courts et les pics se resserrent. Leur séparation devient alors plus délicate.

Dans les ***Figure 3.25*** et ***Figure 3.26***, nous montrons les DDCS avec les contributions des ions H^- (en rouge) et O^- (en bleu). Dans la ***Figure 3.25***, nous présentons les résultats obtenus aux angles avants, tandis que la ***Figure 3.26*** rend compte des résultats obtenus aux angles arrières, supérieurs à 90°. La contribution des électrons est également indiquée (points en noir).

Bien que les filtres magnétiques arrêtent une large majorité des électrons ($> 99{,}9\%$), leur contribution relative aux présents spectres n'est pas nulle puisqu'elle est de l'ordre de 30%, sauf à l'angle d'observation de 40° et à l'énergie de détection de $3\ eV$ où elle demeure généralement majoritaire. La majorité des électrons transmis ont en effet une énergie comprise entre 0 et quelques eV. Les taux de comptage des spectres en énergies, ceux des spectres de masse, ainsi que les bruits de fond sont tous pris en compte dans le calcul des incertitudes.

Aux énergies supérieures à $3\ eV$, l'émission anionique constitue la principale contribution aux DDCS mesurées. L'émission des anions H^- et O^- à basse énergie donne lieu à des DDCS significativement supérieures à celles de formation des H^- et O^- lors de collisions binaires. Ceci est conforme aux attentes car les collisions à grand paramètre d'impact sont plus probables que celles à petit paramètre d'impact.

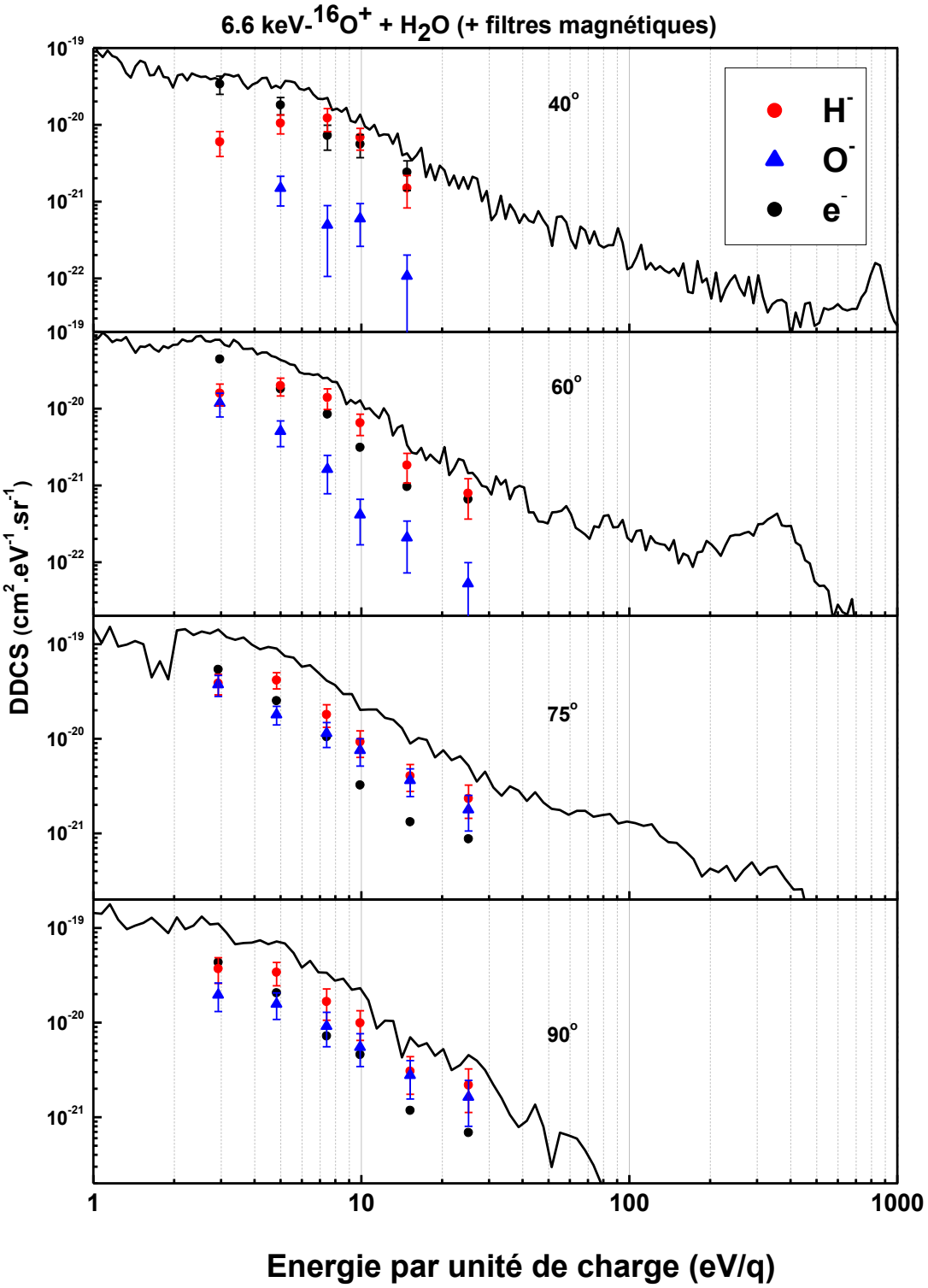

Figure 3.25 : *Sections efficaces doublement différentielles (DDCS) d'anions de basses énergies, pour les angles avant de détection (par rapport à la direction du faisceau) pour le système (6,6 keV-O^+ + H_2O). Les points en rouge et en bleu représentent respectivement les proportions d'ions H^- et O^- émis. Ces points sont obtenus par le biais de la spectrométrie de masse à temps de vol.*

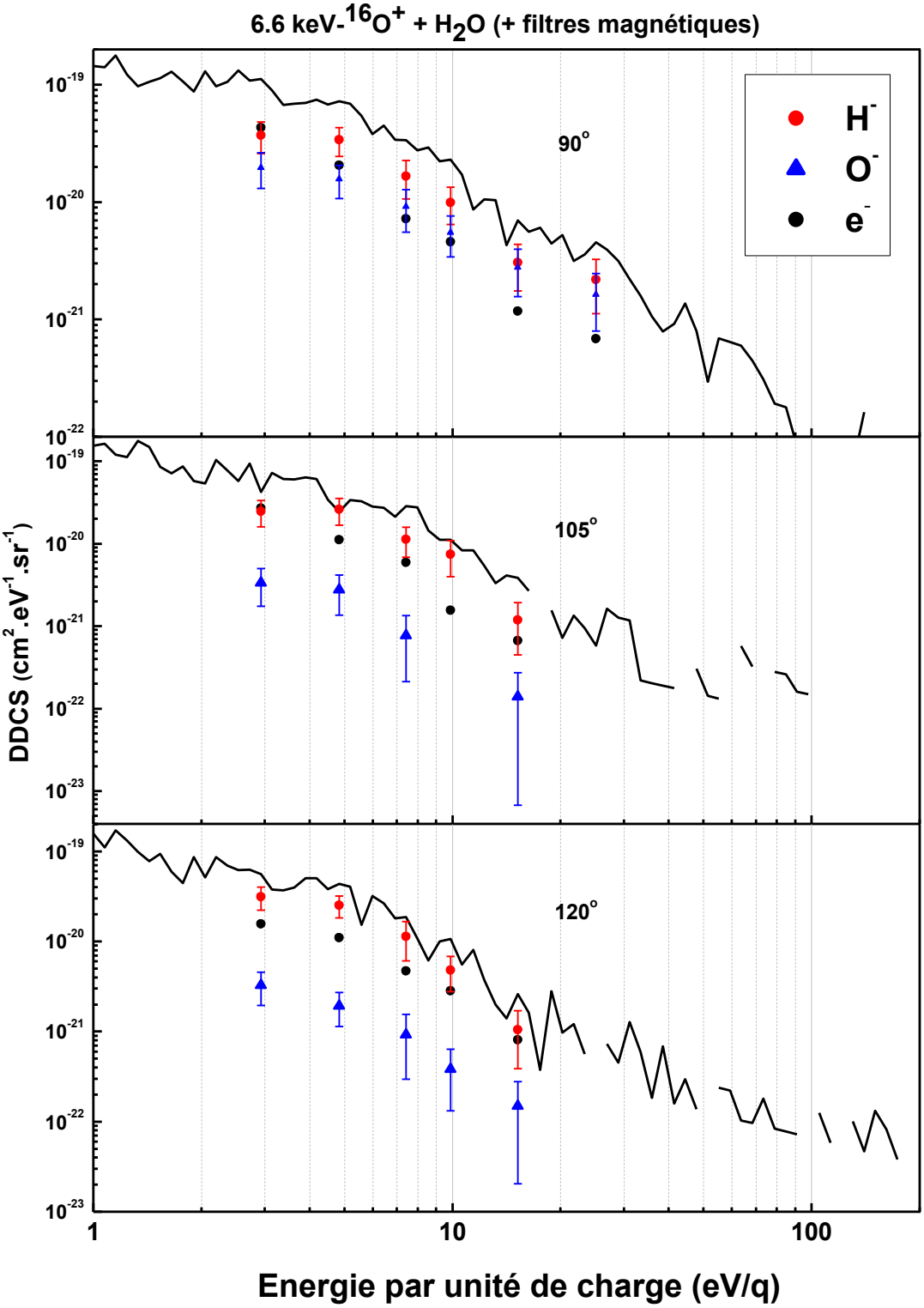

Figure 3.26 : *Sections efficaces doublement différentielles (DDCS) d'anions de basses énergies, pour les angles arrière de détection (par rapport à la direction du faisceau) pour le système (6,6 keV-O^+ + H_2O). Les points en rouge et en bleu représentent respectivement les proportions d'ions H^- et O^- émis. Ces points sont obtenus par le biais de la spectrométrie de masse à temps de vol.*

L'émission des ions H^- est non seulement énergétiquement, mais également angulairement très largement distribuée. Par exemple, à $5\ eV$, la DDCS d'émission de H^- ne varie que d'un facteur ~ 4 lorsque l'on effectue un balayage angulaire entre $40°$ et $120°$, tout en passant par un maximum au voisinage de $80°$. Au contraire, l'émission des ions O^- est concentrée dans un domaine angulaire étroit, essentiellement à des angles compris entre $\sim 75°$ et $\sim 95°$. En dehors de ce domaine angulaire, les DDCS d'émission de O^- sont largement réduites, d'au moins un facteur 10. Ces dépendances angulaires peuvent être comprises si on raisonne en termes de collisions quasi-élastiques (aussi bien à 2 qu'à 3 corps). En effet, la masse du projectile est très grande devant la masse des centres H, alors qu'elle est égale à celle du centre O de la cible. Par conséquent, les centres H sont susceptibles de reculer dans un large domaine angulaire alors que les centres O reculent de façon prépondérante à des angles voisins de $90°$ (cf. le formalisme de l'Annexe B en considérant différents rapports de masses entre le projectile et la cible).

3.2.3 Emission des cations H^+ et O^+ à partir de la cible H_2O

3.2.3.1 Sections efficaces doublement différentielles d'émission de H^+ et O^+ à partir de H_2O

Pour le même projectile O^+ à ($412\ eV/u.m.a.$) et la même cible d'eau, nous avons effectué, comme pour les anions, les mesures de la distribution en angle et en énergie des fragments positivement chargés émis lors de ces collisions Ces spectres sont normalisés en tenant compte des différents paramètres de collision et sont ainsi présentés en termes de sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide (DDCS), d'émission de cations (***Figure 3.27***).

La forme des spectres obtenus est différente que celle des ions négatifs et davantage de structures de pics y apparaissent (***Figure 3.27***). D'après le calcul de la cinématique des différents scénarios à deux corps pouvant avoir lieu entre les partenaires de la collision, il est possible d'identifier les cations détectés pour chaque pic (***Figure 3.27***). Ces pics qui sont aussi élargis sont ajustés par deux fonctions de Gauss dont la largeur à mi-hauteur de l'une est plus grande que

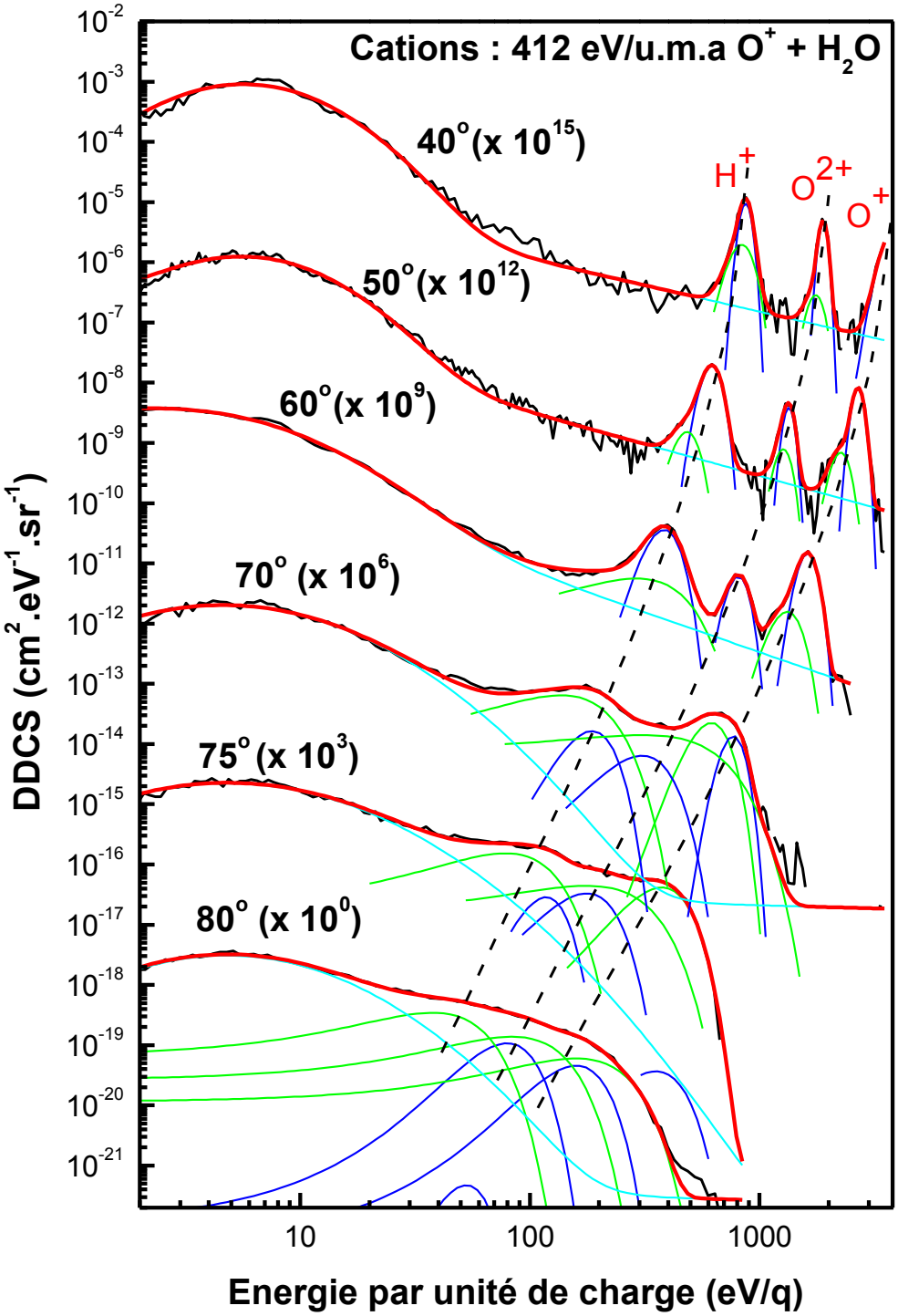

Figure 3.27 : *Sections efficaces doublement différentielles d'émission des cations en fonction de leurs énergies d'émission pour le système (6,6 keV-O^+ + H_2O), pour 4 différents angles de détection. Les pics correspondent à la diffusion du centre H sur le centre atomique d'oxygène donnant lieu à la formation de l'ion H^+ et au recul du centre O et/ou à la diffusion du centre O^+ donnant lieu à la formation des ions O^+ et O^{2+}. L'énergie initiale du projectile est de* $218{,}75\ eV/u.m.a$. *L'énergie de recul du H^+ diminue fortement en fonction de l'angle de recul* θ_r. *Les facteurs multiplicatifs à droite ont été ajoutés pour rendre l'affichage graphique plus clair. Dans les ajustements montrés, nous avons imposé pour les centres des gaussiennes une marge de* $10\ \%$ *par rapport au calcul de la cinématique de collisions élastiques à 2 corps.*

celle de l'autre. De manière analogue au cas des anions, nous interprétons l'élargissement des pics dus aux cations comme en étant la manifestation de l'interaction avec un 3ème et éventuellement un 4ème corps lors du processus de fragmentation, ainsi que le résultat de l'inélasticité de ce processus. Nous distinguons sur ces spectres dans l'ordre en énergie *par unité de charge* croissante (de gauche à droite) les cations H^+, O^{2+} et O^+. A un angle donné, les cation O^+ et O^{2+} observés dans les pics sont émis avec des énergies cinétiques sensiblement égales.

En augmentant l'angle de détection, tout en suivant les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, ces pics se décalent vers les plus petites énergies pour se retrouver « noyés » dans le fond des spectres à partir de $\sim 75^{\circ}$. En tenant compte de la forme différente du fond (comparée à celle des anions), nous avons procédé à un ajustement avec une fonction de la forme suivante (***Figure 3.27***) :

$$p.E^{w}.e^{A\,(Ln(E))^2} + d.(\frac{E}{100})$$

où E est l'énergie par unité de charge et où p, w, A et d sont les paramètres d'ajustement.

La forme de ce fond est directement liée à l'énergie cinétique libérée (KER) lors de l'explosion coulombienne de la molécule d'eau en différents fragments cationiques (H^+, O^+,OH^+ et O^{2+}), lors de collisions douces à grands paramètres d'impact [105]. Le fait que la distribution des cations lents ($\lesssim 50\ eV$) soit non résolue en énergie vient non seulement du fait que les collisions peuvent survenir dans un large domaine de paramètres d'impact, mais aussi du fait que le projectile simplement chargé O^+ est pourvoyeur d'électrons, ouvrant ainsi une large variété de voies d'excitation et de fragmentation de la molécule cible. Si le projectile avait été un noyau nu, des structures auraient été visibles dans la partie basse énergie ($\lesssim 50\ eV$) des spectres (voir [106] et références internes). Dans ce travail nous n'étudierons pas ces processus de collisions douces dans le cas des cations. Nous nous focaliserons plutôt sur les collisions violentes à petits paramètres d'impact.

3.2.3.2 Collisions violentes : Emission de H^+ et O^+ à partir de H_2O

a) Energie cinétique moyenne des cations H^+ et O^+ émis à partir de H_2O lors de collisions violentes

Les positions en énergie des fonctions de Gauss utilisées dans l'ajustement des pics de la ***Figure 3.27*** sont reportées sur la ***Figure 3.28*** et comparées au calcul classique de la cinématique de collisions parfaitement élastiques à deux corps.

A tous les angles, la contribution majoritaire conduit à une énergie moyenne en très bon accord avec la prédiction dans le cadre de collisions élastiques à deux corps. Ainsi, l'ensemble de ces résultats suggèrent que les pics observés (***Figure 3.27***) sont la signature de la formation des ions H^+ et O^+ lors des collisions violentes quasi-élastiques impliquant un transfert important d'impulsion entre le projectile et le centre atomique éjecté avec une charge positive.

La position en énergie du pic relatif aux cations doublement chargés de l'oxygène O^{2+} présente également un accord global avec la courbe théorique pour les collisions élastiques à deux corps (***Figure 3.29***). Ceci illustre le fait que des collisions violentes quasi-élastiques entre un ion O^+ et le centre O de la molécule d'eau peuvent conduire à la formation d'ions doublement chargés.

b) Sections efficaces simplement différentielles en angle d'émission des cations H^+ et O^+ à partir de H_2O lors de collisions violentes

Nous comparons sur la ***Figure 3.30*** la section efficace simplement différentielle théorique de recul du centre H après la collision élastique avec un centre O à $412\ eV/u.m.a.$ avec la somme des contributions fines et larges des gaussiennes utilisées dans l'ajustement des pics binaires. En ajustant la courbe théorique aux valeurs expérimentales, nous trouvons qu'environ 60 % des centres H subissant des collisions binaires avec le projectile sont émis avec une charge positive. Comme la fraction des ions négatifs H^- émis dans ce type de collisions est de l'ordre de 1%, nous pouvons en déduire que les centre atomiques d'hydrogène reculant de la cible sans capturer aucun électron sont environ 60 fois plus abondants que les centres émis avec 2 électrons stabilisés.

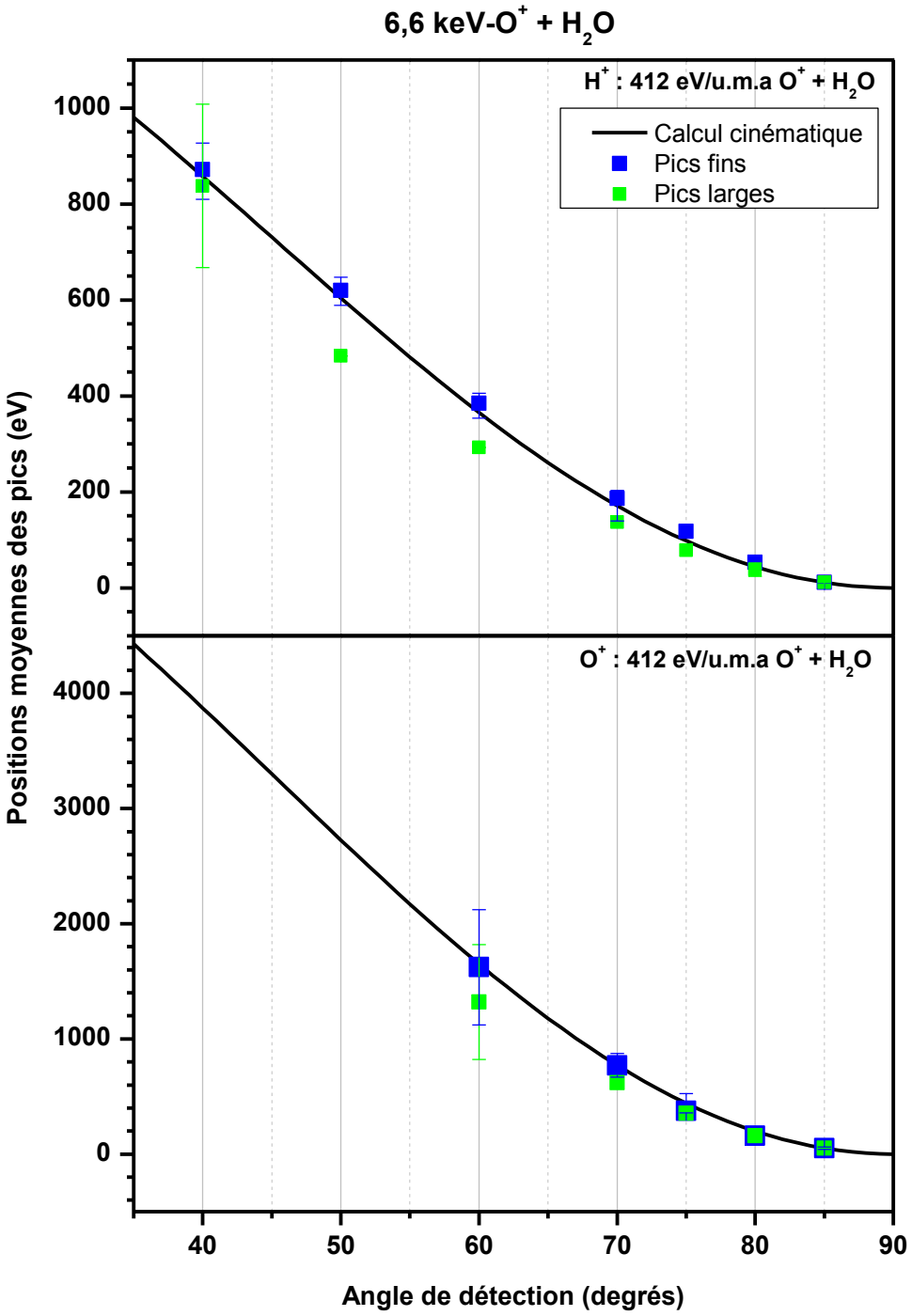

Figure 3.28 : *Energie d'émission des ions H^+ et O^+ détachés de la cible d'eau reculant sous l'impact de l'ion O^+ d'énergie cinétique initiale de 6,6 keV. L'ion O^+ peut aussi provenir à partir de la diffusion du projectile O^+ sur le centre O de la cible. Les courbes théoriques représentent, d'après les calculs de la cinématique, l'énergie attendue d'un centre d'oxygène et d'un centre d'hydrogène reculant élastiquement après l'impact du centre O (également l'énergie attendue d'un centre d'oxygène diffusant élastiquement sur un centre O cible). Les positions des contributions des deux pics, large et fin, sont représentées respectivement en vert et en bleu.*

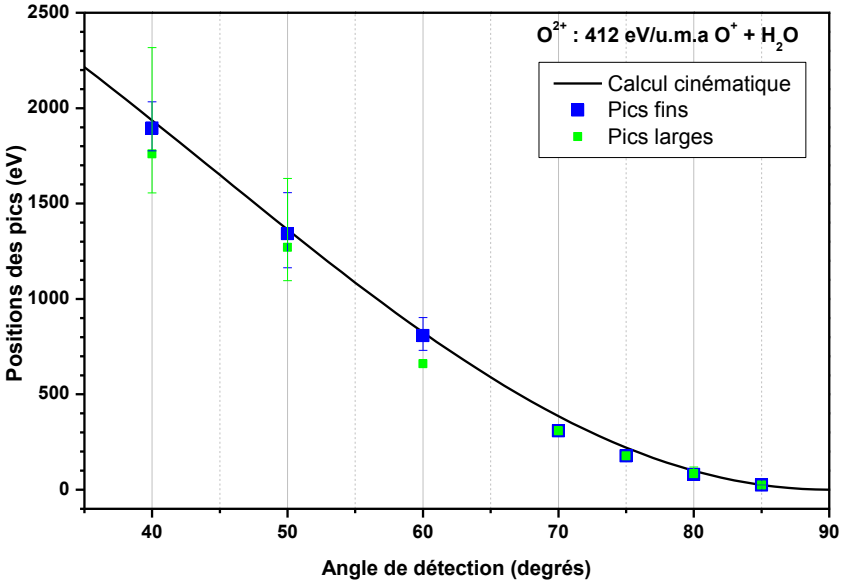

Figure 3.29 : *Energie d'émission des ions O^{2+} détachés de la cible d'eau reculant sous l'impact de l'ion O^+ d'énergie cinétique initiale de 6,6 keV. L'ion O^{2+} peut aussi provenir à partir de la diffusion du projectile O^+ sur le centre O de la cible Les courbes théoriques représentent, d'après les calculs de la cinématique, l'énergie attendue d'un centre d'oxygène reculant élastiquement après l'impact du centre O (également l'énergie attendue d'un centre d'oxygène diffusant élastiquement sur un centre O cible). Les positions des contributions des deux pics, large et fin, sont représentées respectivement en vert et en bleu.*

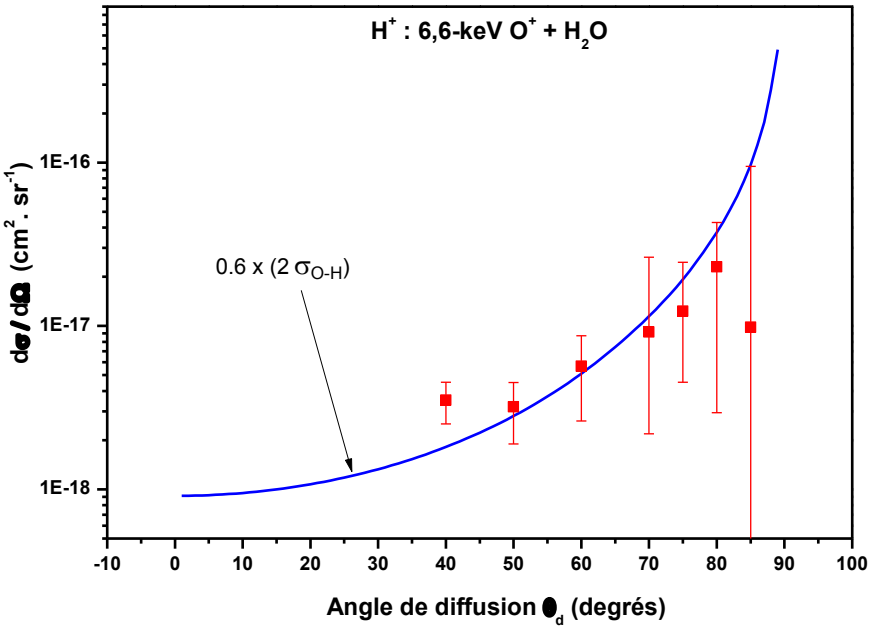

Figure 3.30 : *Section efficace simplement différentielle en angle solide de recul du centre H de la molécule d'eau après l'impact du centre O du projectile à 412 eV/u.m.a., avec une charge finale égale à +1. La courbe en bleu représente la section efficace théorique de recul du centre H, calculée à partir de l'énergie potentielle de la quasi-molécule instantanée (O-H) en fonction de la distance interatomique. Les points en rouge représentent la somme des contributions fines et larges des pics.*

Le même type de démarche est effectué pour les cations O^+ (***Figure 3.31***). La comparaison théorie/expérience suggère une fraction d'environ 85 % des cations O^+ parmi les centres O émis. Cette fraction est du même ordre de grandeur que la fraction de cations parmi les centres H éjectés par collision directe avec le projectile (~60 %).

L'accord globalement satisfaisant entre les sections efficaces calculées et expérimentales indique que la fraction de cations parmi les centres O et H émis lors de collisions violentes ne dépend pratiquement pas de l'angle d'émission et donc pratiquement pas de l'impulsion transférée par le projectile. Ce résultat est similaire avec celui obtenu dans le cas des anions. A défaut de pouvoir en apporter une preuve, ce résultat est cohérent avec l'interprétation d'un

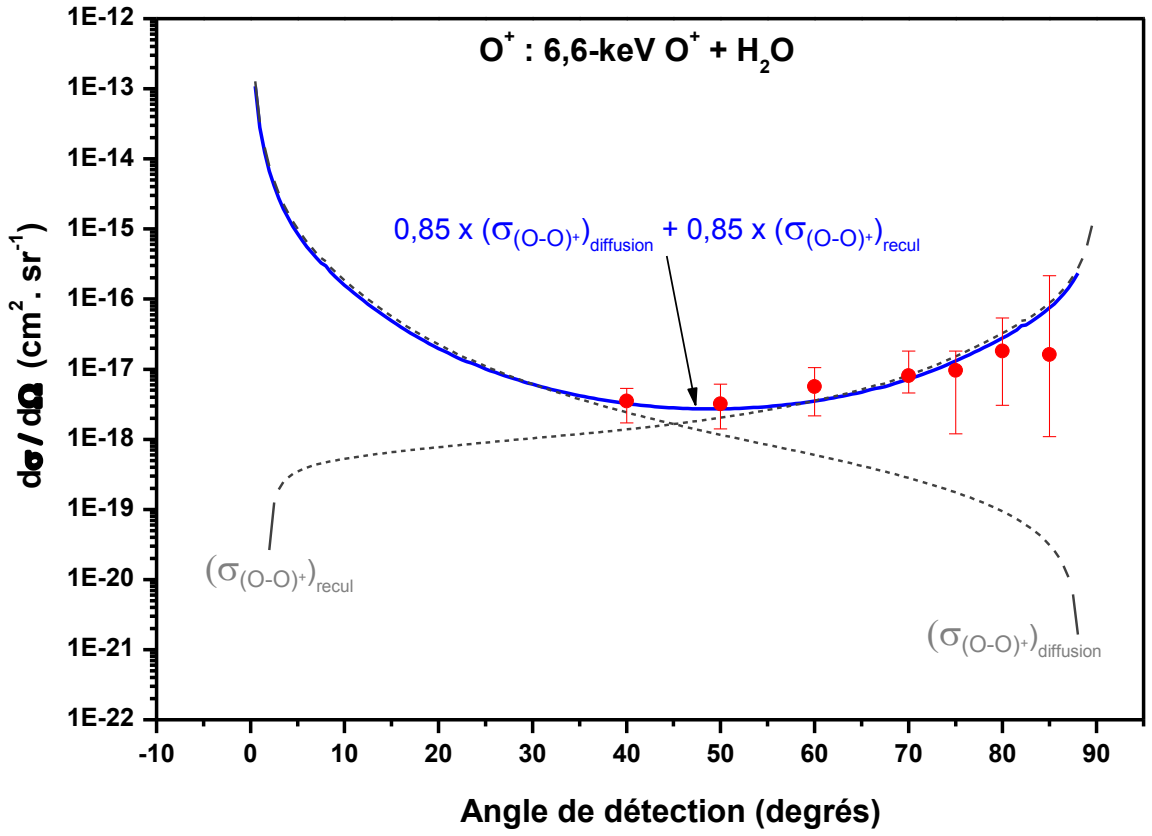

Figure 3.31 : *Section efficace simplement différentielle en angle solide de recul (respectivement de diffusion) du centre O de la molécule d'eau (respectivement du projectile) avec une charge finale égale à +1 après l'impact du centre O du projectile à 412 eV/u.m.a. sur le centre O de la cible. La courbe en bleu représente la combinaison linéaire (de diffusion et de recul) ajustée aux valeurs expérimentales. Les sections efficaces théoriques sont calculées à partir de l'énergie potentielle de la quasi-molécule instantanée (O-O) en fonction de la distance interatomique par le logiciel MOLPRO* [103].

peuplement statistique des divers états de charge finale des centres H et O éjectés lors de collisions violentes.

3.3 Interprétations et conclusions

3.3.1 Interprétation de l'émission des ions H^- et O^- à partir de H_2O lors des collisions violentes

Dans ce chapitre, nous avons montré que les ions H^- et O^- peuvent être formés, à partir du recul des centres atomique de la molécule d'eau en phase gazeuse, par des collisions violentes à deux corps et quasi-élastiques. Dans ce type de collisions à faible distance ($b \lesssim 1\, u.a.$), le projectile interagit de façon privilégiée avec l'un des centres atomiques de la cible, en lui communiquant une impulsion significative. Le fait que ces collisions ne sont pas parfaitement élastiques et qu'elles ne se réduisent pas tout à fait à un problème à deux corps, entraine un élargissement des pics et éventuellement un décalage en énergie d'émission. Les cations H^+ et O^+ peuvent être également formés lors de collisions binaires avec le projectile. Même s'ils n'ont pas été détectés dans cette expérience, on s'attend à ce que des atomes neutres (H et O) soient émis dans des conditions similaires.

L'accord globalement satisfaisant entre l'énergie d'émission de ces anions et la cinématique de collision parfaitement élastique nous a motivé à comparer les sections efficaces expérimentales et théoriques (de diffusion et de recul élastiques). Ceci nous a permis d'évaluer à $1\,\%$ la fraction des centres atomiques H qui subissent une collision violente et qui quittent leur molécule d'origine en capturant deux électrons pour finir avec une charge finale négative.

Bien que ~ 60 fois plus faible que la fraction de cations H^+, cette fraction d'anions H^- n'est pas nulle. En intégrant en énergie et en angle d'émission les DDCS mesurées, nous trouvons une section efficace totale d'environ $5 \times 10^{-19}\, cm^2$ pour la formation des ions H^- par des processus de collisions violentes.

Au premier abord, il est étonnant qu'un système aussi peu lié et aussi fragile que l'ion H^- puisse être formé lors de processus si violent que l'ion H^- est émis avec

une énergie cinétique de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'eV. Toutefois, dans ces conditions, la formation d'ions H^- est susceptible de survenir après que les partenaires de la collision soient fortement excités dans la voie d'entrée de la collision, de sorte que le proton actif ne soit pratiquement plus écranté et interagisse alors directement avec le noyau de l'autre partenaire de la collision. Lorsque la distance minimale d'approche est faible ($\lesssim 1\, u.a.$), le proton est fortement repoussé par le noyau projectile et acquière une grande énergie cinétique. Avant de quitter le complexe collisionnel, ce proton traverse alors un « réservoir » d'électrons, à partir duquel il peut capturer 0, 1, ou éventuellement 2 électrons. Dans ce cas, la distribution des états de charge finale des centres H émis n'a pas la « mémoire » de la collision survenue à courte distance entre les noyaux et ne dépend alors pas de l'impulsion transmise au proton. Il semble que ce processus est général et que les ions H^-, tout comme d'autres anions (O^- par exemple) peuvent émerger des collisions atomiques et moléculaires à des énergies de l'ordre du keV, proches des vitesses des vents solaires [97].

3.3.2 Interprétation de l'émission des ions H^- et O^- à partir de H_2O lors des collisions douces

Par le biais de la spectrométrie de masse à temps de vol, nous avons montré que le fond dans les spectres de particules négatives mesurés, lors des collisions entre l'ion O^+ et une cible d'eau à 6,6 keV, est constituée d'ions négatifs émis à basses énergies cinétiques. Comme la ***Figure 3.32*** le montre, ces ions sont majoritairement émis avec des énergies comprises entre 3 et 5 eV et des angles de recul autour de 60° à 120^0. Ces anions sont formés lors de collisions douces, au cours desquelles le centre H subit une collision à grande distance ($\gtrsim 1\, u.a.$) avec le projectile. La normalisation des spectres de masse aux sections efficaces doublement différentielles en énergie et en angle solide nous a permis de déterminer les sections efficaces doublement différentielles en angle solide et en énergie d'émission de ces anions. Après intégration en énergie et en angle solide, nous trouvons une section efficace totale de formation des ions H^- pour ce

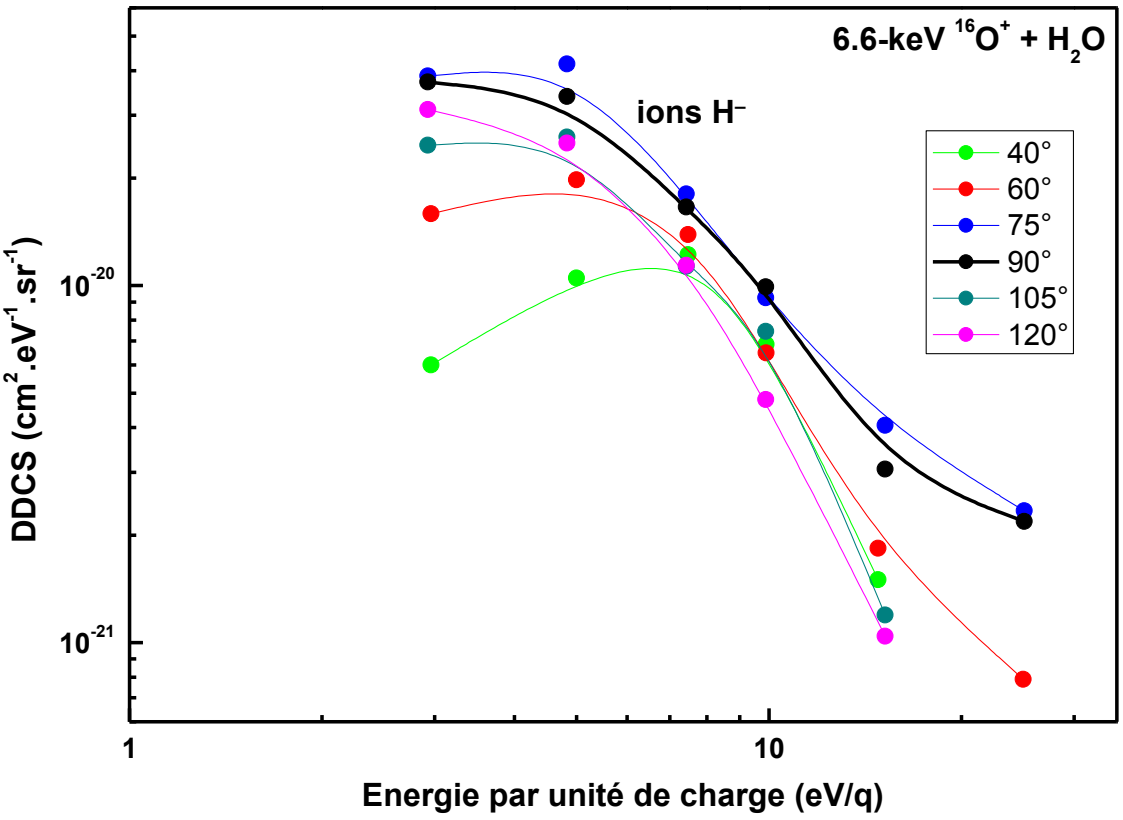

Figure 3.32 : *Sections efficaces doublement différentielles de formation de l'ion H^- par des processus de collisions douces prenant lieu à grands paramètres d'impact pour le système (6,6 keV-O^+ + H_2O). Ces ions sont majoritairement émis autour entre 3 et 5 eV pour ce système, avec des grands d'angles recul.*

système de collision, par des processus de collision douces à grands paramètres d'impact, d'environ $3 \times 10^{-18}\ cm^2$. Cette section efficace est environ 6 fois plus élevée que la section efficace de formation de ces anions lors de collisions violentes.

Les processus physiques derrière la formation de ces ions négatifs sont multiples. Ils peuvent provenir de [34, 50]:

- La dissociation de la molécule induite par polarisation suivie d'un réarrangement électronique d'une façon adiabatique.
- L'excitation de la molécule cible vers un état répulsif dissociatif.
- La capture électronique vers un état répulsif de la molécule qui engendre sa fragmentation.

- La capture électronique brusque vers un état attractif qui peut induire une excitation vibrationnelle vers le continuum.

Nous rappelons qu'aux vitesses inférieures à l'unité atomique, le processus de la capture électronique est le processus prépondérant.

4 Modélisation de la formation des anions lors des collisions atomiques et moléculaires lentes

4.1 Introduction au modèle

Le but de la présente modélisation est de décrire la dynamique de la fragmentation moléculaire conduisant à l'émission de fragments ioniques aussi bien lents que rapides. L'objectif est aussi la prise en compte de l'état de charge finale de chaque fragment moléculaire dans le calcul de la dynamique de la fragmentation, que cet état de charge soit positif ou qu'il soit négatif. La situation complexe où coexistent un (des) fragment(s) chargé(s) positivement et un fragment chargé négativement est ainsi abordée par cette modélisation. Ceci constitue la spécificité du présent modèle. Les distributions énergétiques et angulaires des fragments émis sont calculées afin de les comparer avec les résultats expérimentaux et mieux comprendre les processus conduisant à la formation des anions et des cations.

Il s'agit d'étudier la fragmentation moléculaire après l'impact d'un cation à des vitesses de quelques dixièmes d'unité atomique. Dans de telles collisions, l'émission de fragments lents peut être due à l'explosion coulombienne de la molécule cible après son ionisation et/ou son excitation. Dans ce processus, les centres atomiques chargés positivement, se repoussent les uns les autres. En plus des fragments lents chargés positivement, des fragments lents chargés négativement sont observés. Une simple explosion coulombienne ne peut expliquer à elle seule l'émission de tous les anions détectés dans ce travail. Des anions rapides peuvent être émis à des vitesses du même ordre de grandeur que la vitesse du projectile.

La cinématique des fragments, aussi bien lents que rapides, est essentiellement régie par les forces de répulsion noyau-noyau intenses qui apparaissent à un stade précoce de la collision. Par exemple, pour qu'un fragment soit émis à une vitesse élevée, le noyau du fragment éjecté doit subir une collision proche avec un autre noyau, le plus souvent avec le noyau du projectile. Dans ce cas, le noyau du

projectile pénètre profondément le nuage électronique de la cible. Lors d'un tel événement, les nuages électroniques du projectile et de la cible se recouvrent et fusionnent. (Il est intéressant de rappeler que le rapport entre la masse d'un électron et celle d'un nucléon est trop petit pour qu'une interaction électron-noyau puisse induire une émission d'ions rapides).

Dans le présent modèle, une attention particulière est consacrée à l'interaction entre les différents noyaux (écrantés) du système de collision. (Les unités atomiques sont utilisées dans ce qui suit).

4.2 Description du modèle

Dans les collisions en question, la plupart des noyaux impliqués sont écrantés par un nuage électronique. On assimile chaque centre atomique A_n à une charge électrique ponctuelle Q_n. Pour tenir compte de l'effet de l'écrantage du nuage électronique, on suppose que la charge totale Q_n observée à une distance r (du point A_n), s'écrit de la manière suivante [107] (voir ***Figure 4.1***) :

$$Q_n(r) = (Z_n - q_n)e^{-\frac{r}{a_n}} + q_n$$

où Z_n est le numéro atomique et q_n l'état de charge de A_n (la quantité $(Z_n - q_n)$ représente le nombre d'électrons que comporte l'ion A_n). L'un des principaux buts de ce modèle est de tenir compte du fait que la charge q_n peut évoluer au cours de la collision. La quantité a_n est le « rayon d'écrantage » du centre A_n. Si A_n est un atome isolé (ou un ion), a_n est supposé égal au rayon atomique (ou ionique) de A_n. Suite à une transition électronique (excitation, ionisation), le rayon a_n peut également évoluer lors la collision et il en sera tenu compte autant que faire se peut dans la modélisation. Les valeurs de a_n pour les différents atomes (ou ions) sont données dans la littérature [108, 109]. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène (neutre et isolé) dans son état fondamental, choisir $a_n = a_B$ où a_B est le rayon de Bohr, constitue une excellente approximation. Dans le cas où A_n est l'un des centres atomiques d'une molécule, on suppose que a_n est égal au rayon covalent de l'atome correspondant [110, 111].

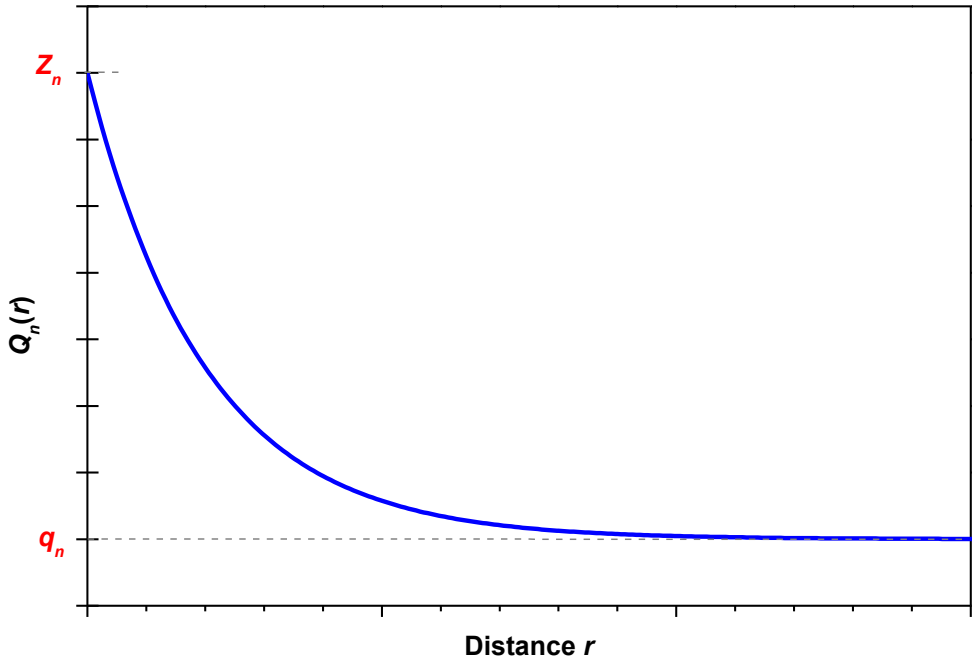

Figure 4.1 : *Illustration qualitative de la dépendance en r de la charge $Q_n(r)$.*

Le centre de masse de la cible est initialement placé à l'origine du système de coordonnées $(x = 0, y = 0, z = 0)$. Lorsque la cible est une molécule, son orientation initiale est choisie d'une façon aléatoire. La cible est considérée au repos à $t = 0$. La vitesse initiale du projectile est suivant l'axe z, avec $\vec{v}_p = v_p \vec{u}_z$. Dans le cas où le projectile est un ion atomique, sa position initiale est donnée par ses coordonnées à $t = 0$: $x_p(0) = b\cos\alpha$, $y_p(0) = b\sin\alpha$ et $z_p(0) < 0$ (typiquement, $z_p(0) = -20\, u.a.$), où b est le paramètre d'impact. Chacune des deux variables b^2 et α est choisie d'une façon aléatoire. Dans le cas où le projectile est un ion moléculaire, la position initiale du centre atomique d'intérêt est définie comme dans le cas d'un ion atomique. La position initiale des autres centres est choisie de façon à ce que l'orientation de la molécule soit aléatoire.

Lors des collisions ions-molécules, des processus de transfert de charge (électrons) se produisent. Dans ce modèle, toutes les transitions électroniques sont supposées avoir lieu simultanément et de façon « plus ou moins » soudaine au moment où le projectile atteint la distance d'approche minimale (la distance projectile-cible la plus petite), c'est-à-dire lorsque $z_p(t) \approx 0$. Pour gérer ces transitions électroniques dans le cadre de ce modèle, une fonction de Heaviside

« douce » $H_s(z_p)$ est introduite (voir ***Figure 4.2***). Cette fonction est définie comme suit :

$$H_s(z_p) = \frac{1}{2}\left[1 + \tanh(s\,.\,z_p)\right]$$

avec s un « facteur de pente ». Tant que $H_s(z_p) \simeq 0$, aucune transition électronique n'est permise. Au contraire, quand la fonction $H_s(z_p) \simeq 1$, toutes les transitions ont déjà eu lieu. Ainsi, le modèle impose que les transitions électroniques n'aient lieu que lorsque la distance projectile-cible est proche de sa valeur minimale, c'est-à-dire pendant un intervalle de temps limité au cours duquel $H_s(z_p)$ diffère significativement de 0 et de 1. Plus le facteur de pente s est grand, plus la transition électronique est rapide (voir la ***Figure 4.2***).

Dans les hypothèses précédentes, la charge du centre projectile « p » vue par un centre cible ponctuel « c » est écrite comme suit :

$$Q_{p(c)}\left(r_{pc}(t),\, z_p(t)\right) = \left(Z_p - q_p\,(t)\right) e^{-\frac{r_{pc}\,(t)}{a_p\,(t)}} + q_p\,(t)$$

où $\begin{cases} q_p\,(t) = q_{pi} + \left(q_{pf} - q_{pi}\right) H_s\left(\alpha(t).\, z_p(t)\right) \\ a_p\,(t) = a_{pi} + \left(a_{pf} - a_{pi}\right) H_s\left(\alpha(t).\, z_p(t)\right) \end{cases}$

Dans ces expressions, $\alpha(t) = \text{signe}\left(\frac{d\,z_p(t)}{dt}\right)$, r_{pc} est la distance entre les noyaux en interaction (p et c), Z_p est le numéro atomique du projectile, q_{pi} et q_{pf} sont les états de charge initial et final du centre projectile, a_{pi} et a_{pf} sont les rayons d'écrantage initial et final du centre projectile, respectivement.

Notons que dans la voie d'entrée de la collision, le produit $\alpha(t).z_p(t)$ est négatif de sorte que l'expression de $Q_{p(c)}$ se réduit à :

$$Q_{p(c)}(t) \simeq \left[\left(Z_p - q_{pi}\right)e^{-\frac{r_{pc}(t)}{a_{pi}}} + q_{pi}\right],$$

tant que

$$H_s\left(\alpha(t).z_p(t)\right) \simeq 0.$$

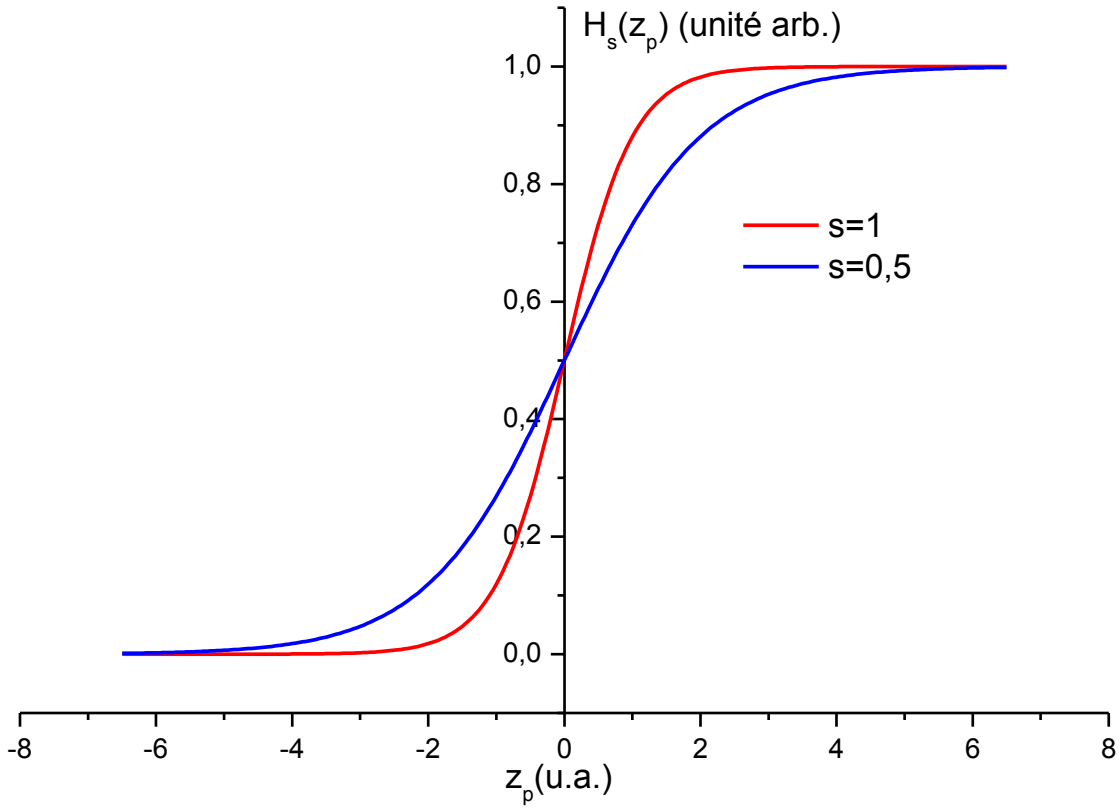

Figure 4.2 : *Tracé de la fonction de Heaviside « douce » $H_s(z_p)$ en fonction de la coordonnée z_p du projectile selon l'axe Oz (axe du faisceau incident). Dans ce modèle, la valeur typiquement utilisée pour le facteur de pente s est 0,5.*

Par contre, dans la voie de sortie de la collision, le produit $\alpha(t).z_p(t)$ est positif, indépendamment du fait que le projectile soit diffusé ou rétrodiffusé, de sorte que l'expression de $Q_{p(c)}$ se réduit à :

$$Q_{p(c)}(t) \simeq \left[(Z_p - q_{pf})e^{-\frac{r_{pc}(t)}{a_{pf}}} + q_{pf}\right],$$

dès lors que

$$H_s\left(\alpha(t).z_p(t)\right) \simeq 1.$$

Par analogie, la charge du centre de la cible « c », vue par le centre « p » du projectile, est écrite comme suit :

$$Q_{c(p)}\left(r_{pc}(t),\, z_p(t)\right) = (Z_c - q_c\,(t))\, e^{-\frac{r_{pc}\,(t)}{a_c\,(t)}} + q_c\,(t)$$

où $\begin{cases} q_c\,(t) = q_{ci} + \left(q_{cf} - q_{ci}\right) H_s\left(\alpha(t).\ z_p(t)\right) \\ a_c\,(t) = a_{ci} + \left(a_{cf} - a_{ci}\right) H_s\left(\alpha(t).\ z_p(t)\right) \end{cases}$

et avec des définition similaires pour Z_c, q_{cf}, a_{ci} et a_{cf}. Dans l'expression de $Q_c(p)$, l'état de charge de chaque centre atomique de la molécule cible est égal à zéro ($q_{ci} = 0$) car les cibles utilisées dans ce travail sont initialement et systématiquement neutres.

Pour éviter l'explosion coulombienne de tout partenaire molécule avant la collision, la charge $Q_{a(b)}$ du centre atomique a vue par un autre centre atomique b est de la même molécule est supposée être :

$$Q_{a(b)}\left(r_{ab}(t),\ z_p(t)\right) = H_s\left(+\alpha(t).z_p(t)\right)\left[\left(Z_a - q_{af}\right)e^{-\frac{r_{ab}(t)}{a_{af}}} + q_{af}\right]$$

avec r_{ab} la distance entre les centres cibles a et b en interaction.

De manière générale, l'énergie potentielle d'un centre atomique n se trouvant dans le champ électrique d'un centre atomique m (les centres n et m peuvent aussi bien appartenir à une même molécule qu'à des molécules différentes) s'écrit :

$$E_{n(m)} = Q_{n(m)}\,\frac{Q_{m(n)}}{r_{mn}}$$

où les charges effectives $Q_{n(m)}$ et $Q_{m(n)}$ dépendent de la distance r_{mn} comme indiqué ci-dessus.

La force électrique qui agit sur le centre atomique n se trouvant dans le champ électrique du centre atomique m est ainsi donnée par :

$$\vec{F}_{n(m)} = Q_{n(m)}\,\frac{Q_{m(n)}}{r_{mn}^3}\,\vec{r}_{mn}$$

Lorsqu'on considère l'ensemble des centres atomiques du système de collision, la seconde loi de Newton, $\sum_m \vec{F}_{n(m)} = m_n\vec{a}_n$ (où m_n et $\vec{a}_n$ sont la masse et l'accélération du centre n respectivement), mène à un système d'équations différentielles couplées. Les valeurs asymptotiques de l'énergie cinétique et de

l'angle de diffusion ou de recul de chaque centre atomique sont déterminées en résolvant ce système d'équations. Ces valeurs asymptotiques sont obtenues au bout d'un temps $t = 10^5\ u.a.$ après le passage du projectile à proximité de la cible. Pour simuler un grand nombre d'évènements de collision, le calcul est généralement répété plus de 200 000 fois, avec des conditions initiales choisies au hasard (b, α et l'orientation moléculaire).

4.3 Simulation de l'émission des ions H^- suite à la collision OH^+ + Ar à 7 keV

4.3.1 Conditions initiales et hypothèses de calcul

4.3.1.1 Rayons atomiques initiaux / Positions et vitesses initiales

Sur la base de données fournies dans la littérature [108, 109, 110, 111], les valeurs retenues pour les rayons atomiques initiaux de l'atome d'argon et des centres O et H de l'ion moléculaire OH^+ sont respectivement :

$$a_{Ar,i} = 71\ pm,\ a_{O,i} = 63\ pm \text{ et } a_{H,i} = 32\ pm.$$

Les positions et vitesses sont exprimées dans le système de coordonnées cartésiennes, par rapport à un repère $Oxyz$. Dans cette simulation, l'atome cible d'argon est initialement au repos et placé à l'origine du repère $Oxyz$. Avant la collision, la trajectoire du projectile est parallèle à l'axe Oz.

On considère que l'ion incident OH^+ est dans son état fondamental avec une distance internucléaire initiale $d = 1{,}957\ u.a.$ Son orientation initiale est choisie aléatoirement. Ainsi, la position initiale de chaque centre est définie de la façon suivante (voir la ***Figure 3.5*** du chapitre 3) :

- centre cible d'argon : $\begin{cases} x_{Ar}(t=0) = 0 \\ y_{Ar}(t=0) = 0 \\ z_{Ar}(t=0) = 0 \end{cases}$

- centre H du projectile : $\begin{cases} x_H(0) = b\cos\alpha \\ y_H(0) = b\sin\alpha \\ z_H(0) = -7\ u.a. \end{cases}$

- centre O du projectile : $\begin{cases} x_O(0) = x_H(0) + d\ \sin\theta\ \cos\varphi \\ y_O(0) = y_H(0) + d\ \sin\theta\ \sin\varphi \\ z_O(0) = z_H(0) + d\ \cos\theta \end{cases}$

où b est le paramètre d'impact du centre H sur la cible d'argon, α l'angle qui définit la position initiale de H, et θ et φ les angles polaire et azimutal pour définir l'orientation initiale de l'ion OH^+. Les quantités b^2, α, $\cos\theta$ et φ sont choisies aléatoirement. La vitesse initiale des centres O et H est $\vec{v}_0$, avec $\vec{v}_0 = v_0\ \vec{u}_z$ dirigée suivant l'axe Oz et $v_0 = 0{,}128\ u.a.$

En principe, la cote initiale $z_H(0)$ du centre H du projectile devrait être choisie très inférieure à 0. Dans la pratique, on essaie de trouver le meilleur compromis pour gagner en temps de calcul. Comme les charges effectives $Q_{m(n)}(r_{mn})$ et $Q_{n(m)}(r_{mn})$ sont construites à partir de fonctions exponentielles décroissantes avec la distance internucléaire r_{mn}, on peut choisir pour z_H une valeur initiale qui n'est pas très éloignée de 0. Dans le cas très particulier (et rarissime) où le paramètre d'impact est nul et où les centres atomiques sont alignés selon la séquence H-O-Ar, les centres O et Ar sont initialement séparés d'une distance de $\sim 5\ u.a.$ si on choisit $z_H(0) = -7\ u.a.$, sachant que la distance initiale entre O et H est $d{\sim}2\ u.a.$ Dans ces conditions particulières, l'énergie potentielle initiale d'interaction entre les centres O et Ar est de $0{,}3\ eV$, tandis que l'énergie potentielle initiale d'interaction entre les centres H et Ar est de $4\ \mu eV$. Ces valeurs correspondent aux limites supérieures des énergies potentielles initiales si $z_H(0) = -7\ u.a.$ Ces énergies potentielles diminuent drastiquement dès lors que les centres atomiques sont désalignés (il suffit que la distance O-Ar soit supérieure ou égale à $6\ u.a.$ pour que l'énergie d'interaction entre ces centres soit inférieure à $0{,}05\ eV$). Par conséquent, pour la présente simulation, il est raisonnable de choisir $z_H(0) = -7\ u.a.$ pour la cote initiale du centre H.

Le choix du domaine de paramètres d'impact b fait également l'objet d'un compromis. Dans cette étude, les collisions à petits paramètres d'impact

($< 1\,u.a.$) présente autant d'intérêt que les collisions à grands paramètres d'impact. Cependant, les collisions à petits paramètres d'impact sont moins probables (la probabilité pour qu'une collision survienne à un paramètre d'impact compris entre b et $b + db$ est en effet proportionnelle à $b\,db$). De ce fait, pour gagner du temps de calcul et atteindre une qualité statistique suffisante pour les évènements à petits paramètres d'impact, on a intérêt à ce que la limite supérieure du domaine de b exploré soit la plus faible possible. Comme les rayons atomiques initiaux sont compris entre $0{,}6$ et $1{,}4\,u.a.$, les nuages électroniques de deux centres atomiques différents « commencent » à s'interpénétrer lorsque la distance internucléaire est voisine de $2\,u.a.$ Nous avons par conséquent choisi de limiter les simulations aux paramètres d'impact b compris entre 0 et $2\,u.a.$

Pour la même raison, les présentes simulations sont effectuées en prenant $s \leq 1$, de manière à ce que les transitions électroniques « débutent » lorsque $z_H \sim -2\,u.a.$ et « se terminent » lorsque $z_H \sim +2\,u.a.$ Sauf mention spéciale, la valeur $s = 0{,}5$ est utilisée. On a alors $H_{0,5}(-2\,u.a.) \approx 12\%$ et $H_{0,5}(+2\,u.a.) \approx 88\%$ (***Figure 4.2***).

4.3.1.2 Réaction considérée dans la simulation

Lors de la collision $OH^+ + Ar$, les voies de formation de l'ion H^- les plus favorables énergétiquement sont les réactions suivantes (cf. Annexe C) :

$$OH^+ + Ar \rightarrow O^+ + H^- + Ar^+ \qquad (20{,}18\,eV) \qquad (a)$$

$$OH^+ + Ar \rightarrow O + H^- + Ar^{2+} \qquad (47{,}81\,eV) \qquad (b)$$

Alors que la réaction (*b*) résulte d'un processus de double capture électronique, la réaction (*a*) est initiée par une simple capture. Comme le projectile est faiblement chargé, il est vraisemblable que le processus de simple capture soit au moins aussi probable que le processus de double capture. Aussi, les présentes simulations portent exclusivement sur la réaction (*a*) (même si de futures simulations sont envisagées pour la réaction (*b*)). La réaction (*a*) présente un intérêt tout particulier car elle implique la dissociation du projectile en deux fragments de charges opposées. Il est en effet intéressant d'explorer la cinématique d'ions négatifs H^-

dans l'hypothèse où ils sont formés en même temps que des ions chargés positivement et subissent une interaction coulombienne attractive.

Pour la réaction (*a*), les valeurs utilisées pour les états de charge initial et final de chaque centre atomique sont :
- charges initiales : $q_{Ar,i} = 0$, $q_{O,i} = 1$ et $q_{H,i} = 0$.
- charges finales : $q_{Ar,f} = 1$, $q_{O,f} = 1$ et $q_{H,f} = -1$.

Ainsi, en première approximation, la charge du projectile OH^+ incident est supposée être portée par le centre O.

Pour cette même réaction, les valeurs retenues pour les rayons atomiques finaux des centres Ar, O et H sont tirées de la littérature [108, 109, 110, 111] :

$$a_{Ar,f} = 65\ pm,\ a_{O,f} = 42\ pm \text{ et } a_{H,f} = 154\ pm.$$

4.3.1.3 Autres hypothèses simplificatrices

Les résultats expérimentaux indiquent que la fraction des anions parmi les centres H éjectés ne dépend pas de l'impulsion transmise à ces centres lors de leur interaction avec la cible d'argon. Tout semble se passer comme si, dans un domaine de paramètres d'impact étendu ($\sim[0;2]\ u.a.$), la probabilité pour qu'un centre H donné capture et stabilise deux électrons dépendait peu du paramètre d'impact avec lequel il effectue sa collision avec l'atome d'argon. Pour tester cette interprétation, mais aussi par souci de simplification, la probabilité pour qu'un centre H devienne négatif est supposée indépendante de b dans le présent modèle. Ainsi, après un grand nombre de collisions simulées (typiquement supérieur à $200\,000$), le taux de comptage $N_\theta(\varepsilon,\theta)$ obtenu à une énergie ε et un angle θ donnés est supposé être directement proportionnel à la section efficace doublement différentielle en énergie et en *angle plan* d'émission des ions H^-, $\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon\, d\theta}(\varepsilon,\theta)$. Or, expérimentalement, au lieu de mesurer $\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon\, d\theta}(\varepsilon,\theta)$, on mesure la section efficace doublement différentielle en énergie et en *angle solide* $\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon\, d\Omega}(\varepsilon,\theta)$ car, contrairement à la simulation qui « détecte » toutes les particules émises entre θ et $\theta + \Delta\theta$, notre dispositif expérimental ne permet la détection que d'une fraction de ces particules, celles qui sont émises dans l'angle solide

$\Delta\Omega = \sin\theta\,\Delta\theta\,\Delta\varphi$ délimité par les domaines angulaires $[\theta, \theta + \Delta\theta]$ et $[\varphi, \varphi + \Delta\varphi]$. Puisque $\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon\, d\Omega}(\varepsilon, \theta) = \frac{1}{2\pi\, \sin\theta} \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon\, d\theta}(\varepsilon, \theta)$, on divise le taux de comptage calculé $N_\theta(\varepsilon, \theta)$ par $\sin\theta$ pour obtenir un nombre $N_\Omega(\varepsilon, \theta)$ qui sera supposé directement proportionnel à $\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon\, d\Omega}(\varepsilon, \theta)$ et que l'on comparera aux sections efficaces expérimentales.

Il est difficile de concevoir que la distribution des états de charge des centres H émis soit indépendante de l'impulsion qui leur est transférée sans que l'ion moléculaire OH^+ ne soit fortement excité électroniquement en voie d'entrée et/ou qu'une quasi-molécule $(ArOH)^+$ hautement excitée (électroniquement) ne soit transitoirement formée pendant la collision (dans le cas présent, la vitesse relative des noyaux est un ordre de grandeur plus faible que la vitesse moyenne des électrons). On s'attend à ce qu'au sein d'une molécule excitée, l'écrantage des noyaux soit réduit, entrainant ainsi une libération d'énergie cinétique par explosion coulombienne de l'édifice moléculaire (« Kinetic Energy Release (KER) » en anglais). Dans ce cas, en voie de sortie, le proton diffusé se déplace dans un environnement riche en électrons, duquel il arrache 0, 1 ou 2 électrons (« electron grabbing process » [97]. Si le complexe collisionnel est fortement excité, cette capture d'électrons peut survenir suffisamment tardivement pour qu'il soit possible de considérer, en première approximation, que le processus de formation des anions H^- est séquentiel avec deux étapes quasi-indépendantes : transfert d'une impulsion au proton par répulsion coulombienne noyau-proton, puis capture et stabilisation de deux électrons par ce même proton.

Pour tenter de simuler une libération d'énergie cinétique au sein d'un complexe collisionnel électroniquement excité, certaines de nos simulations sont effectuées en supposant que l'ion moléculaire OH^+ amorce une explosion coulombienne en voie d'entrée. Cette amorce d'explosion est simulée en ajoutant à la vitesse du centre H une vitesse $\vec{v}_{KER} = v_{KER}\, \vec{u}_{OH}$ selon l'axe OH et orientée de O vers H. Des études antérieures ([96] et références internes) montrent que la fragmentation d'une liaison OH au sein de la molécule d'eau donne une distribution de KER qui s'étend jusqu'à $30\, eV$, avec un maximum autour de $15\, eV$. Même si l'ion moléculaire OH^+ présente une distance internucléaire d'équilibre légèrement plus

grande que celle d'une liaison OH au sein de la molécule d'eau ($2\ u.a.$ au lieu de $1{,}8\ u.a.$), l'explosion coulombienne de l'ion OH^+ est susceptible de donner des énergies de KER du même ordre de grandeur. Dans nos simulations, l'énergie cinétique E_{KER} associée à la vitesse $\vec{v}_{KER}$ ($E_{KER} = \frac{1}{2} m_H\, v_{KER}^2$) est choisie aléatoirement en supposant qu'elle est distribuée selon une distribution normale (gaussienne) d'espérance μ égale à $0\ eV$ et d'écart type σ inférieur ou égal à $6\ eV$. Cette distribution de KER est choisie de manière à ce que le tirage "$E_{KER} = 0$" soit le plus probable et que la valeur moyenne des énergies E_{KER} tirées n'excède pas $5\ eV$. Pour cette valeur de $5\ eV$, la contribution v_{KER} est ~ 10 fois plus petite que la vitesse du projectile, de sorte que la distance O-H n'a pas le temps de varier significativement pendant la collision (c'est-à-dire pendant l'intervalle de temps pour lequel $-2\ u.a. \lesssim z_H \lesssim +2\ u.a.$). Puisque l'on cherche à simuler l'explosion coulombienne consécutive à une excitation électronique en voie d'entrée, l'ajout de $\vec{v}_{KER}$ à la vitesse de H est effectué à un instant $t > 0$ pour lequel $z_H(t)$ est proche de 0 (typiquement lorsque $z_H(t) \sim -1\ u.a.$).

4.3.2 Taux de fragmentation en fonction du paramètre d'impact lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV

Pour la voie de fragmentation simulée ($OH^+ + Ar \rightarrow O^+ + H^- + Ar^+$), l'ion négatif H^- est susceptible de quitter le complexe collisionnel dans une direction voisine de celle de l'ion positif O^+, notamment si la collision a lieu à grand paramètre d'impact. Dans ce cas, l'ion H^- peut se neutraliser et/ou se recombiner avec l'oxygène pour reformer une molécule OH. Il est donc important, dans cette expérience numérique, de mesurer la distance « finale » entre les centres O et H (distance à l'instant $t = t_{max} = 10^5\ u.a.$). De cette mesure, on peut déduire le taux de fragmentation de la molécule OH en fonction du paramètre d'impact b. De plus, cette mesure est nécessaire pour trier les évènements et ne comptabiliser dans les simulations de sections efficaces que les centres H définitivement détachés de leur molécule d'origine.

4.3.2.1 Simulation sans KER

Lorsque qu'aucun KER n'est introduit, la simulation conduit à la distribution de distances O-H finales reportée sur la ***Figure 4.3***. Cette distribution est donnée en fonction du paramètre d'impact b du centre H sur l'argon. La simulation porte sur 2 000 000 collisions. Lorsque $b \lesssim 0{,}9\, u.a.$, la distance O-H finale est majoritairement supérieure à $200\, u.a.$ (limite supérieure du domaine de mesure de la distance O-H dans la présente simulation). C'est la raison pour laquelle un nombre très faible d'évènements sont visibles sur la figure en dessous d'une ligne $b \simeq 0{,}9\, u.a.$ Au contraire, lorsque $b \gtrsim 0{,}9\, u.a.$, la distance finale entre les centres O et H devient très largement distribuée et peut atteindre une valeur

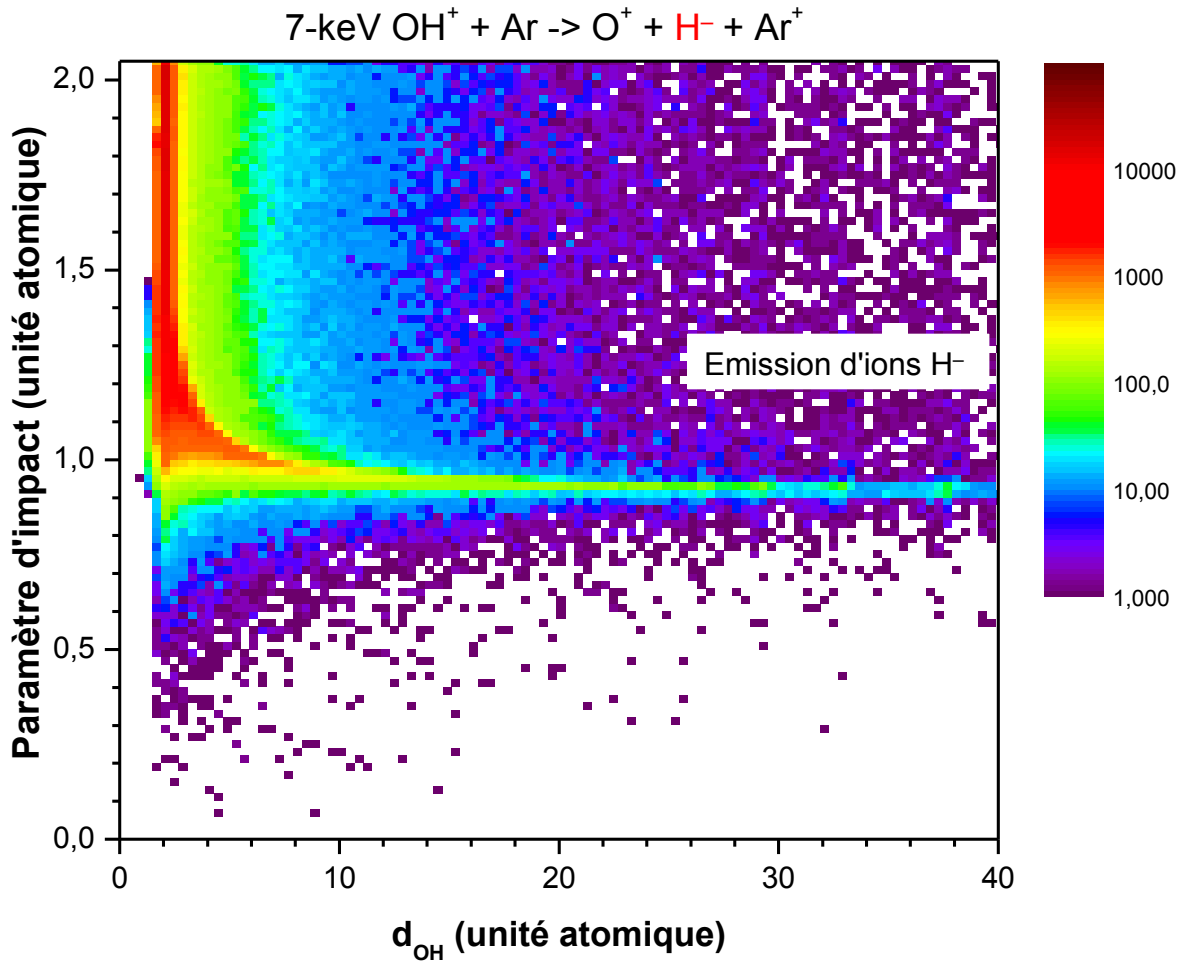

Figure 4.3 : *Collision OH^+ + Ar à 7 keV. Distribution des distances O-H finales en fonction du paramètre d'impact b du centre H sur l'argon. La simulation porte sur 2 000 000 collisions. Aucun KER n'est introduit dans la simulation. L'échelle de couleurs est logarithmique.*

comprise entre $1{,}7\ u.a.$ et plusieurs centaines d'unités atomiques. A ces grands paramètres d'impact, la distribution de distances O-H présente un maximum centré autour de $2\ u.a.$, une valeur qui correspond approximativement à la distance d'équilibre entre les centres O et H au sein de la molécule OH. Ce résultat suggère qu'une majorité des collisions à des paramètres d'impact supérieurs à $\sim 1\ u.a.$ laissent la molécule OH intacte.

Comme les collisions ne conduisent pas toutes à la fragmentation moléculaire du projectile, il faut trier les évènements pour ne retenir que ceux qui autorisent l'émission des ions H^-. Ceci impose de choisir une distance O-H limite au dessus de laquelle l'ion H^- peut être considéré comme définitivement libéré. Bien qu'il ne soit pas aisé d'arrêter une valeur pour cette distance limite (car le système $O^+ + H^-$ présente un potentiel d'interaction attractif aux grandes distances internucléaires), nous faisons l'hypothèse que si la distance entre O et H est supérieure à $6\ u.a.$ au bout du temps $t = t_{max} = 10^5\ u.a.$, la molécule est définitivement fragmentée.

Le taux de fragmentation déterminé sur la base de cette hypothèse est présenté dans la ***Figure 4.4***, en fonction du paramètre d'impact b du centre H sur l'argon.

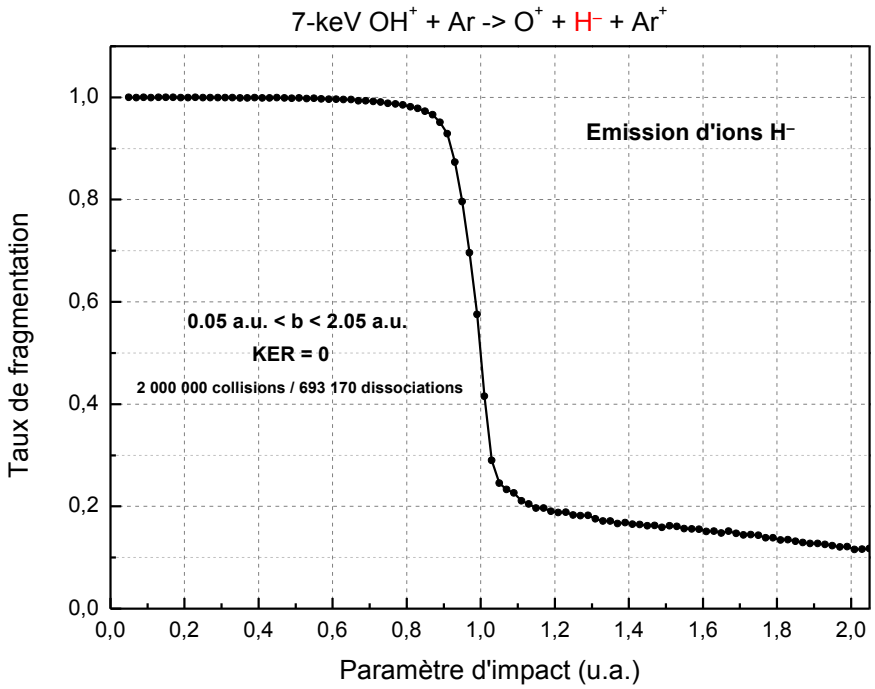

Figure 4.4 : *Collision OH^+ + Ar à 7 keV. Taux de fragmentation de la molécule OH incidente en fonction du paramètre d'impact b du centre H sur l'argon. La simulation porte sur 2 000 000 collisions, dont 693 170 conduisent à la fragmentation de la molécule. Aucun KER n'est introduit dans la simulation.*

La présente simulation prévoit que 100 % des collisions à petit paramètre d'impact conduisent à l'émission d'un ion H^-, tandis que seules 10 à 20 % des collisions à des paramètres d'impact compris entre 1 et 2 $u.a.$ résultent en une fragmentation de la molécule incidente.

4.3.2.2 Simulation avec KER

On cherche maintenant à simuler l'explosion coulombienne consécutive à une excitation électronique de l'ion OH^+ en voie d'entrée de la collision. Pour cela, on adopte la méthode exposée dans le paragraphe 4.3.1.3, en faisant l'hypothèse d'une libération d'énergie cinétique (KER) suivant une distribution normale (gaussienne) d'espérance μ égale à 0 eV et d'écart type σ égal à 3 eV (***Figure 4.5***). Dans ces conditions, le KER moyen de 2,4 eV.

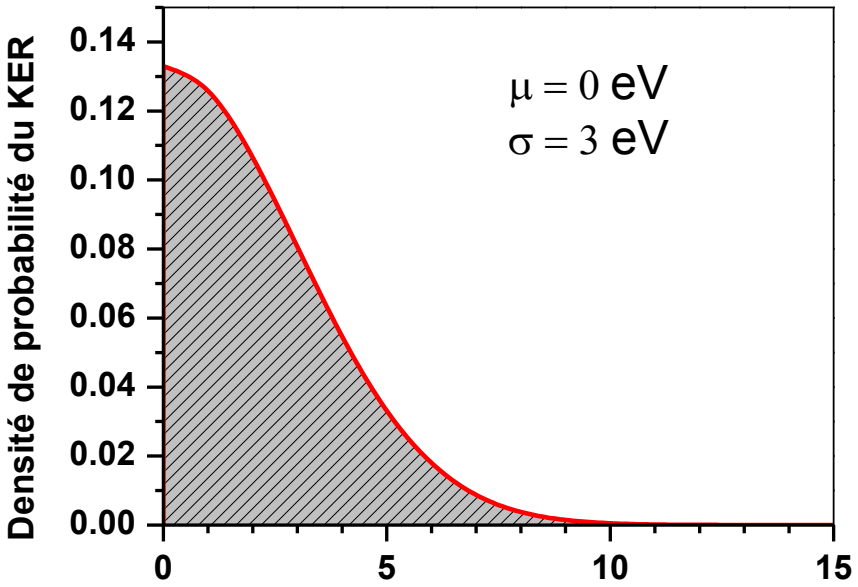

Figure 4.5 : *Distribution normale (gaussienne) de KER d'espérance égale à 0 eV et d'écart type de 3 eV. Le KER moyen est de 2,4 eV.*

Comme le montre la ***Figure 4.6***, l'introduction d'une distribution de KER conduit à un étalement de la distribution de distances internucléaires O-H. Par rapport à la situation où le KER est nul, les molécules restées intactes apparaissent davantage excitées. Ceci est une conséquence directe de l'introduction du KER dans cette nouvelle simulation.

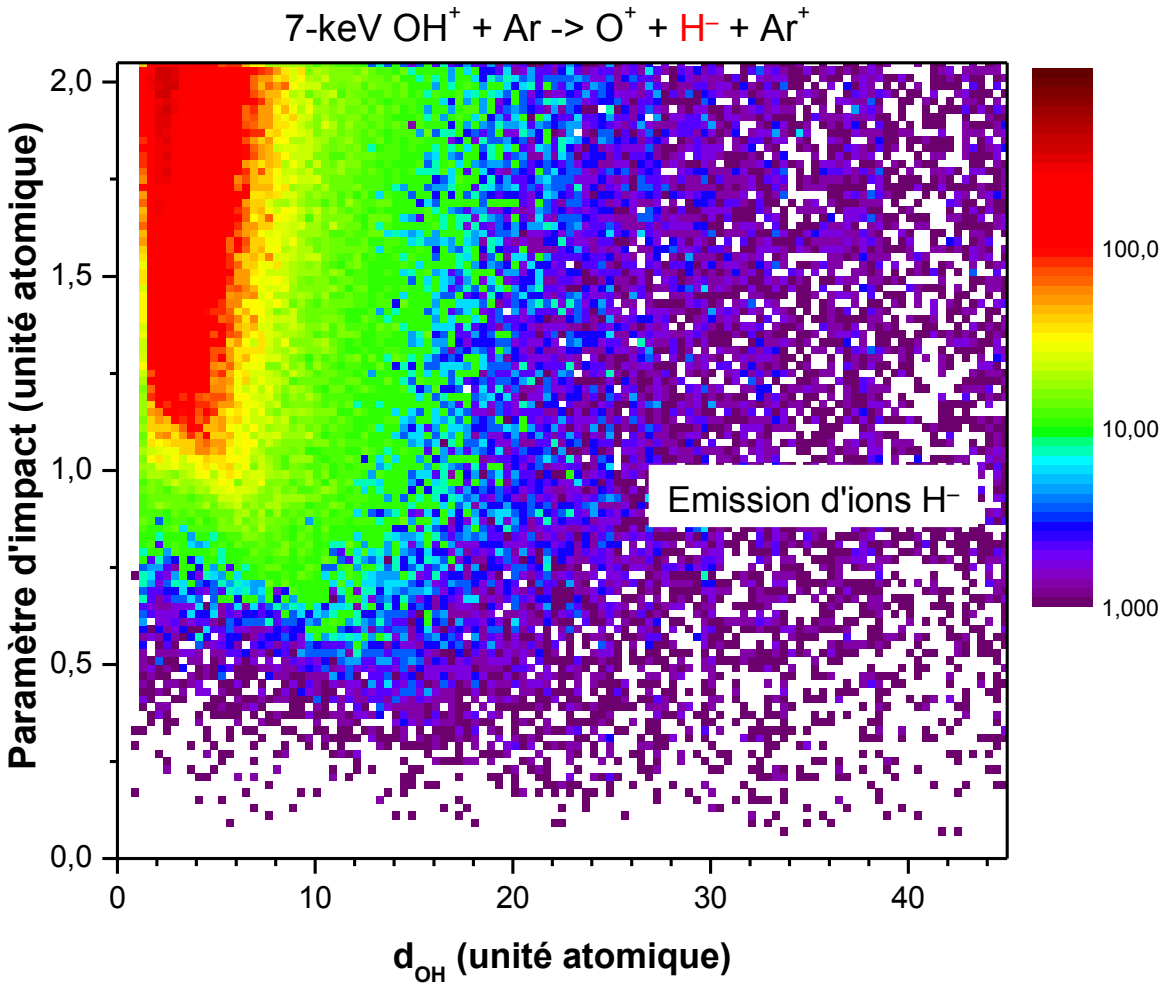

Figure 4.6 : *Collision OH^+ + Ar à 7 keV. Distribution des distances O-H finales en fonction du paramètre d'impact b du centre H sur l'argon. La simulation porte sur 355 000 collisions. Une distribution de KER est introduite dans la simulation (voir texte). L'échelle de couleurs est logarithmique.*

La ***Figure 4.7*** rend compte du fait que l'introduction d'une distribution de KER augmente significativement le taux de fragmentation de la molécule incidente. Alors que seules 35 % des molécules incidentes fragmentent en l'absence de KER, 63 % d'entre elles se dissocient dans cette deuxième simulation avec un KER moyen de 2,4 eV. On s'attend donc à ce que l'introduction d'une distribution de KER ait une influence notable sur les sections efficaces différentielles d'émission des ions H^-, notamment aux angles d'émission de l'ordre de quelques degrés (angles relatifs aux collisions à grand paramètre d'impact).

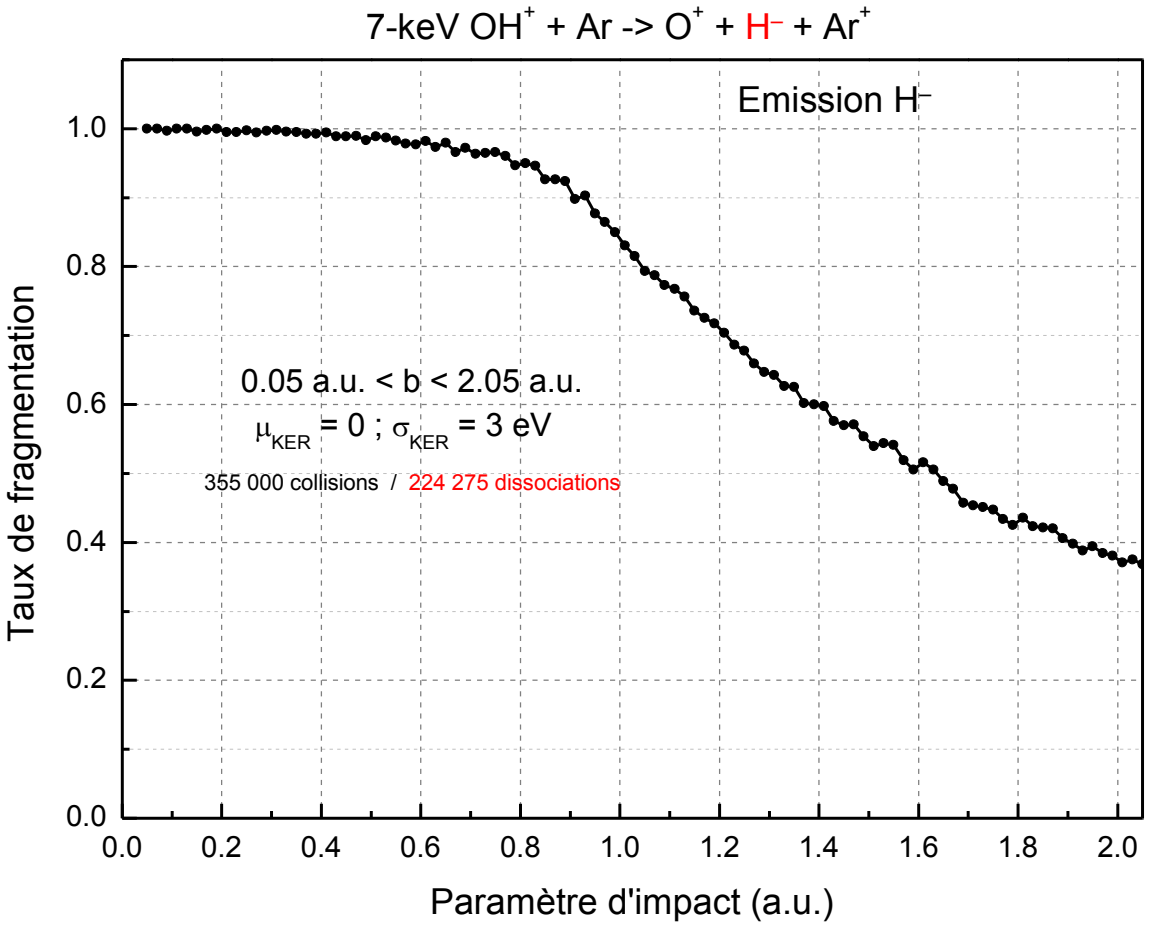

Figure 4.7 : *Collision OH^+ + Ar à 7 keV. Taux de fragmentation de la molécule OH incidente en fonction du paramètre d'impact b du centre H sur l'argon. La simulation porte sur 355 000 collisions, dont 224 275 conduisent à la fragmentation de la molécule. Une distribution de KER est introduite dans la simulation (voir texte).*

4.3.3 Section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV

La ***Figure 4.8*** et la ***Figure 4.9*** présentent les sections efficaces simplement différentielles (en angle solide) d'émission des ions H^-, en fonction de l'angle d'émission. Ces sections efficaces sont simulées dans les conditions décrites ci-dessus. La ***Figure 4.8*** correspond à la simulation sans KER, tandis que la ***Figure 4.9*** montre le résultat obtenu pour une distribution gaussienne de KER d'espérance nulle et d'écart-type de 3 *eV* (***Figure 4.5***). Sur ces figures, la courbe en rouge est la section efficace de diffusion du centre H calculée en supposant une collision purement élastique entre les centres H et Ar. Cette section efficace est calculée en

appliquant le formalisme rappelé en Annexe B et en utilisant le potentiel d'interaction H-Ar reporté sur la ***Figure 3.4*** du chapitre 3.

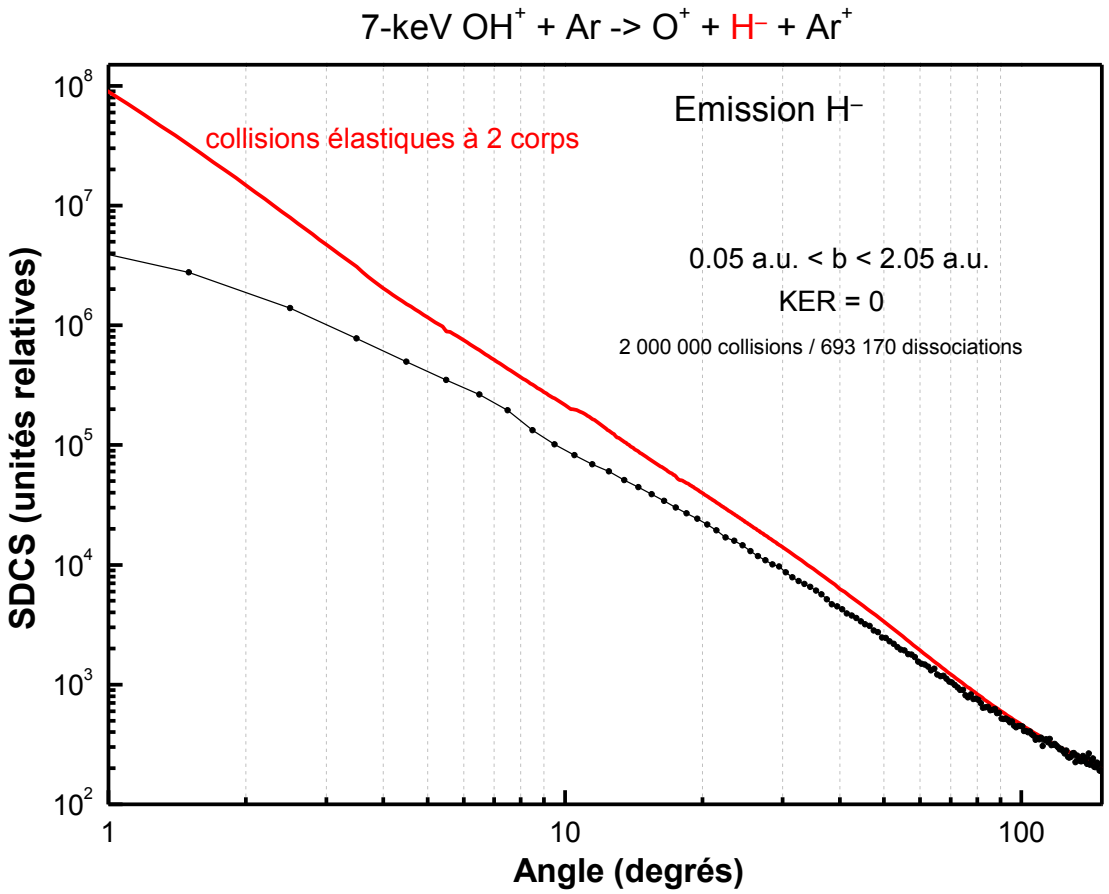

Figure 4.8 : *Sections efficaces simplement différentielles (en angle solide) d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV, en fonction de l'angle d'émission. En noir : résultats de la simulation en l'absence de KER. La simulation porte sur 2 000 000 collisions, dont 693 170 conduisent à la fragmentation de la molécule. En rouge : section efficace calculée dans l'hypothèse d'une collision élastique à deux corps (H et Ar). Les angles sont donnés dans une échelle logarithmique pour des raisons purement graphiques.*

En l'absence de KER, on observe aux angles avant (< 90°), au fur et à mesure que l'angle d'émission décroît, une déviation croissante entre la section efficace simulée et la section efficace attendue dans l'hypothèse d'une collision élastique à deux corps (***Figure 4.8***). Par exemple, à l'angle de 3°, la section efficace simulée est environ 5 fois plus faible que celle prévue si la collision était élastique et à deux corps. Au contraire, la déviation est nettement moins marquée lorsque la distribution de KER est introduite dans la simulation (***Figure 4.9***). Dans ce dernier cas, la déviation ne dépasse pas un facteur 2 aux angles supérieurs à 2°. Ce

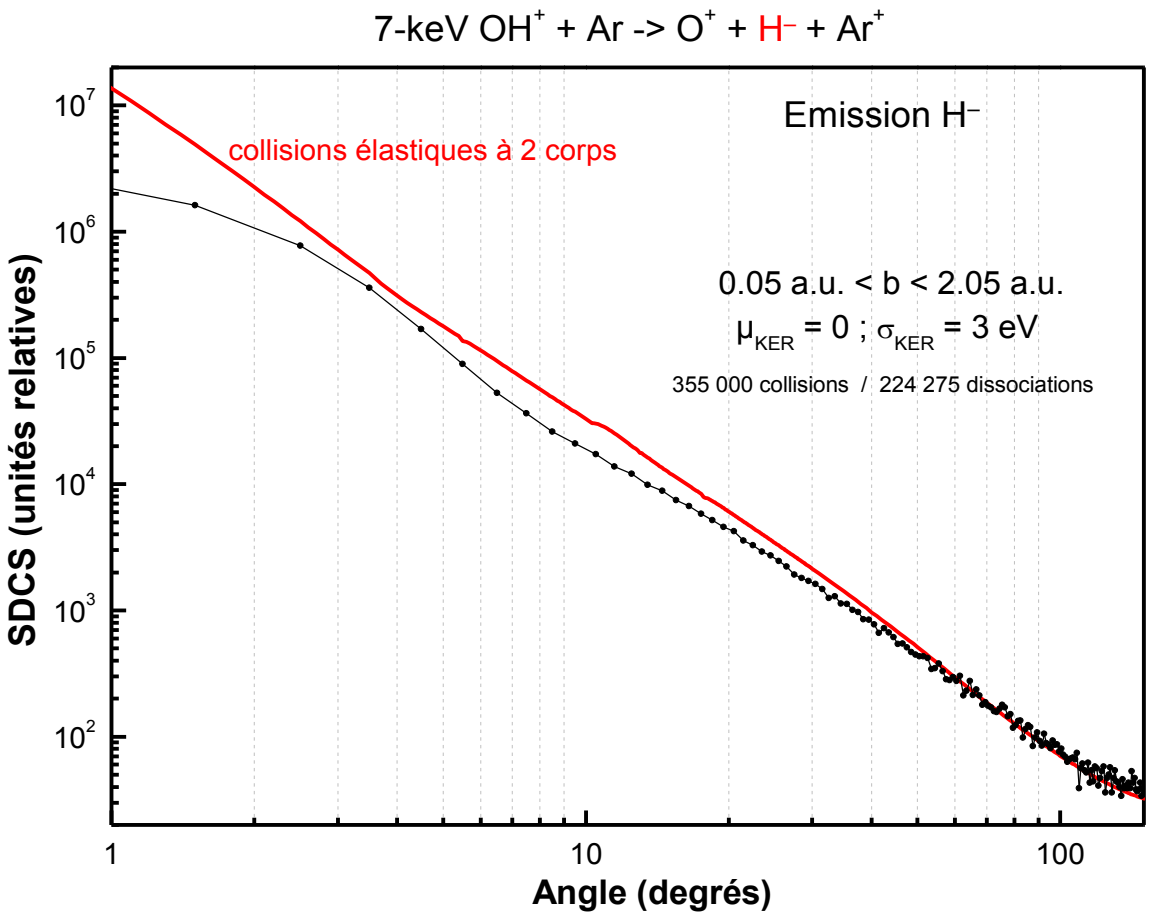

Figure 4.9 : *Sections efficaces simplement différentielles (en angle solide) d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV, en fonction de l'angle d'émission. En noir : résultats de la simulation avec prise en compte d'une distribution de KER (voir texte). La simulation porte sur 2 000 000 collisions, dont 693 170 conduisent à la fragmentation de la molécule. En rouge : section efficace calculée dans l'hypothèse d'une collision élastique à deux corps (H et Ar). Pour des raisons graphiques, les angles sont donnés dans une échelle logarithmique.*

résultat illustre l'effet du taux de fragmentation sur la section efficace d'émission des fragments ioniques. Il semble qu'une distribution de KER de quelques *eV* suffit pour donner lieu à une dépendance angulaire de la section efficace simplement différentielle qui soit pratiquement conforme à celle attendue lors d'une collision élastique à deux corps, ainsi qu'à celle observée expérimentalement (***Figure 3.12***).

4.3.4 Section efficace doublement différentielle en énergie et en angle d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV

La ***Figure 4.10*** et la ***Figure 4.11*** présentent les sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle solide) d'émission des ions H^-, en fonction de l'énergie et de l'angle d'émission. Ces sections efficaces sont simulées dans les mêmes conditions que les sections efficaces simplement différentielles présentées dans le précédent paragraphe. La ***Figure 4.10*** correspond à la simulation sans KER, tandis que la ***Figure 4.11*** montre le résultat obtenu pour une distribution gaussienne de KER d'espérance nulle et d'écart-type de 3 *eV* (***Figure 4.5***). Sur ces figures, la courbe en noir indique l'énergie d'émission des ions H^- attendue dans le cas d'une collision purement élastique entre les centres H et Ar.

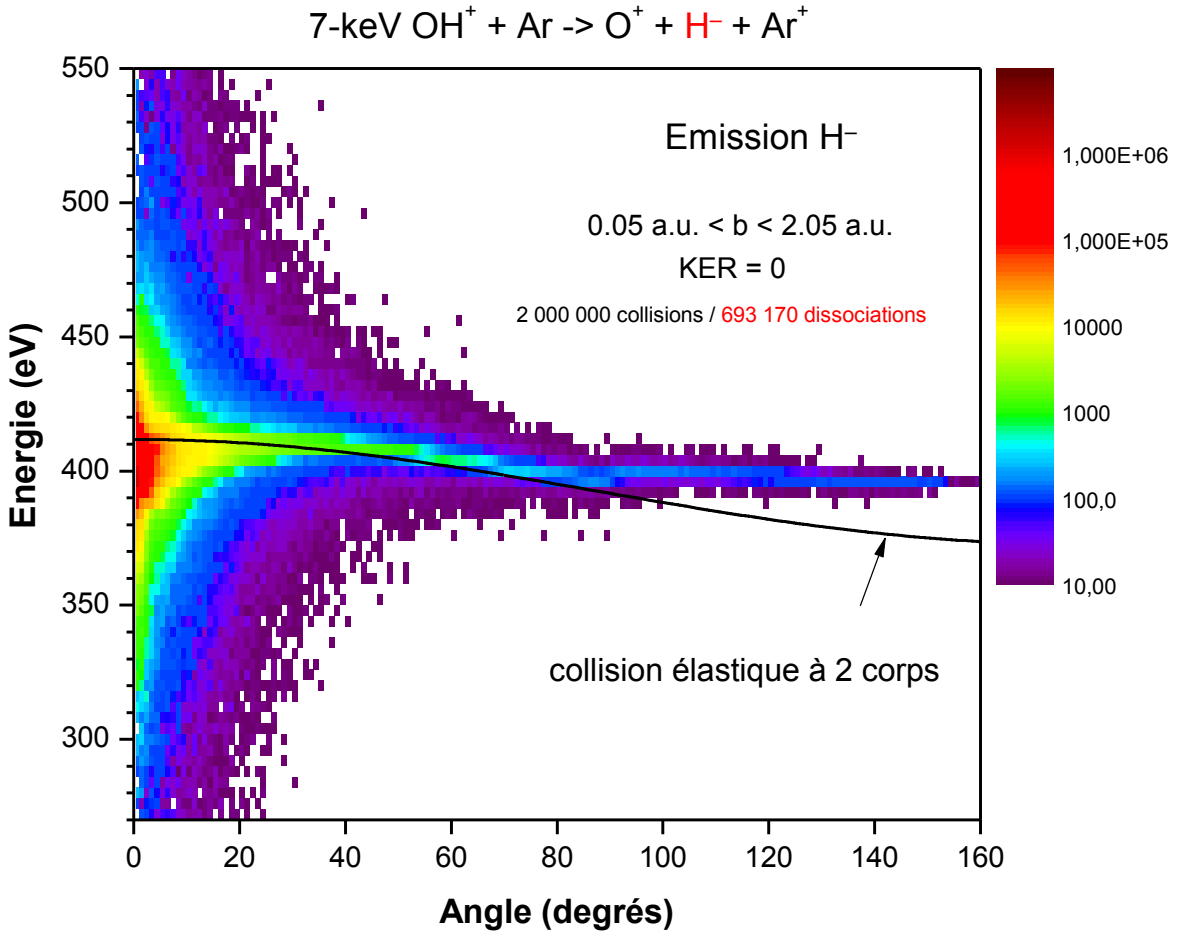

Figure 4.10 : *Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV. La simulation porte sur 2 000 000 collisions, dont 693 170 conduisent à la fragmentation de la molécule. Aucun KER n'est introduit dans la simulation. L'échelle de couleurs est logarithmique. La courbe donne l'énergie d'émission attendue pour une collision élastique et à deux corps (H et Ar).*

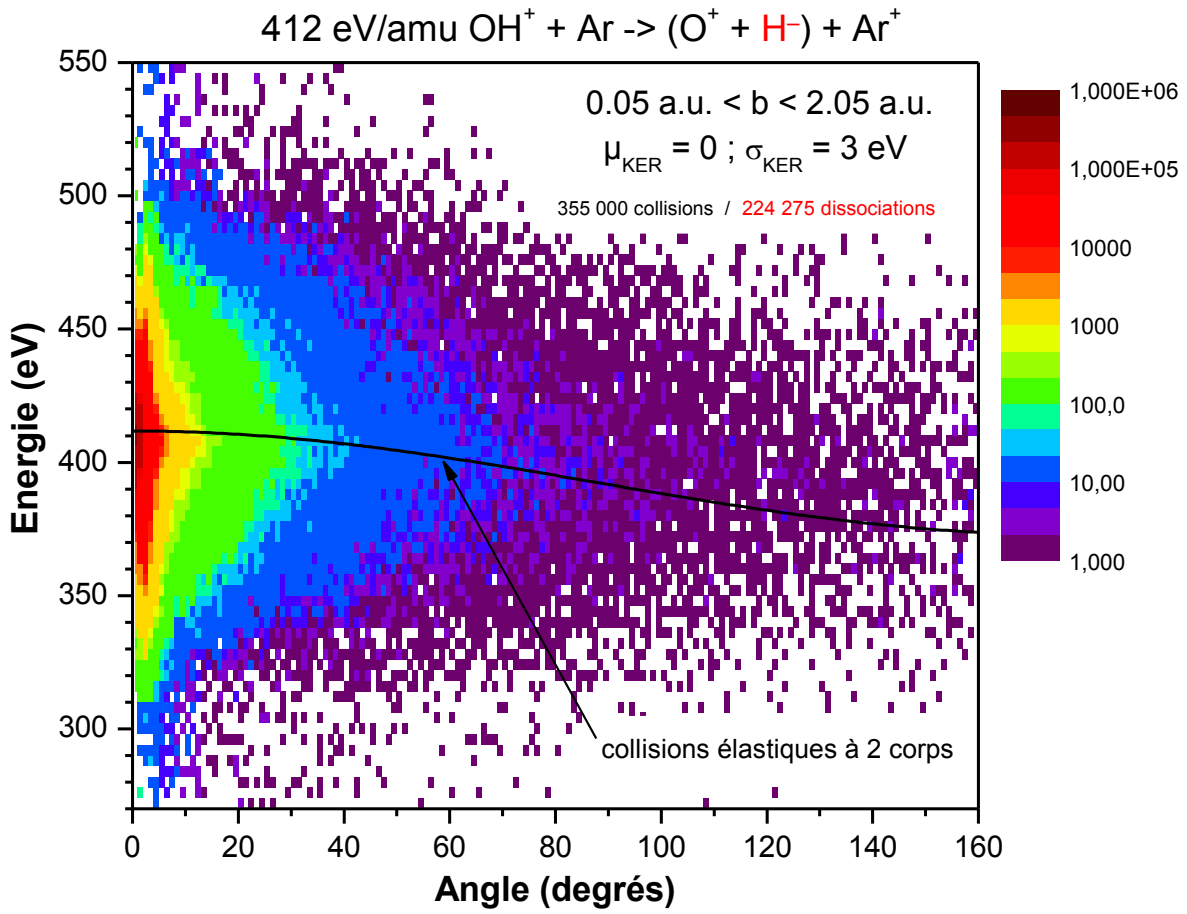

Figure 4.11 : *Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV. La simulation porte sur 355 000 collisions, dont 224 275 conduisent à la fragmentation de la molécule. Une distribution de KER est prise en compte dans la simulation (voir texte). L'échelle de couleurs est logarithmique. La courbe donne l'énergie d'émission attendue pour une collision élastique et à deux corps (H et Ar).*

A un angle d'émission donné, la distribution en énergie des anions H^- émis présente un maximum à une énergie proche de celle prévue dans le cas d'une collision élastique à deux corps (***Figure 4.10*** et ***Figure 4.11***). Cependant, un décalage entre 5 et 10 eV, vers des énergies plus basses, est observé aux angles inférieurs à 10°. Ce décalage est inversé par rapport à celui qui est observé expérimentalement à ces angles (***Figure 3.8***). Ce décalage obtenu dans les simulations est dû à l'inélasticité des collisions simulées. Par contre, le fait que les décalages dans l'expérience et dans la simulation sont inversés n'est pas compris à ce jour. En ce qui concerne la simulation, on peut toutefois comprendre que le décalage aux petits angles soit orienté vers des énergies plus basses car, lors de collisions douces,

les distances minimales d'approche sont suffisamment grandes pour que le noyau d'argon demeure fortement écranté lors de la collision. De plus, en voie d'entrée les centres H et Ar sont supposés neutres, alors qu'ils portent des charges opposées (-1 et +1) en voie de sortie. Ainsi, une réduction de l'énergie cinétique des ions H^- émis aux petits angles est cohérente avec le fait que la voie de sortie est attractive.

Un autre décalage pouvant atteindre une vingtaine d'eV, orienté cette fois vers des énergies plus grandes, est observé aux angles arrière correspondant à des collisions violentes à très petits paramètres d'impact ($\sim 0{,}1\ u.a.$). Ce décalage est particulièrement visible sur la ***Figure 4.10***, pour laquelle la qualité statistique des données est meilleure. Ce résultat de la simulation est en bon accord avec les résultats expérimentaux (***Figure 3.8***). Pourtant, la voie de sortie étant attractive, il est plus difficile d'interpréter un décalage vers les plus hautes énergies. On peut seulement dire que, pour les collisions à très petits paramètres d'impact, les noyaux H^+ et Ar^{18+} deviennent faiblement écrantés lorsque la distance minimale d'approche est atteinte. Or, l'écrantage du proton est moins fort en voie de sortie qu'en voie d'entrée de la collision (c'est du moins le cas dans la simulation), ce qui entraine une dissymétrie du potentiel d'interaction entre les voie d'entrée et de sortie et ainsi l'inélasticité de la collision.

En comparant la ***Figure 4.10*** et la ***Figure 4.11***, on trouve que l'introduction d'une distribution de KER dans la simulation induit, à un angle donné, un élargissement de la distribution en énergie cinétique des ions H^- émis. En revanche, l'énergie moyenne à un angle donné ne semble pas affectée par l'ajout du KER. Ceci s'explique par le fait que la vitesse $\vec{v}_{KER}$ ajoutée est orientée selon l'axe O-H qui, lui-même, est orienté aléatoirement. Afin de les comparer aux distributions en énergie expérimentales (***Figure 3.2***), les distributions simulées aux angles de 4°, 6°, 8° et 10° sont reportées sur la ***Figure 4.12*** et la ***Figure 4.13***.

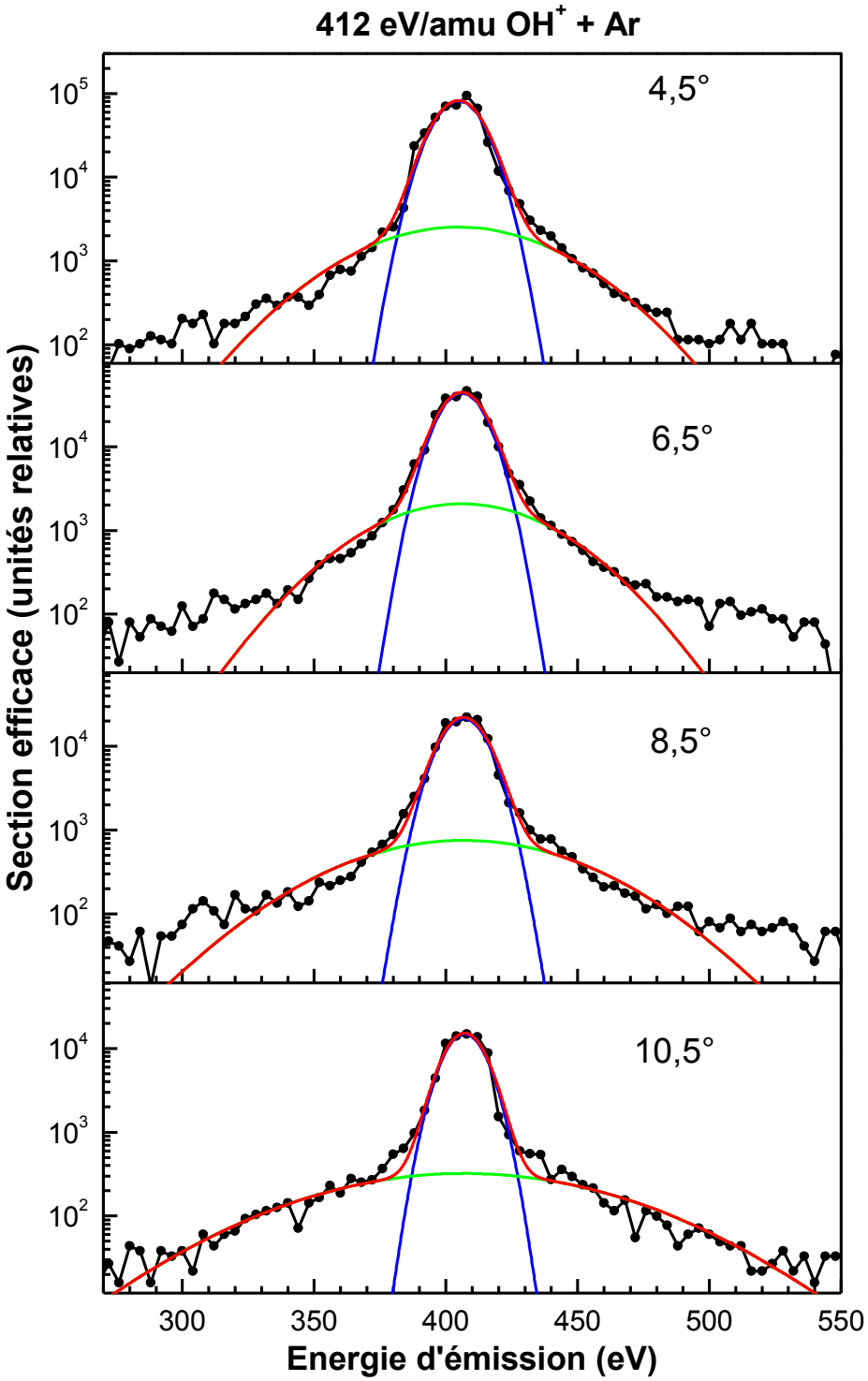

Figure 4.12 : *Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV, en fonction de leur énergie cinétique, à quatre angles d'émission différents. La simulation porte sur 2 000 000 collisions, dont 693 170 conduisent à la fragmentation de la molécule. Aucun KER n'est introduit dans la simulation. Les courbes en couleur sont le résultat de l'ajustement des spectres simulés par une somme de deux Gaussiennes. (A comparer avec les résultats expérimentaux reportés sur la figure 3.2 du chapitre 3).*

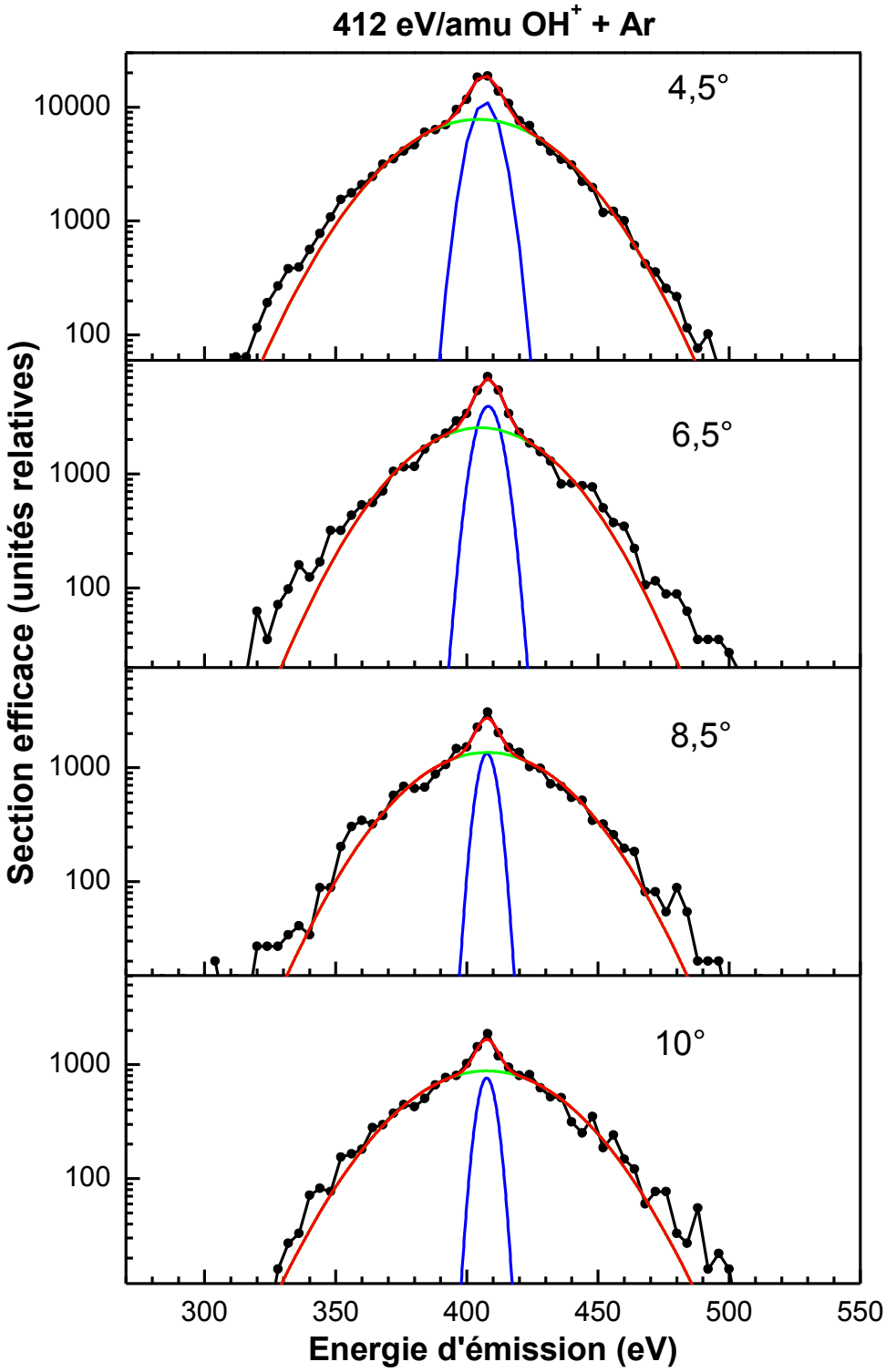

Figure 4.13 : *Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- lors de la collision OH^+ + Ar à 7 keV, en fonction de leur énergie cinétique, à quatre angles d'émission différents. La simulation porte sur 355 000 collisions, dont 224 275 conduisent à la fragmentation de la molécule. Une distribution de KER est prise en compte dans la simulation (voir texte). Les courbes en couleur sont le résultat de l'ajustement des spectres simulés par une somme de deux Gaussiennes. (A comparer avec les résultats expérimentaux reportés sur la figure 3.2 du chapitre 3).*

Contrairement au cas de la simulation d'une collision *élastique* à trois corps (***Figure 3.6***), la présente simulation conduit à des spectres présentant un profil quasi-gaussien de largeur à mi-hauteur proche de $20\ eV$, dès lors qu'aucune distribution de KER n'est introduite (***Figure 4.12***). Une contribution beaucoup plus étalée apparait au pied du pic, mais son amplitude est négligeable (***Figure 4.12***). Cette largeur de $20\ eV$ est à mi-chemin entre les largeurs du pic fin ($\sim 10\ eV$) et du pic large ($\sim 35\ eV$) obtenues pour une collision *élastique* à trois corps (***Figure 3.6***). Bien que les largeurs obtenues soient comparables, l'inélasticité qui apparait dans la présente simulation (cf. les décalages en énergie observés sur la ***Figure 4.10***) semble altérer la coexistence d'une contribution fine et d'une contribution large aux pics observés (***Figure 4.12***).

La seconde simulation, effectuée avec la distribution de KER, rétabli quant à elle la coexistence de contributions fine et large (***Figure 4.13***). Conformément à l'expérience (***Figure 3.2***), ces contributions fine et large sont d'amplitude (hauteur) comparable (***Figure 4.13***). De plus, l'introduction d'un KER conduit à un net élargissement du pic simulé. Si la largeur à mi-hauteur du pic fin ne dépasse pas $12\ eV$, celle de la contribution large (et majoritaire) dépasse $60\ eV$ (***Figure 4.13***), sans pour autant atteindre la largeur expérimentale ($\sim 180\ eV$).

4.3.5 Conclusion pour le système OH^+ + Ar à 7 keV

Bien que les résultats de la présente simulation avec une distribution de KER ne soient pas en complet accord avec l'expérience (notamment en ce qui concerne la largeur des pics), il y a de fortes présomptions pour que l'introduction d'une distribution de KER plus adaptée (par exemple une distribution plus large) permette de reproduire de façon plus satisfaisante les données expérimentales. Aussi, la présente simulation suggère que la molécule OH^+ est fortement excitée électroniquement en voie d'entrée de la collision, de sorte que l'écrantage des centres atomiques impliqués dans la collision est suffisamment atténué pour qu'une certaine quantité d'énergie cinétique (KER de quelques eV) contribue à l'explosion coulombienne de la molécule.

4.4 Simulation de l'émission des ions H^- suite à la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV

Un certain nombre de choix et d'hypothèses effectués lors de la simulation de la collision $OH^+ + Ar$ sont repris pour la simulation de ce nouveau système collisionnel. Ils seront simplement rappelés, sans en répéter la justification.

4.4.1 Conditions initiales et hypothèses

4.4.1.1 Positions et vitesses initiales

A partir des données de la littérature [108, 109, 110, 111], les valeurs retenues pour les rayons atomiques (ou ioniques) initiaux de l'ion projectile O^+ et des centres O et H de la molécule d'eau sont respectivement :

$$a_{O+,i} = 42\ pm,\ a_{O,i} = 63\ pm \text{ et } a_{H,i} = 32\ pm.$$

Dans cette simulation, la trajectoire initiale du projectile est parallèle à l'axe Oz. Le centre O de la molécule d'eau est initialement au repos et placé à l'origine du repère $Oxyz$. La distance internucléaire initiale entre le centre O et chaque centre H est $d = 1{,}811\ u.a.$ L'angle initial entre les deux branches OH est $\lambda = 104{,}45°$. Dans la suite, on appelle $H_{(1)}$ le centre H qui quitte sa molécule d'origine avec une charge négative. L'autre centre H est appelé $H_{(2)}$. L'orientation initiale de la molécule est choisie aléatoirement. Ainsi, la position initiale de chaque centre est définie de la façon suivante (***Figure 4.14***). :

- centre O de la cible : $\begin{cases} x_O(t=0) = 0 \\ y_O(t=0) = 0 \\ z_O(t=0) = 0 \end{cases}$

- centre $H_{(1)}$: $\begin{cases} x_{H_{(1)}}(0) = d\ \sin\theta_1\ \cos\varphi_1 \\ y_{H_{(1)}}(0) = d\ \sin\theta_1\ \sin\varphi_1 \\ z_{H_{(1)}}(0) = d\ \cos\theta_1 \end{cases}$

- centre $H_{(2)}$:

$$\begin{cases} x_{H_{(2)}}(0) = d\ \sin\lambda\left[\cos\theta_1\ \cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\right] + x_{H_{(1)}}(0)\cos\lambda \\ y_{H_{(2)}}(0) = d\ \sin\lambda\left[\cos\theta_1\ \sin\varphi_1\cos\varphi_2 + \cos\varphi_1\sin\varphi_2\right] + y_{H_{(1)}}(0)\cos\lambda \\ z_{H_{(2)}}(0) = -d\ \sin\lambda\left[\sin\theta_1\ \cos\varphi_2\right] + z_{H_{(1)}}(0)\cos\lambda \end{cases}$$

- ion projectile O^+ : $\begin{cases} x_{O^+}(0) = b\cos\alpha + x_{H_{(1)}}(0) \\ y_{O^+}(0) = b\sin\alpha + y_{H_{(1)}}(0) \\ z_{O^+}(0) = -7\ u.a. \end{cases}$

où b est le paramètre d'impact de l'ion projectile O^+ sur le centre $H_{(1)}$ de la cible d'eau, α l'angle qui définit la position initiale du projectile, et θ_1 et φ_1 (resp. θ_2 et φ_2) les angles polaire et azimutal pour définir l'orientation initiale de la branche $OH_{(1)}$ (resp. $OH_{(2)}$). Les quantités b^2 , α , $\cos\theta_1$, φ_1 et φ_2 sont choisies aléatoirement (pas de tirage sur $\cos\theta_2$ car θ_2 n'intervient pas dans l'expression de la position de $H_{(2)}$). La vitesse initiale du projectile est $\vec{v}_0$, avec $\vec{v}_0 = v_0\ \vec{u}_z$ dirigée suivant l'axe Oz et $v_0 = 0{,}128\ u.a.$

De manière analogue à la simulation avec la cible d'argon, un bon compromis consiste à choisir $z_{O^+}(0) = -7\ u.a.$ pour la cote initiale du projectile. Le choix du domaine de paramètres d'impact b fait également l'objet d'un compromis. Comme dans le cas de l'étude de la collision OH^+ + Ar, on choisit de limiter les simulations aux paramètres d'impact b compris entre 0 et $2\ u.a.$ Enfin, les simulations concernant la cible d'eau sont effectuées en prenant $s = 0{,}5$ (comme pour le système collisionnel précédent).

4.4.1.2 Voie de fragmentation considérée

Lors de la collision $O^+ + H_2O$, les voies de formation de l'ion H^- les plus favorables énergétiquement sont les réactions de réarrangement moléculaire suivantes (cf. Annexe C) :

$$O^+ + H_2O \rightarrow O^+ + H^- + OH^+ \qquad (16{,}99\ eV) \qquad (a)$$

$$O^+ + H_2O \rightarrow O^+ + H^- + O + H^+ \qquad (22{,}37\ eV) \qquad (b)$$

$$O^+ + H_2O \rightarrow O^+ + H^- + O^+ + H \qquad (22{,}39\ eV) \qquad (c)$$

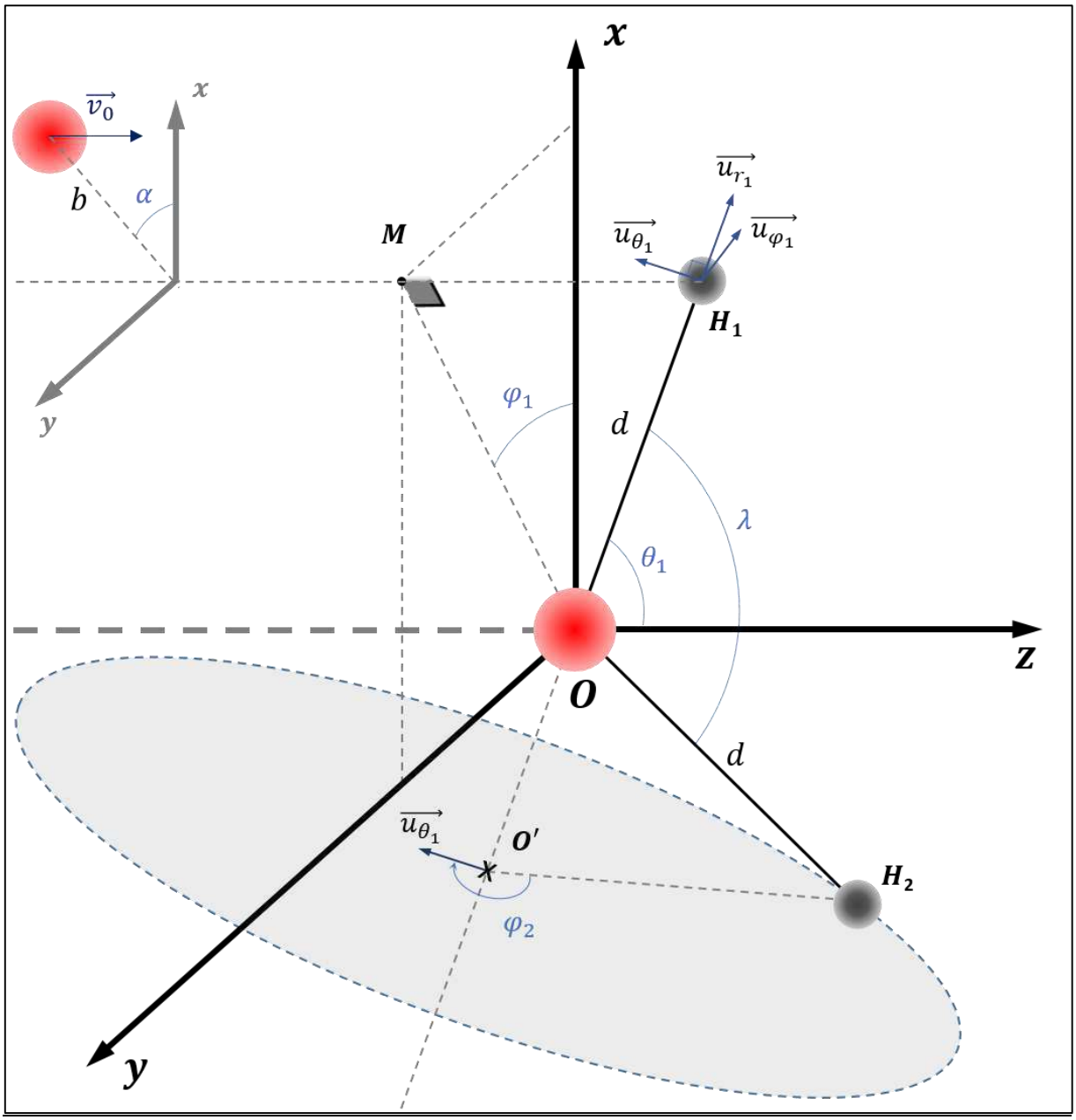

Figure 4.14 *: Coordonnées initiales des centres atomiques lors de la simulation de la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. Le centre O de la molécule d'eau est initialement au repos et situé à l'origine du système de coordonnées. Le centre H actif (noté H_1) a pour coordonnées sphériques d, θ_1 et φ_1 . Le point M est le projeté de H_1 sur le plan Oxy. Les vecteurs de base relatifs au centre H_1 sont $\vec{u}_{r_1} = \sin\theta_1 \cos\varphi_1\, \vec{u}_x + \sin\theta_1 \sin\varphi_1\, \vec{u}_y + \cos\theta_1\, \vec{u}_z$; $\vec{u}_{\theta_1} = \cos\theta_1 \cos\varphi_1\, \vec{u}_x + \cos\theta_1 \sin\varphi_1\, \vec{u}_y - \sin\theta_1\, \vec{u}_z$ et $\vec{u}_{\varphi_1} = -\sin\varphi_1\, \vec{u}_x + \cos\varphi_1\, \vec{u}_y$. Le deuxième centre H de la molécule d'eau (noté H_2) est situé sur le cercle d'axe $\vec{u}_{r_1}$ et de centre O' tel que $\overrightarrow{OO'} = d\cos\lambda\, \vec{u}_{r_1}$, où λ est l'angle entre les branches OH de la molécule d'eau. La position de H_2 sur le cercle est définie par l'angle φ_2 entre les vecteurs $\overrightarrow{O'H_2}$ et $\vec{u}_{\theta_1}$. Sur la base $(O, \vec{u}_{r_1}, \vec{u}_{\theta_1}, \vec{u}_{\varphi_1})$, les coordonnées de H_2 sont $(d\cos\lambda\,, d\sin\lambda\cos\varphi_2\,, d\sin\lambda\sin\varphi_2)$. Le paramètre d'impact b du projectile est défini par rapport au centre H_1.*

La réaction (*a*) est la plus favorable énergétiquement, mais aussi la plus difficile à simuler car elle comporte un ion moléculaire en voie de sortie. Cependant, du point de vue de la simulation proprement dite, c'est-à-dire du point de vue de la cinématique, la réaction (*c*) est assez équivalente à la réaction (*a*) car la masse de l'ion O^+ est très voisine de celle de OH^+. De plus, on s'attend à ce que le fragment $H_{(2)}$ de la réaction (*c*) influence peu la trajectoire de l'anion H^- car sa charge est nulle aussi bien en voie d'entrée qu'en voie de sortie. Par conséquent, à défaut de traiter la réaction (*a*), les présentes simulations portent exclusivement sur la réaction (*c*) (même si de futures simulations sont envisagées pour la réaction (*b*)).

Pour la réaction (*c*), les valeurs utilisées pour les états de charge initial et final de chaque centre atomique sont :

- charges initiales : $q_{O+,i} = 1$, $q_{O,i} = 0$, $q_{H_{(1)},i} = 0$ et $q_{H_{(2)},i} = 0$.
- charges finales : $q_{O+,f} = 1$, $q_{O,f} = 1$, $q_{H_{(1)},f} = -1$ et $q_{H_{(2)},f} = 0$.

Pour cette même réaction, les valeurs retenues pour les rayons atomiques finaux de l'ion projectile O^+ et des centres O et H de la molécule d'eau sont [108, 109, 110, 111] :

$$a_{O+,f} = 42\ pm,\ a_{O,f} = 42\ pm, \text{ et } a_{H_{(1)},f} = 154\ pm \text{ et } a_{H_{(2)},f} = 53\ pm.$$

4.4.1.3 Autres hypothèses simplificatrices

Pour les mêmes raisons que celles invoquées lors de l'étude de la collision OH^+ + Ar, la probabilité pour qu'un centre H issu de la molécule d'eau devienne négatif est supposée indépendante de b dans le domaine de paramètres d'impact $[0, 2\ u.a]$. Ainsi, on divise le taux de comptage calculé $N_\theta(\varepsilon, \theta)$ par $\sin\theta$ pour obtenir un nombre $N_\Omega(\varepsilon, \theta)$ qui sera supposé directement proportionnel à $\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon\, d\Omega}(\varepsilon, \theta)$ et que l'on comparera aux sections efficaces expérimentales.

Pour tenter de simuler une libération d'énergie cinétique au sein d'un complexe collisionnel électroniquement excité, certaines de nos simulations sont effectuées en supposant que la molécule d'eau amorce une explosion coulombienne en voie d'entrée. Cette amorce d'explosion est simulée en ajoutant à la vitesse du centre

$H_{(1)}$ une vitesse $\vec{v}_{KER} = v_{KER}\,\vec{u}_{OH}$ selon l'axe OH et orientée de O vers $H_{(1)}$. La fragmentation d'une liaison OH induite par collision présente une distribution de KER qui s'étend jusqu'à $30\,eV$, avec un maximum autour de $15\,eV$ ([96] et références internes). Cependant, dans cette simulation, on se limite à l'ajout d'un KER beaucoup plus faible en moyenne. Ici, l'énergie cinétique E_{KER} associée à la vitesse $\vec{v}_{KER}$ ($E_{KER} = \frac{1}{2} m_H\, v_{KER}^2$) est choisie aléatoirement en supposant qu'elle est distribuée selon une distribution normale (gaussienne) d'espérance μ égale à $0\,eV$ et d'écart type σ égal à $6\,eV$ (***Figure 4.15***). Pour les mêmes raisons que précédemment, le rajout de $\vec{v}_{KER}$ a été effectué lorsque $z_{O^+} = -1\,u.a.$, en voie d'entrée de la collision.

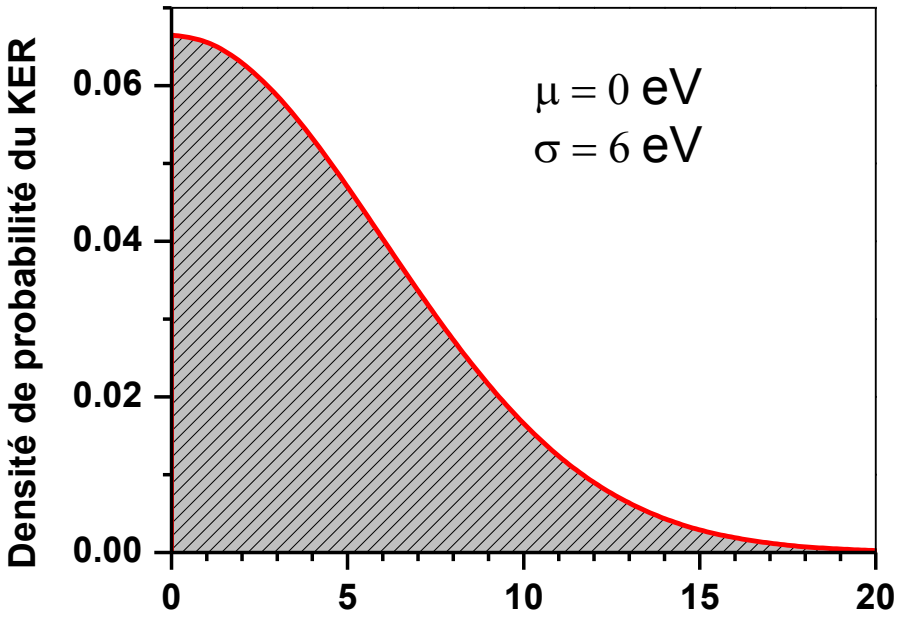

Figure 4.15 *: Distribution normale (gaussienne) de KER d'espérance égale à 0 eV et d'écart type de 6 eV. Le KER moyen est de 4,8 eV.*

Comme les collisions ne conduisent pas toutes à la rupture de la liaison $OH_{(1)}$, il faut trier les évènements pour ne retenir que ceux qui autorisent l'émission des ions H^-. Comme précédemment, pour effectuer ce tri, nous faisons l'hypothèse que si la distance entre O et $H_{(1)}$ est supérieure à $6\,u.a.$ à la fin de la simulation, c'est-à-dire au bout du temps $t = t_{max} = 10^5\,u.a.$, la liaison $OH_{(1)}$ est définitivement rompue.

4.4.2 $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV : Simulation de l'émission H^- sans introduction de KER

4.4.2.1 Sections efficaces d'émission des ions H^-

La ***Figure 4.16*** présente la section efficace doublement différentielle (en énergie et en angle solide) d'émission des ions H^- à partir de la molécule, obtenue lorsque l'on ne tient nullement compte d'une éventuelle excitation électronique des partenaires de la collision en voie d'entrée (pas d'introduction de distribution de KER). Dans ces conditions, la simulation prévoit que l'émission des ions H^- s'effectue préférentiellement à basse énergie, suite à des collisions douces. Ceci est qualitativement conforme aux observations expérimentales. En outre, la simulation prédit l'émission d'ions H^- à des énergies élevées ($> 100\ eV$) qui, en moyenne, sont égales aux énergies attendues dans le cas d'une collision élastique entre l'ion projectile et l'un des centres H de la cible.

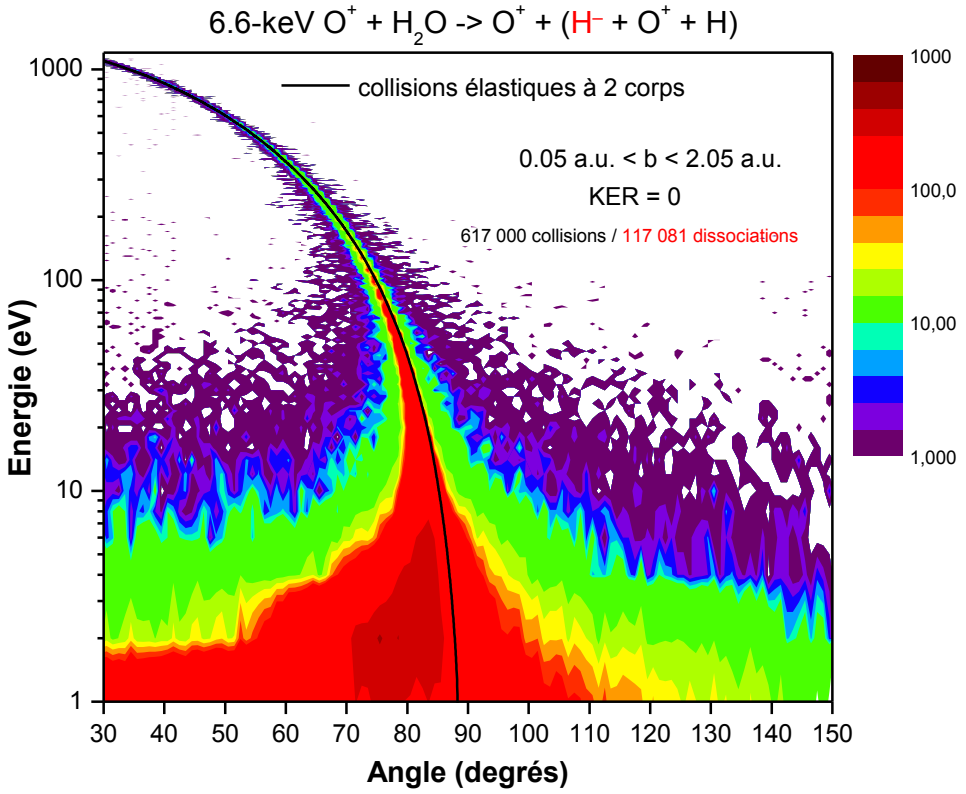

Figure 4.16 *: Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- lors de la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. La simulation porte sur 617 000 collisions, dont 117 081 conduisent à la fragmentation de la molécule d'eau suivie de l'émission d'un ion H^-. Aucun KER n'est introduit dans la simulation. La courbe donne l'énergie d'émission attendue pour une collision élastique à deux corps entre O^+ et H.*

Pour une comparaison plus approfondie avec l'expérience, les spectres obtenus à divers angles particuliers sont extraits des données de la ***Figure 4.16*** et sont reportés sur la ***Figure 4.17*** (courbe et symboles en noir). Sur cette même figure, les spectres expérimentaux sont présentés en rouge et, quand cela est possible, la contribution relative de l'émission H^- (mesurée par spectroscopie de masse) est indiquée par les points en vert. Pour construire la ***Figure 4.17***, nous nous sommes focalisés sur l'émission vers l'avant (angles inférieurs à $90°$) où la comparaison expérience/simulation est la plus exigeante puisque qu'elle comporte à la fois une contribution liée aux collisions douces et une contribution liée aux collisions violentes. La comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la simulation révèle trois faits marquants :

(*i*) les pics binaires simulés sont beaucoup plus fins que les pics observés expérimentalement (on rappelle que la largeur expérimentale des pics binaires est largement supérieure à celle attendue si elle ne provenait que du fait que la résolution du spectromètre est de $5\ \%$ et du fait que la dispersion en énergie du faisceau est de $\sim 0{,}5 - 1\ \%$),

(*ii*) dans la simulation, l'émission à basse énergie lors de collisions douces est sous-estimée par rapport à celle survenant lors de collisions violentes,

(*iii*) contrairement aux observations expérimentales, la simulation prédit une émission des ions H^- prépondérante aux angles proches de $90°$. Par exemple, à $1\ eV$, la section efficace simulée est ~ 10 fois plus élevée à $85°$ qu'à $40°$.

On peut aisément comprendre le désaccord (*i*) en traçant les trajectoires simulées des partenaires de la collision, comme illustré sur la ***Figure 4.18***. Lorsque le paramètre d'impact de l'ordre du dixième d'unité atomique, le centre H subit une forte répulsion, de sorte que, dans le cadre de la présente simulation, tout se passe comme si la collision s'apparentait à une collision à deux corps qui, de surcroît, est quasi-élastique. Ainsi, dans la présente simulation de collisions à très petits paramètres d'impact, l'angle et l'énergie d'émission des centres H sont des fonctions quasiment bijectives du paramètre d'impact, ce qui implique que les pics binaires simulés sont fins.

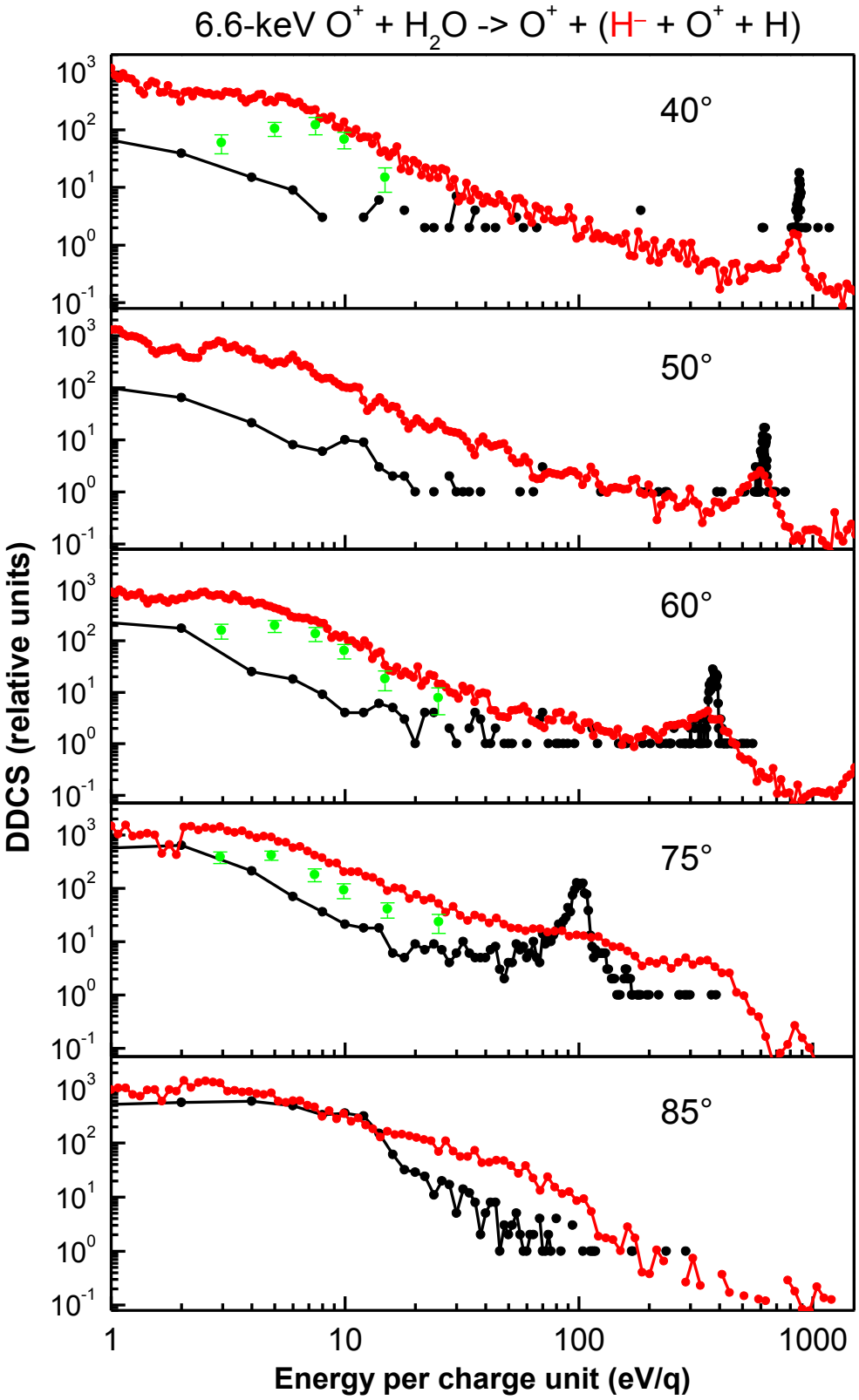

Figure 4.17 : *Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- lors de la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. En noir, résultats de la simulation en l'absence de KER. En rouge, spectres expérimentaux obtenus par spectroscopie électrostatique. En vert, contribution de l'émission H^- aux spectres expérimentaux.*

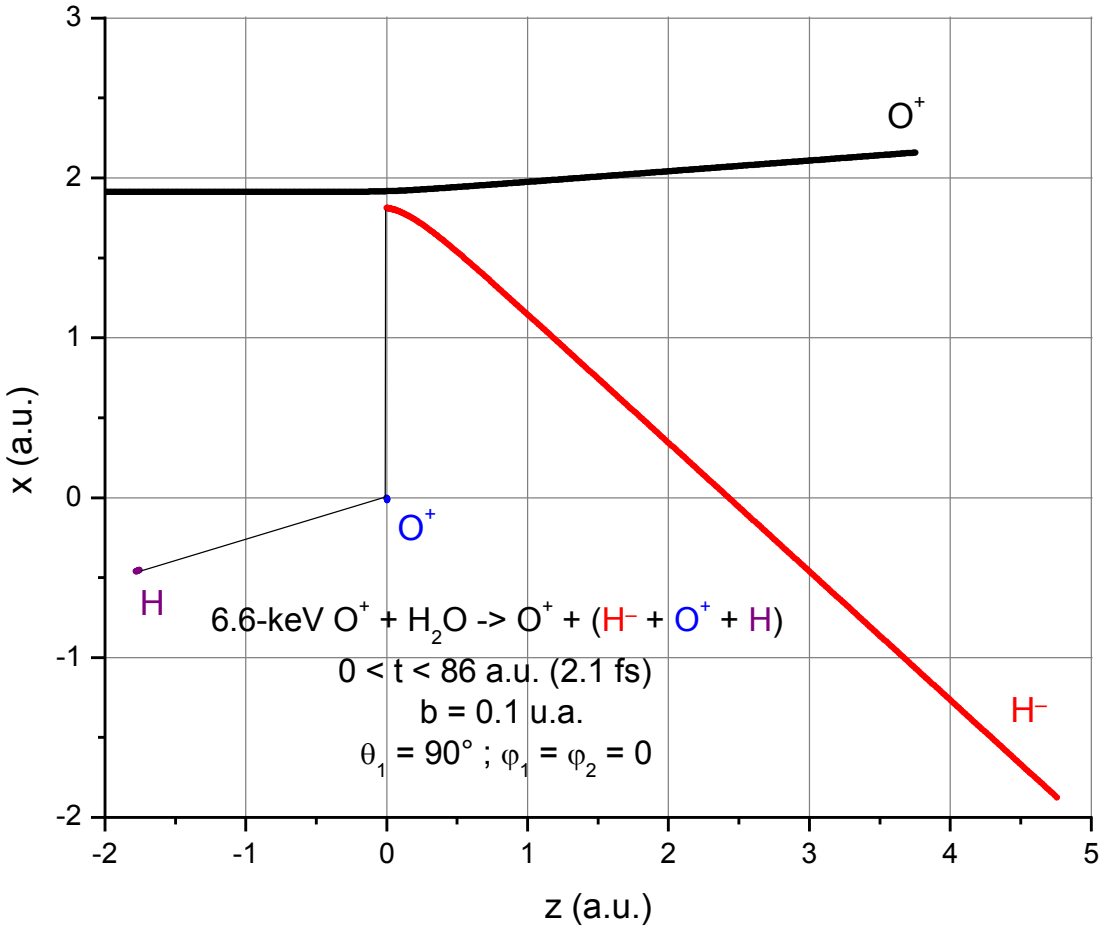

Figure 4.18 : *Trajectoires simulées des différents centres atomiques prenant part à la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. La simulation porte sur le cas où le paramètre d'impact est de* 0,1 *u.a. et où la branche OH active est initialement perpendiculaire au faisceau incident. Pour faciliter la représentation graphique, les 4 centres atomiques sont initialement placés dans le même plan (plan Oxz).*

Le fait que l'émission des ions H^- soit sous-estimée dans la présente simulation peut être compris comme étant dû à l'attraction entre l'ion H^- et l'ion O^+ issus de la cible, comme le suggèrent les trajectoires simulées et reportées sur la ***Figure 4.19*** dans le cas où le paramètre d'impact est de 1 u.a. Dans ce cas, le centre H reçoit une impulsion si faible que l'ion H^- ne peut se libérer de l'ion O^+. La simulation prévoit alors que ces ions demeurent liés pour former un complexe moléculaire qui vibre et tourne sur lui-même sans se dissocier (***Figure 4.19***). Dans la présente simulation, cette situation est fréquente, de sorte que le nombre d'ions H^- séparés de l'oxygène et détectés dans la simulation est fortement réduit dans le domaine des basses énergies d'émission (c'est-à-dire lorsque le paramètre d'impact est de l'ordre de l'unité atomique ou plus).

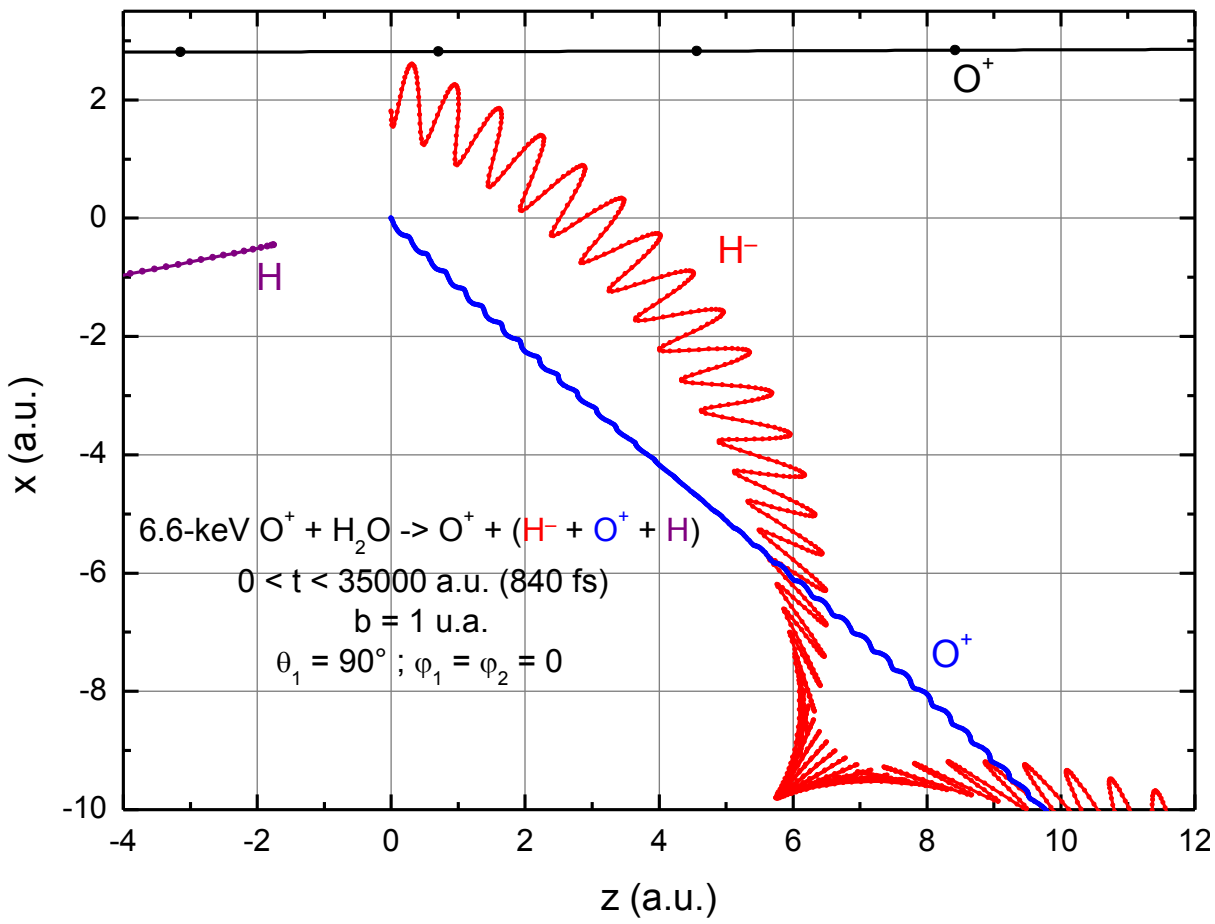

Figure 4.19 : *Trajectoires simulées des différents centres atomiques prenant part à la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. La simulation porte sur le cas où le paramètre d'impact est de 1 u.a. et où la branche OH active est initialement perpendiculaire au faisceau incident. Pour faciliter la représentation graphique, les 4 centres atomiques sont initialement placés dans le même plan (plan Oxz).*

Le point (iii) relatif à l'anisotropie de l'émission H^- devient très largement visible si on intègre en énergie la section efficace doublement différentielle simulée. On obtient alors la section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^- en fonction de l'angle. Sur la ***Figure 4.20***, on voit une émission très prépondérante à environ 80°. La section efficace varie d'un facteur ~ 10 lorsque l'angle d'émission passe de 40° à 80°. Cette anisotropie n'est pas loin d'être aussi marquée que celle que l'on observerait si le système collisionnel était réduit à deux corps (O projectile et H cible) en interaction purement élastique (***Figure 4.20***). Expérimentalement, l'anisotropie est beaucoup moins marquée (seule la contribution des pics binaires suit les prédictions du modèle élastique à deux corps, mais cette contribution est mineure). En outre, la ***Figure 4.20*** illustre l'effet

des 3ème et 4ème corps (O et $H_{(2)}$) qui autorise le centre $H_{(1)}$ de reculer vers des angles arrière (> 90°).

Le présent calcul porte sur 617 000 simulations de la réaction (*i*). Pourtant, seules 117 081 d'entre elles conduisent à la libération effective de l'ion H^-. Comme mentionné précédemment, les autres simulations se terminent par la recombinaison des fragments H^- et O^+ en une molécule OH excitée mais stable (***Figure 4.19***). On peut envisager que le déficit obtenu à basse énergie par la simulation s'explique par un faible taux de fragmentation lors des collisions douces à grand paramètres d'impact.

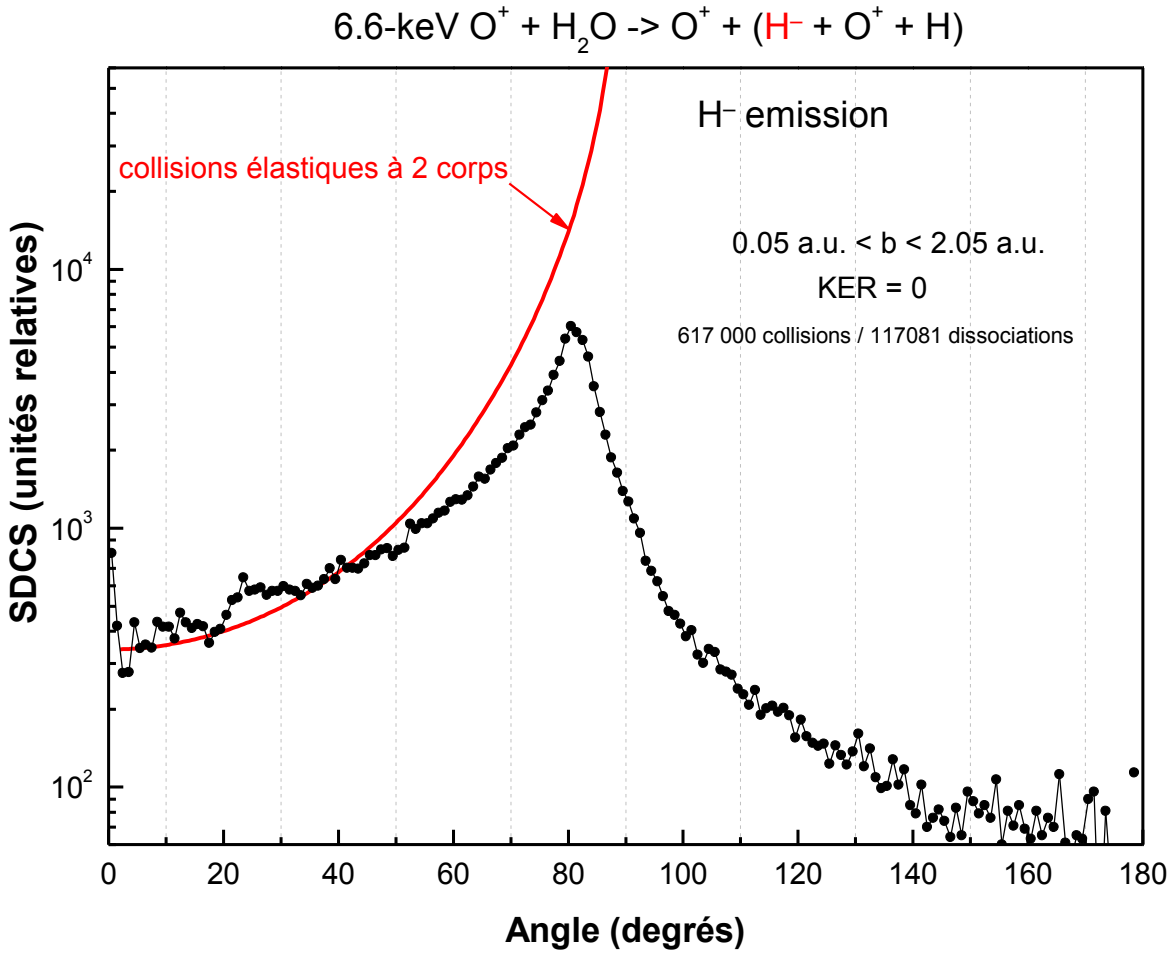

Figure 4.20 : *Section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^- lors de la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. La simulation porte sur 617 000 collisions, dont 117 081 conduisent à la fragmentation de la molécule d'eau suivie de l'émission d'un ion H^-. Aucun KER n'est introduit dans la simulation. La courbe rouge donne la section efficace attendue pour une collision élastique à deux corps (collision binaire entre O^+ et H).*

4.4.2.2 Taux de fragmentation de la molécule H_2O en fonction du paramètre d'impact

Le taux de fragmentation déduit de la présente simulation est présenté dans la ***Figure 4.21***, en fonction du paramètre d'impact b du projectile O^+ sur le centre $H_{(1)}$. Alors que 100 % des réactions (c) consécutives à des collisions à petit paramètre d'impact se traduisent par l'émission d'un ion H^-, moins de 10 % des collisions à des paramètres d'impact compris entre ~ 1 et $2\,u.a.$ résultent en une fragmentation de la molécule cible. Ce taux très faible est possiblement la cause du déficit d'émission observé dans la simulation à basse énergie d'émission (***Figure 4.17***).

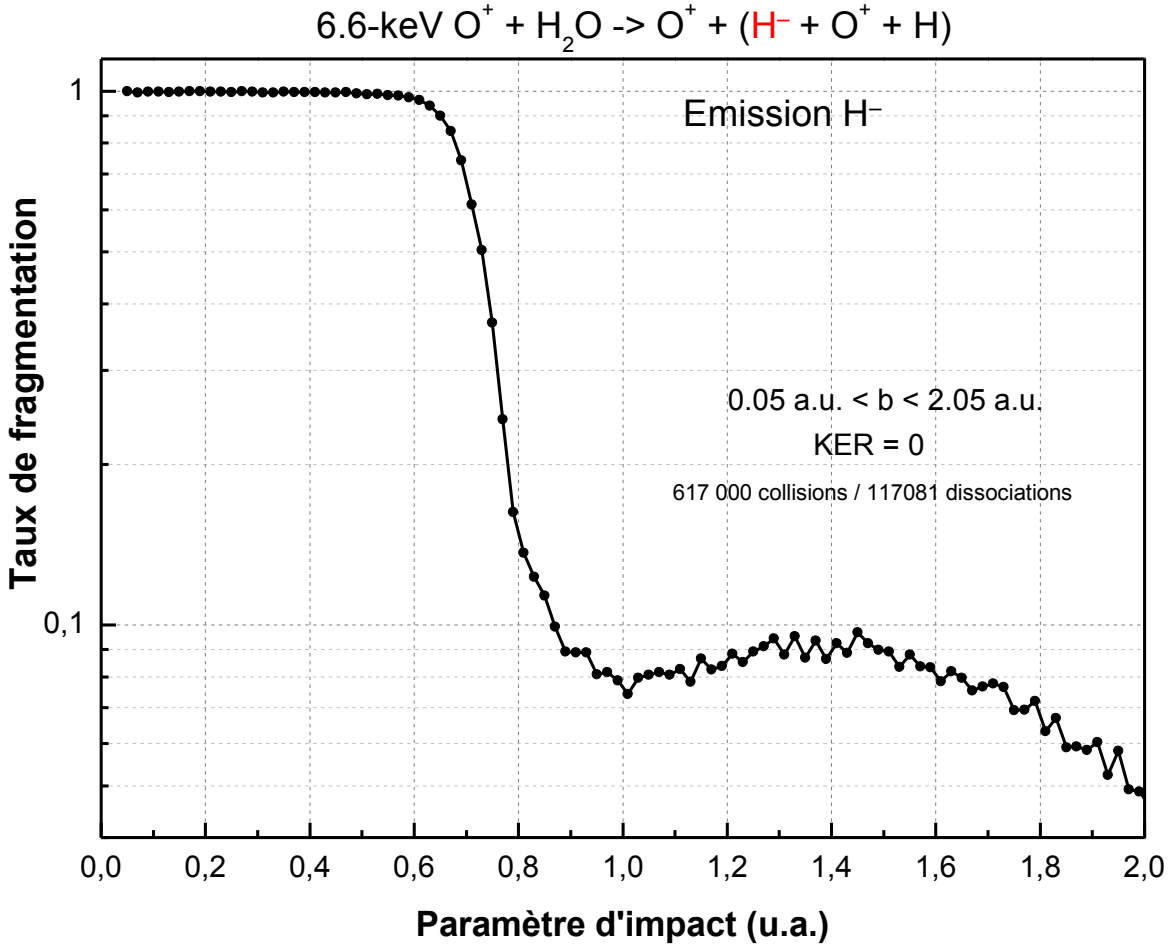

Figure 4.21 : *Collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. Taux de fragmentation des liaisons OH de la molécule d'eau en fonction du paramètre d'impact b du projectile O^+ sur le centre H actif de la molécule cible. La simulation porte sur 617 000 collisions, dont 117 081 conduisent à l'émission de l'anion H^-. Aucun KER n'est introduit dans la simulation.*

A ce stade, on peut anticiper que la prise en compte d'une excitation électronique des partenaires de la collision (en introduisant une distribution de KER) augmente le taux de fragmentation, et donc le taux de formation des ions H^- de basse énergie. De plus, une distribution de KER est susceptible de conduire à un élargissement des pics binaires et à un aplatissement de la dépendance angulaire de la section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^-.

4.4.3 $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV : Simulation de l'émission H^- avec introduction du KER

Au vu des résultats précédents, on cherche maintenant à simuler l'explosion coulombienne consécutive à une excitation électronique des partenaires de la collision en voie d'entrée de la collision. Pour cela, on adopte la méthode exposée dans le paragraphe 4.3.1.3, en faisant l'hypothèse d'une libération d'énergie cinétique (KER) suivant une distribution normale d'espérance nulle et d'écart type σ égal à 6 eV (***Figure 4.15***). Dans ces conditions, le KER moyen de 4,8 eV.

4.4.3.1 Taux de fragmentation de la molécule d'eau en fonction du paramètre d'impact

Le taux de fragmentation obtenu après introduction du KER est présenté dans la ***Figure 4.22***, en fonction du paramètre d'impact b du projectile O^+ sur le centre $H_{(1)}$. L'effet de la distribution de KER choisie ici est notable sur le taux de fragmentation des liaisons OH de la molécule cible. Alors que moins de 10 % des molécules cibles fragmentent en l'absence de KER, plus de 50 % d'entre elles se dissocient avec une distribution de KER présentant une moyenne de 4,8 eV. On s'attend donc à ce que l'introduction d'une distribution de KER ait une influence notable sur les sections efficaces différentielles d'émission des ions H^-.

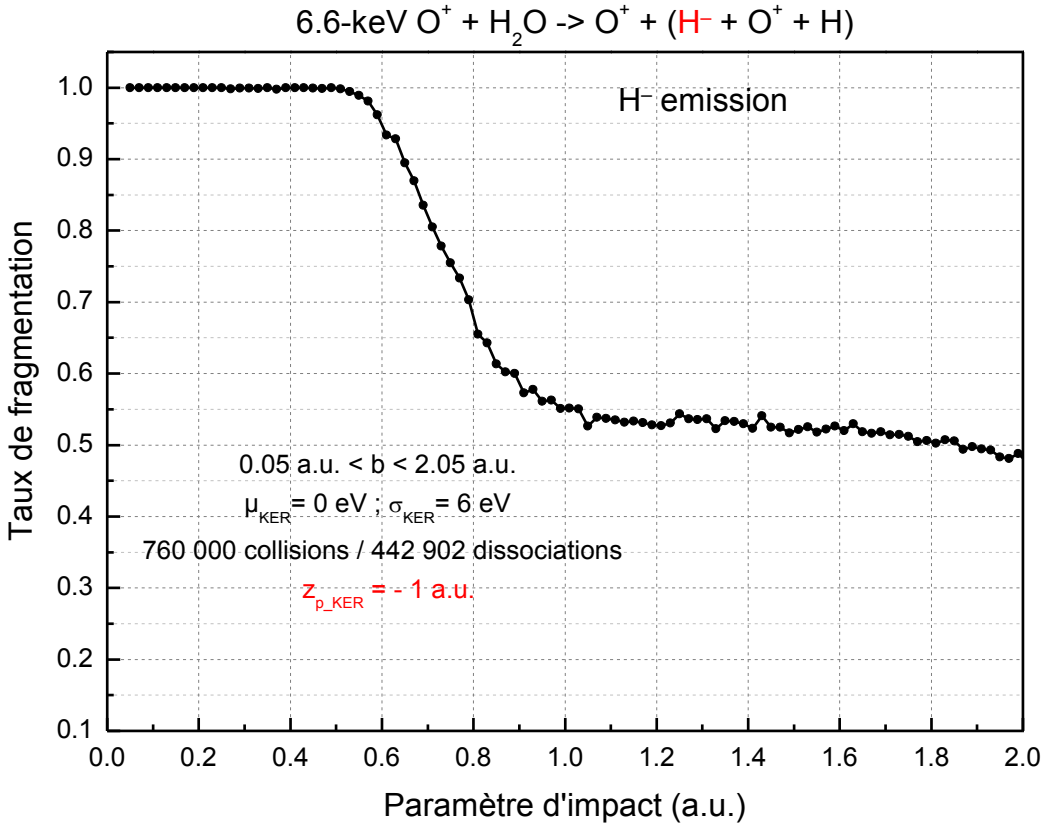

Figure 4.22 : *Collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. Taux de fragmentation des liaisons OH de la molécule d'eau en fonction du paramètre d'impact b du projectile O^+ sur le centre H actif de la molécule cible. La simulation porte sur 760 000 collisions, dont 442 902 conduisent à l'émission de l'anion H^-. Une distribution de KER est introduite dans la simulation (voir texte).*

4.4.3.2 Section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^-

La section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^- obtenue en introduisant la distribution de KER est présentée sur la ***Figure 4.23*** en fonction de l'angle d'émission. On constate cette fois que la prise en compte d'une distribution de KER conduit à une faible anisotropie de l'émission des ions H^-. La plupart des ions H^- de basse énergie qui étaient préférentiellement émis à ~ 80° en l'absence de KER sont maintenant redistribués dans un large domaine angulaire sous l'effet du KER non nul. Avec la distribution de KER utilisée, la section efficace ne varie plus que d'un facteur ~ 2 lorsque l'angle d'émission passe de 40° à 80°. Ce résultat est conforme aux observations expérimentales.

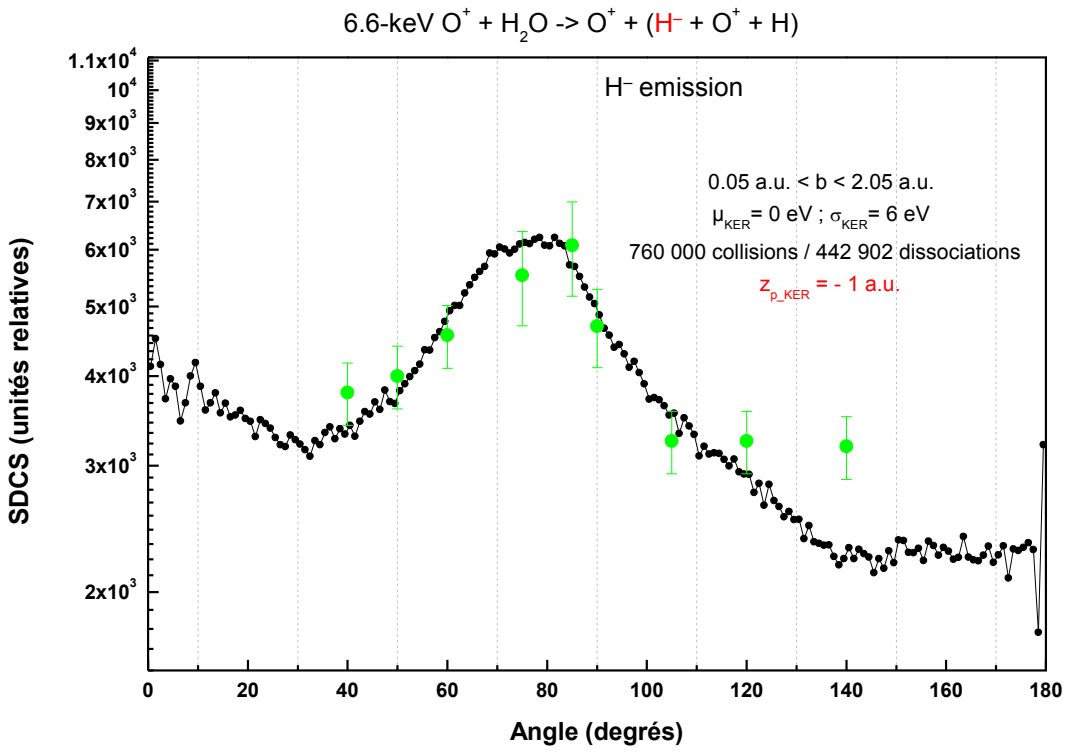

Figure 4.23 : *Section efficace simplement différentielle en angle d'émission des ions H^- lors de la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. La simulation porte sur 760 000 collisions, dont 442 902 conduisent à l'émission de l'anion H^-. Une distribution de KER est introduite dans la simulation (voir texte). Les points en vert représentent les données expérimentales.*

4.4.3.3 Section efficace doublement différentielle en énergie et en angle d'émission des ions H^-

La ***Figure 4.24*** présente la section efficace doublement différentielle (en énergie et en angle solide) d'émission des ions H^- à partir de la molécule, obtenue lorsque l'on tente de tenir compte d'une excitation électronique en voie d'entrée en introduisant la distribution de KER précédemment décrite. Comparativement au cas où aucun KER n'est introduit (***Figure 4.16***), cette nouvelle simulation prévoit une émission accrue des ions H^- à basse énergie, suite à des collisions douces. Ceci va dans le sens des observations expérimentales. En outre, cette nouvelle simulation prédit également l'émission d'ions H^- à des énergies élevées ($> 100\ eV$) qui, en moyenne, sont égales aux énergies attendues dans le cas d'une collision élastique entre l'ion O^+ et l'un des centres H de la cible. De la comparaison de la ***Figure 4.16*** avec la ***Figure 4.24***, il semble que, conformément aux attentes, l'ajout d'une distribution de KER conduise à un élargissement des distributions en énergie des anions émis à haute énergie.

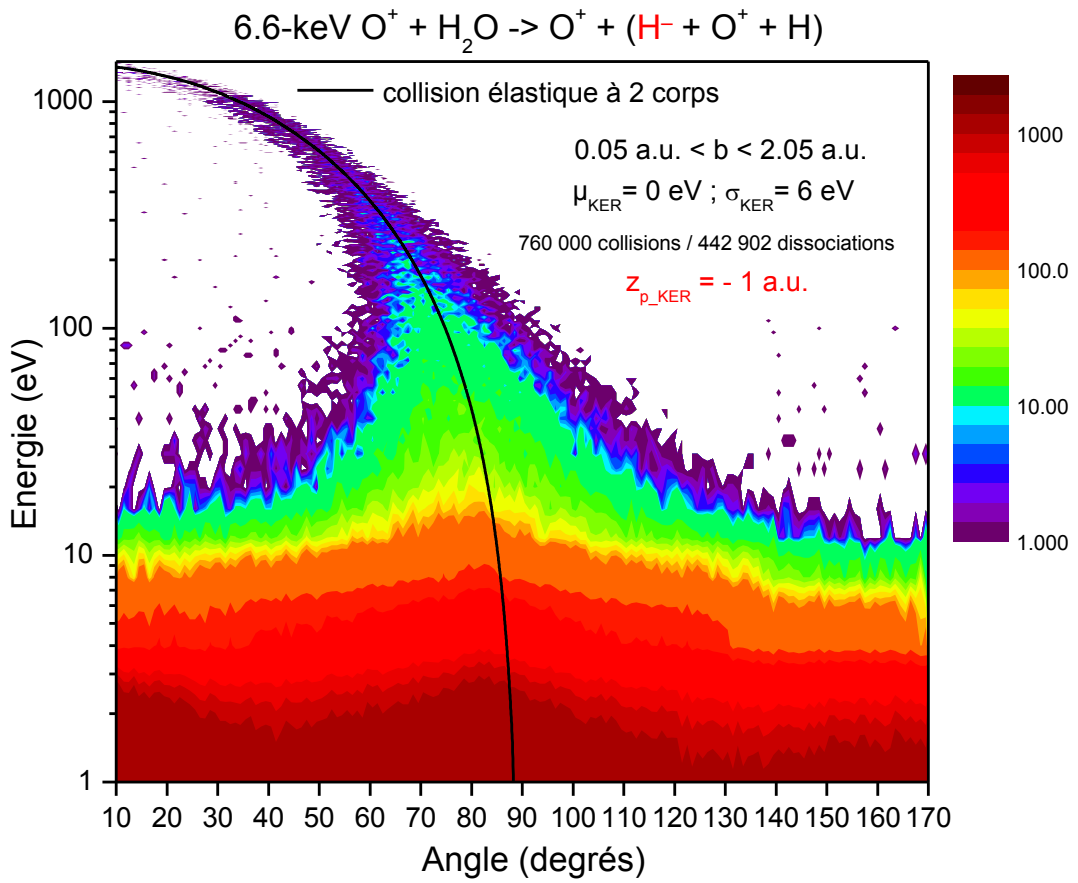

Figure 4.24 : *Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- lors de la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. La simulation porte sur 760 000 collisions, dont 442 902 conduisent à la fragmentation de la molécule d'eau suivie de l'émission d'un ion H^-. Une distribution de KER est introduite dans la simulation. L'échelle de couleurs est logarithmique. La courbe donne l'énergie d'émission attendue pour une collision élastique à deux corps (collision binaire entre O^+ et H).*

Pour une comparaison plus quantitative avec l'expérience, nous nous focalisons maintenant sur quelques angles d'émission vers l'avant et vers l'arrière. Certains des résultats présentés dans la ***Figure 4.24*** sont reportés sur la ***Figure 4.25*** et la ***Figure 4.26*** (courbe et symboles en noir) et comparés avec les spectres expérimentaux (en rouge). Quand cela est possible, la contribution relative de l'émission H^- est indiquée par les points en vert.

La comparaison entre les données expérimentales et les résultats de cette nouvelle simulation montre que les désaccords observés précédemment en l'absence de KER sont assez nettement corrigés :

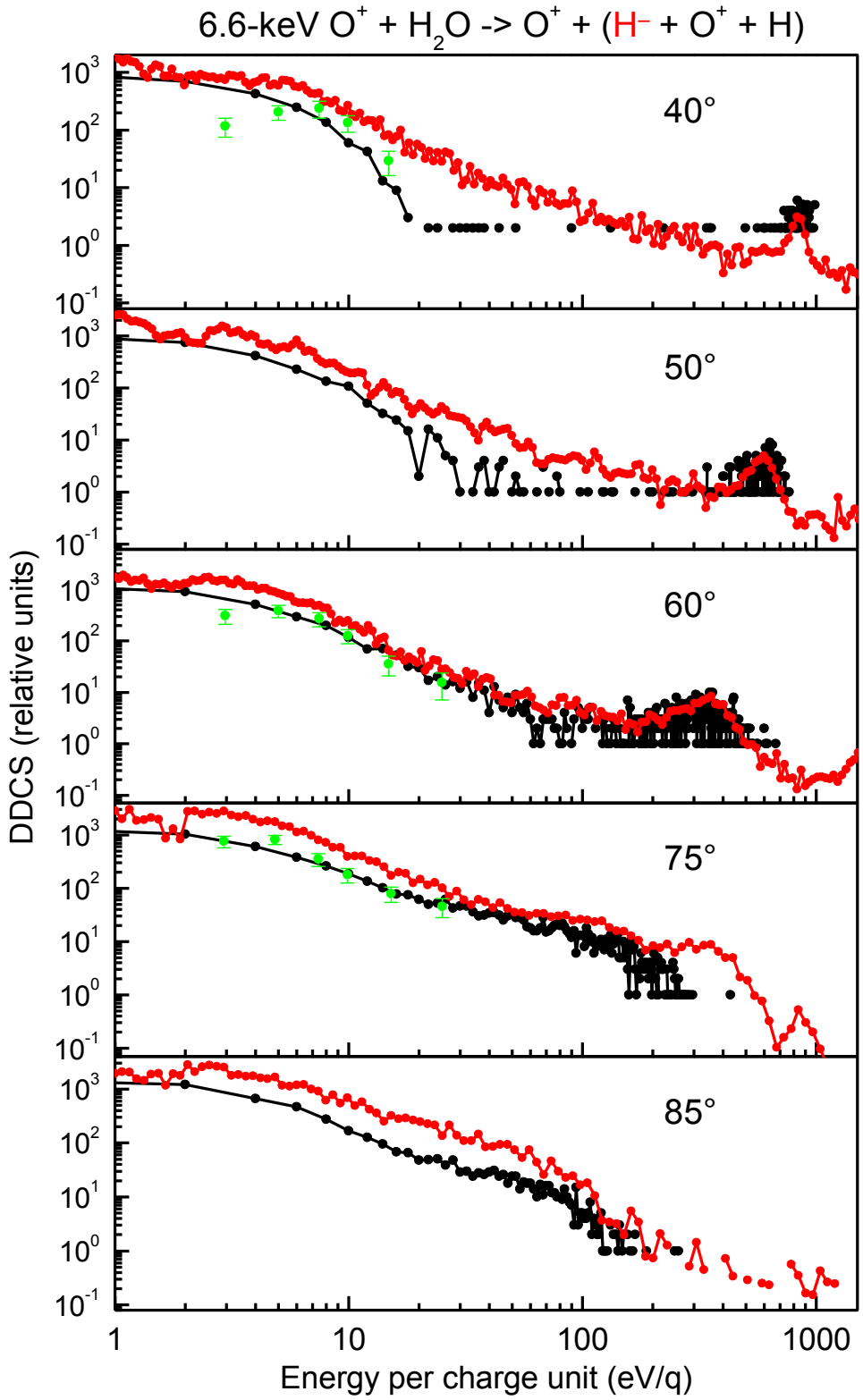

Figure 4.25 : *Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- vers l'avant lors de la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. En noir, résultats de la simulation avec prise en compte d'une distribution gaussienne de KER (espérance de 0 eV, déviation standard de 6 eV). En rouge, spectres expérimentaux obtenus par spectroscopie électrostatique. En vert, contribution de l'émission H^- aux spectres expérimentaux.*

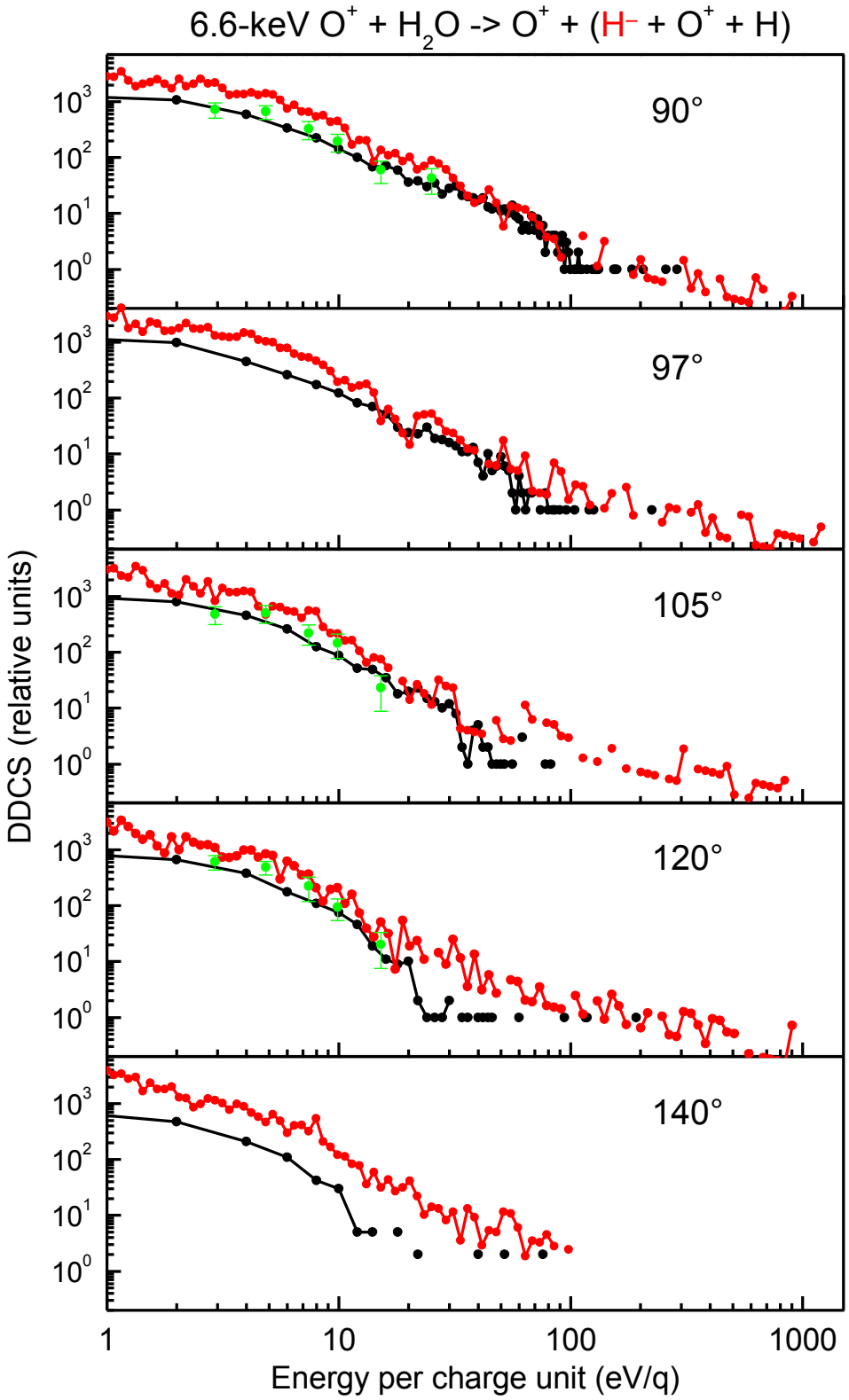

Figure 4.26 : *Sections efficaces doublement différentielles (en énergie et en angle) d'émission des ions H^- vers l'arrière lors de la collision $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV. En noir, résultats de la simulation avec prise en compte d'une distribution gaussienne de KER (espérance de 0 eV, déviation standard de 6 eV). En rouge, spectres expérimentaux obtenus par spectroscopie électrostatique. En vert, contribution de l'émission H^- aux spectres expérimentaux.*

(*i*) les pics binaires simulés sont maintenant d'une largeur voisine de celle observée expérimentalement,

(*ii*) cette nouvelle simulation prédit une émission à basse énergie lors de collisions douces dans une proportion relativement proche de celle mesurée expérimentalement.

Le principal désaccord entre la simulation et l'expérience apparait aux énergies comprises entre 1 et 3 eV. Ceci peut être dû à la simplicité de certaines hypothèses. Celle qui consiste à supposer (et donc à introduire) une distribution de KER identique, quelque soit le paramètre d'impact, est certainement critiquable. Utiliser une distribution de KER dont la déviation standard diminue lorsque le paramètre d'impact augmente serait certainement une façon plus réaliste de modéliser l'émission des ions H^-. En effet, le taux de fragmentation (taux de libération d'un ion H^-) obtenu aux paramètres d'impact proches de $2\,u.a.$ (***Figure 4.22***) est vraisemblablement surestimé par rapport à la réalité.

4.4.4 Conclusion pour le système $O^+ + H_2O$ à 6,6 keV

La simulation avec prise en compte d'une distribution de KER conduit à un accord globalement satisfaisant avec l'expérience, non seulement pour la section efficace simplement différentielle en angle d'émission, mais aussi pour la section efficace doublement différentielle en angle et en énergie d'émission des ions H^-. La présente simulation suggère que la molécule d'eau est fortement excitée électroniquement en voie d'entrée de la collision, de sorte que l'écrantage des centres atomiques impliqués est suffisamment atténué pour qu'une certaine quantité d'énergie cinétique contribue à l'explosion coulombienne de la molécule. Notamment, les résultats de la ***Figure 4.25*** et la ***Figure 4.26*** montrent que même des KER inférieurs à ceux observés antérieurement ([96] et références internes) peuvent suffire à expliquer les principales caractéristiques des distributions en énergie et en angle d'émission des ions H^- émis à partir de la molécule d'eau.

4.5 Conclusion sur les simulations

Un modèle simple a été conçu et utilisé pour simuler l'émission des ions H^- après fragmentation de molécules hydrogénées induite par collision. Les résultats obtenus, qu'il s'agisse de l'émission de H^- à partir de l'ion OH^+ en collision avec l'argon ou de celle à partir de la molécule d'eau par impact d'un ion O^+ de basse énergie ($\sim 400\, eV/u.m.a.$), semblent valider l'hypothèse selon laquelle la molécule est fortement excitée en voie d'entrée. Si le complexe collisionnel est fortement excité, on peut envisager que la capture d'électrons par le proton éjecté survienne suffisamment tardivement pour que l'on puisse invoquer un processus quasi-séquentiel pour la formation des anions H^-. Dans ce scénario, la première étape consiste en un transfert d'impulsion au proton par répulsion coulombienne noyau-proton, tandis que la seconde étape correspond à la capture et à la stabilisation de deux électrons par ce même proton.

Au regard de la présente modélisation, il semble que tout se passer comme si, dans un domaine de paramètres d'impact étendu ($[\sim 0; 2]\ u.a$), la probabilité pour qu'un centre H donné capture et stabilise deux électrons dépendait peu du paramètre d'impact avec lequel il effectue sa collision avec un centre atomique plus lourd (O, Ar). A défaut de pouvoir en apporter la preuve, ceci est cohérent avec le fait que la fraction des anions parmi les centres H éjectés ne dépend pas de l'impulsion qui leur est transmise lors de leur interaction avec l'autre partenaire de la collision.

Une étude théorique plus élaborée serait bienvenue pour confirmer (ou infirmer) la présente interprétation des données expérimentales.

Conclusion générale et perspectives

Suite aux travaux de Juhàsz et al. [97], nous montrons dans cette thèse que la formation de l'ion négatif le plus fragile (l'ion H^-) lors de collisions violentes entre un ion atomique (respectivement moléculaire) simplement chargé et une molécule neutre (respectivement un atome), où l'un des deux partenaires contient au moins un atome d'hydrogène, est un processus général. Cet ion négatif peut être formé à partir d'un ion projectile moléculaire simplement chargé par la diffusion d'un centre atomique d'hydrogène sur un centre atomique cible, ou par le recul d'un centre d'hydrogène de la molécule cible après l'impact d'un ion atomique projectile. Ces collisions violentes se caractérisent par de petits paramètres d'impact ($\lesssim 1\, u.a.$) où le centre atomique d'hydrogène interagit de façon privilégiée avec l'un des autres centres atomiques partenaires de la collision.

Pour étudier ce processus de formation des ions H^-, nous avons dans un premier temps effectué des mesures complémentaires à celles de Juhàsz et al. [97], afin de détecter les ions H^- émis à faible angles de diffusion ($\leq 30°$), lors des collisions entre l'ion OH^+ à $7\, keV$ ($412\, eV/u.m.a.$) et une cible d'argon. Nous avons ensuite exploré la formation des ions H^- à partir de la molécule d'eau lors de la collision $O^+ + H_2O$ à la même vitesse ($412\, eV/u.m.a.$). Ces mesures n'auraient pu être menées à bien sans le développement préalable d'un filtre magnétique capable d'empêcher les électrons de traverser le spectromètre, de manière à ce que les anions soient pratiquement les seuls à pouvoir atteindre le détecteur.

Les spectres donnent, à un angle donné, le taux de comptage des particules négativement chargées en fonction de leur énergie cinétique *par unité de charge*. Ils sont normalisés en termes de sections efficaces doublement différentielles (DDCS) en énergie et en angle solide d'émission des anions. L'identification des ions négatifs responsables des structures de pics observés à haute énergie est réalisée en calculant la cinématique des différents scénarios de collisions binaires élastiques pouvant avoir lieu entre les différents centres atomiques. Ces pics, élargis à leur base, n'ont pas la forme d'une fonction de Gauss. L'interaction non

négligeable avec un troisième centre atomique explique en partie cet élargissement.

L'intégration en énergie de ces pics donne accès à la section efficace simplement différentielle (SDCS) en angle solide d'émission de l'ion concerné. Même si elle est de deux ordres de grandeur plus faible, la SDCS de formation de l'ion H^- présente la même dépendance angulaire que celle calculée pour la diffusion rigoureusement élastique d'un atome d'hydrogène sur l'un des centres atomiques plus lourds de l'autre partenaire de la collision. Ce résultat constitue une preuve que les anions H^- à l'origine des pics observés sont formés lors de collisions violentes *quasi*-élastiques entre *essentiellement* deux corps (H et Ar, ou H et O, dans cette étude). Ce résultat montre aussi que la population relative de cet ion fragile parmi tous les centres H émis (H^+, H^0 et H^-) est indépendante de l'angle d'émission des anions.

Parallèlement aux mesures effectuées pour les anions émis, nous avons exploré la formation des cations en fonction de leur angle d'émission et de leur énergie cinétique par unité de charge. Les positions en énergie des pics dus aux cations H^+ sont les mêmes que celles observées pour les ions H^-. La SDCS relative aux pics H^+ est ~ 100 fois plus grande que la SDCS associée aux pics H^- et le fait remarquable est qu'elle suit la même dépendance angulaire. Ce dernier point permet de généraliser la conclusion faite initialement pour les anions : quel que soit leur état de charge, les ions à l'origine des pics observés expérimentalement sont formés lors de collisions quasi-élastiques et privilégiées entre deux centres atomiques. Le fait que les SDCS de formation des ions H^+ et H^- suivent la même dépendance angulaire indique que la distribution des états de charge finale est indépendante de l'impulsion transférée aux centres H émis lors de ces collisions violentes quasi-élastiques à deux corps. Ceci suggère un peuplement statistique des différents états de charge finale des centres H émis.

A l'issue de cette thèse, ce peuplement statistique des états de charge ne peut être compris qu'en invoquant une forte excitation électronique – en voie d'entrée de la collision – de la quasi-molécule transitoire formée par le complexe collisionnel (les états électroniques évoluent de façon quasi-adiabatique car la vitesse du projectile est ~ 10 fois inférieure à la vitesse moyenne des électrons). Ainsi, lorsque la distance

minimale d'approche est faible ($\lesssim 1\ u.a.$), l'écrantage des noyaux est suffisamment réduit pour que le proton actif soit fortement repoussé par le noyau avec lequel il subit une collision privilégiée (collision binaire) et acquière ainsi une grande énergie cinétique. C'est essentiellement cette interaction noyau-proton qui imprime au proton son vecteur vitesse d'émission. Avant de quitter le complexe collisionnel, ce proton traverse un « réservoir » d'électrons, à partir duquel il peut capturer 0, 1, ou 2 électrons. Lors de collisions à très petits paramètres d'impact ($b < 1\ u.a.$), on peut considérer que le transfert d'impulsion au proton lors de l'interaction noyau-proton et la capture d'électrons par le proton en voie de sortie constituent deux étapes séparées dans le temps et quasi-indépendantes. On peut alors concevoir que la distribution des états de charge finale des centres H émis n'ait pas la « mémoire » de la collision proton-noyau survenue à courte distance et qu'elle ne dépende alors pas de l'impulsion transmise au proton. Le caractère séquentiel de ce processus constitue aussi une clé pour comprendre qu'un système aussi peu lié et aussi fragile que l'ion H^- puisse être formé lors de collisions violentes à très petits paramètres d'impact.

Lors des collisions $O^+ + H_2O$ à $412\ eV/u.m.a.$, la section efficace totale de formation de l'ion H^- par ces processus binaires est estimée à d'environ $5 \times 10^{-19} cm^2$. Compte tenu du fait que l'incertitude sur la calibration en section efficace absolue est mal connue, l'important n'est pas tant cette valeur que son ordre de grandeur. Aussi, le point important à retenir est que cette section efficace est d'au moins $10^{-19} cm^2$, ce qui n'est pas négligeable. Ce processus de formation des ions n'est pas restreint aux ions H^- seuls. Les ions O^- sont également détectés suite à la collision $O^+ + H_2O$ à $412\ eV/u.m.a.$, montrant ainsi le caractère général du processus de formation des anions lors de collisions violentes à petit paramètre d'impact ($< 1\ u.a.$).

Outre ce processus de formation lors de collisions violentes, nous avons montré qu'un autre processus conduit à une formation notable d'anions H^- lors des collisions $O^+ + H_2O$ à $6{,}6\ keV$. Ces anions sont formés lors de collisions douces, au cours desquelles le centre H subit une collision à grande distance ($\gtrsim 1\ u.a.$) avec le projectile. Ces ions sont majoritairement émis avec des énergies inférieures à $10\ eV$ et dans un large domaine angulaire, préférentiellement à des angles de recul compris entre 60° et 120^0 par rapport à la direction incidente du projectile. Après intégration en énergie et en angle solide, nous trouvons que la section efficace totale de

formation des ions H^- à partir de la molécule d'eau, par des processus de collision douces à grands paramètres d'impact, est d'environ $3 \times 10^{-18}\ cm^2$. Cette section efficace est environ 6 fois plus élevée que la section efficace de formation de ces anions lors de collisions violentes.

Lors des collisions douces à grand paramètres d'impact, plusieurs processus peuvent être à l'origine de la formation des ions négatifs [34, 50], parmi lesquels :

- La dissociation de la molécule induite par polarisation suivie d'un réarrangement électronique d'une façon adiabatique.
- L'excitation de la molécule cible vers un état répulsif dissociatif.
- La capture électronique vers un état répulsif de la molécule qui engendre sa fragmentation.

Aux vitesses inférieures à l'unité atomique, le processus de capture électronique est le processus prépondérant.

La modélisation effectuée dans ce travail repose sur un certain nombre d'hypothèses simples. Notamment, la probabilité de capture et de stabilisation de deux électrons par le proton éjecté est supposée indépendante du paramètre d'impact b, et ce, dans un domaine de b compris entre 0 et $2\ u.a.$ De plus, la molécule hydrogénée (ici OH^+ ou H_2O) est supposée excitée électroniquement en voie d'entrée de la collision, accentuant ainsi sa tendance à exploser et entrainant une libération d'énergie cinétique (KER). L'accord globalement satisfaisant entre les résultats du modèle et les données expérimentales ne contredit pas notre interprétation des observations expérimentales.

A la lumière de ces travaux, de nombreuses perspectives sont ouvertes pour la suite. La distribution des états de charge des espèces émises lors de la fragmentation moléculaire induite par collision est susceptible de dépendre de plusieurs paramètres. Outre la structure électronique des espèces moléculaires impliquées dans la collision, la vitesse de collision est certainement un paramètre qui influence la proportion des anions par rapport aux espèces neutres et aux cations formés. Une prochaine expérience sera réalisée avec une cible d'eau mais cette fois-ci avec différentes énergies du projectile O^+. Ceci nous permettra d'explorer l'évolution du rapport H^-/H^+ en fonction de l'énergie cinétique du projectile. (Nous avons récemment effectué une mesure préliminaire (***Figure A***)

qui montre que, lors de collisions $O^+ + H_2O$ à une énergie de $219\ eV/u.m.a.$, l'émission des anions à la suite de collisions binaires violentes subsiste lorsque la vitesse du projectile est réduite d'un facteur 2).

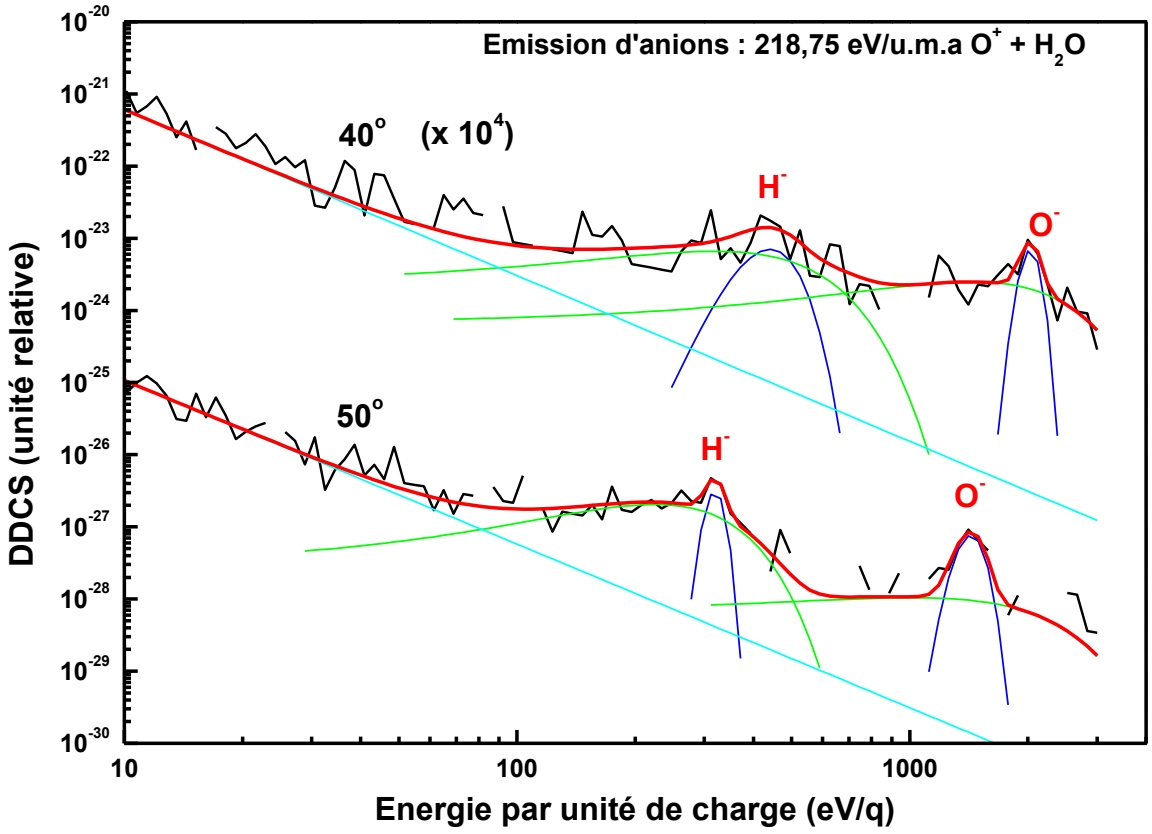

Figure A : *Mesures préliminaires de la section efficace de formation des ions négatifs lors des collisions entre le projectile O^+ à 3,5 keV (219 eV/u.m.a.) et une cible d'eau. Les 2 structures de pics correspondent d'après le calcul classique de la cinématique aux ions H^- et O^-.*

Nous avons récemment vérifié que les ions H^- sont également formés lors de collisions entre l'ion O^+ et une cible de méthane (CH_4) avec la même vitesse de collision (412 eV/uma). Lors de ces mesures, nous avons réussi à optimiser les filtres magnétiques pour réduire davantage le nombre d'électrons détectés. Ceci est montré sur la ***Figure B*** où les points représentent les mesures des spectres de temps de vol normalisés à la section efficace doublement différentielle préalablement mesurée par spectroscopie électrostatique avec l'aide des filtres magnétiques. La ***Figure B*** illustre la formation des anions H^-, C^- et CH_x^- formés lors de collisions douces (à grand paramètre d'impact) entre l'ion O^+ projectile et les centres atomiques de la cible de méthane.

Enfin, si les ions H^- peuvent être formés à partir de toutes les molécules hydrogénées existantes dans le milieu interstellaire, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des espèces d'intérêt qu'il serait utile d'étudier [112, 113, 114, 115]. Ce type de molécules peut être considéré comme des « réservoirs riches en électrons » vu la présence d'électrons π qui sont libres de se déplacer sur toute la chaîne carbonée. On s'attend à ce que ceci engendre une hausse dans la proportion d'ions H^- émis, évidemment en partant de l'hypothèse qu'une plus grande abondance en électrons joue un rôle essentiel dans leur formation.

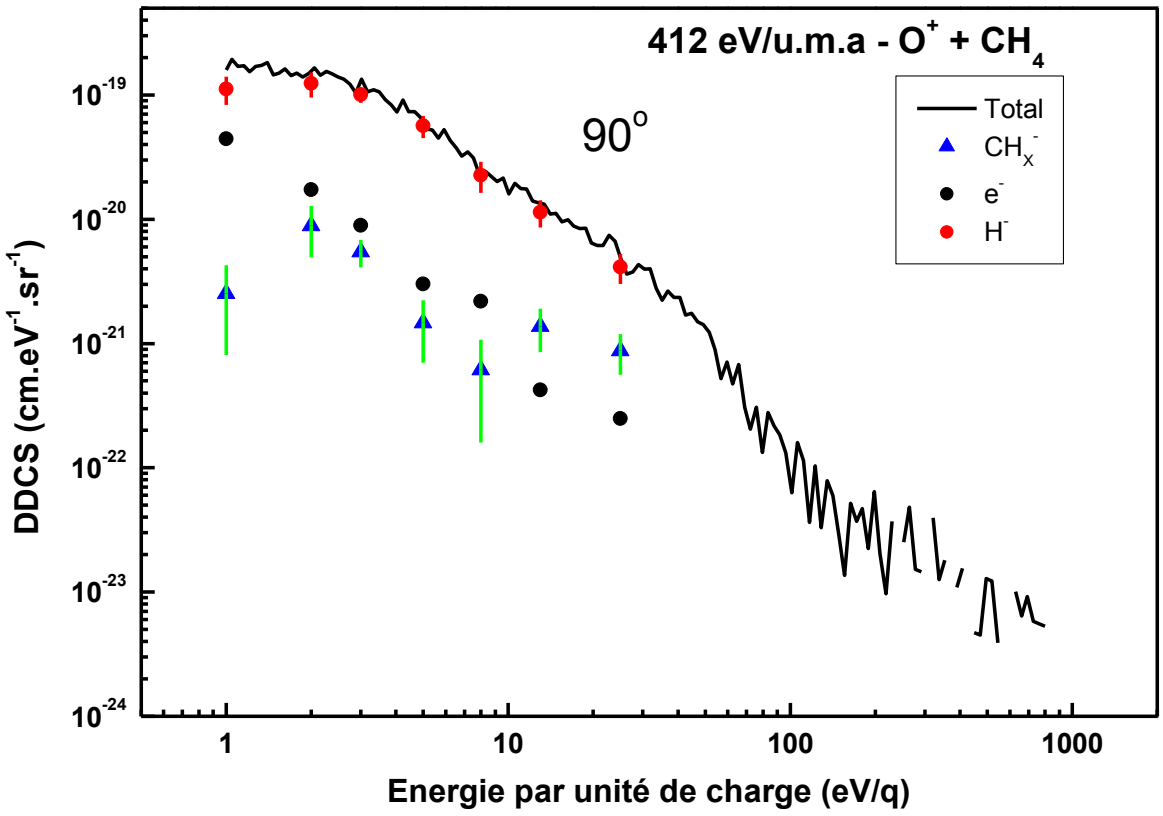

***Figure B** : Mesures récentes de la formation des anions formés lors des collisions entre le projectile O^+ à 6,6 keV (412 eV/u.m.a.) et une cible de méthane.*

Annexe A : Traitement classique de la collision

Avertissement : On peut retrouver le contenu de cette annexe dans de nombreux ouvrages. Cependant, pour faciliter la lecture de ce mémoire, il est utile de rappeler ici les grandes lignes du traitement classique de la collision.

I. Introduction

Pour calculer l'énergie de diffusion du projectile "p" ou de l'énergie de recul de la cible "c" , lors de collisions à deux centres atomiques (projectile-cible) et à des énergies supérieures à $\sim 100\ eV$, une approche classique est suffisante. Le traitement classique de la collision ne tient évidemment pas compte des détails du transfert de charge qui peut avoir lieu entre les partenaires de la collision, ni du fait que les particules (ou les centres de collisions) ont un comportement ondulatoire, ont un spin et possèdent une structure électronique.

Dans le présent calcul, les particules sont assimilées à des centres ponctuels de masses données. La forte force de répulsion coulombienne (noyau-noyau), qui a lieu lorsque les centres atomiques se reprochent, est traitée comme étant une collision entre deux billes de billards. L'inélasticité de la collision est prise en compte dans l'équation de conservation de l'énergie cinétique, sans préciser son origine (capture électronique, fragmentation de la molécule cible, excitation électronique et/ou ionisation).

Sans traiter la collision elle-même, ce calcul classique donne accès aux énergies cinétiques finales du projectile et de la cible émergeant de la collision. Le calcul repose sur les lois de conservation de l'énergie totale et de la quantité de mouvement du système formé par le projectile et la cible.

I. Bilan en énergie et en quantité de mouvement

Comme indiqué ci-dessus, on assimile le projectile "p" et la cible "c" à deux points matériels de masses m_p et m_c respectivement. La vitesse initiale de la cible, produite

par le biais d'une buse délivrant un jet effusif, est de l'ordre de $10^3\ m/s$. Donc une énergie initiale de l'ordre de $0{,}2\ eV$ pour une cible de masse $10\ u.a.$ Comme les énergies cinétiques choisies pour les projectiles, par la tension d'extraction du faisceau de la source ECR, sont supérieures à $1\ keV$, la cible atomique (ou moléculaire) est considérée comme initialement au repos.

On se place au référentiel du laboratoire. Soient $\overrightarrow{p}_i$ et $\overrightarrow{p}_f$ les quantités de mouvement initiale et finale du projectile respectivement, et $\overrightarrow{p}_r$ la quantité de mouvement « de recul » de la cible après la collision. Les vitesses correspondantes à ces impulsions sont respectivement $\overrightarrow{v}_i$, $\overrightarrow{v}_f$ et $\overrightarrow{v}_r$. Soient E_i et E_f les énergies initiale et finale du projectile, et E_r l'énergie « de recul » de la cible. L'angle formé entre $\overrightarrow{p}_f$ et l'axe z (définit selon la direction du faisceau) est appelé *angle de diffusion* θ_d et celui formé entre $\overrightarrow{p}_r$ et l'axe z est appelé *angle de recul* θ_r (figure A-1). Les lois de conservation s'écrivent :

$$\overrightarrow{p}_i = \overrightarrow{p}_f + \overrightarrow{p}_r \tag{I.1}$$

$$E_i = E_f + E_r \tag{I.2}$$

L'énergie totale est la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique :

$$E_p^i + E_c^i = E_p^f + E_c^f + E_r \tag{I.3}$$

$$E_c^i = \left(E_p^f - E_p^i\right) + E_c^f + E_r = E_c^f + E_r - Q \tag{I.4}$$

La quantité $Q = \left(E_p^i - E_p^f\right)$ est appelée Q *de réaction*. Elle comporte la signature de l'inélasticité de la collision. Dans le cas où la collision est élastique, ce terme est égal à zéro. Autrement, si la collision est inélastique, Q est différent de zéro et son signe donne une information sur le sens de l'échange énergétique lors de la collision. Ainsi, si $Q > 0$ (respectivement $Q < 0$), la collision est *exothermique* (respectivement *endothermique*).

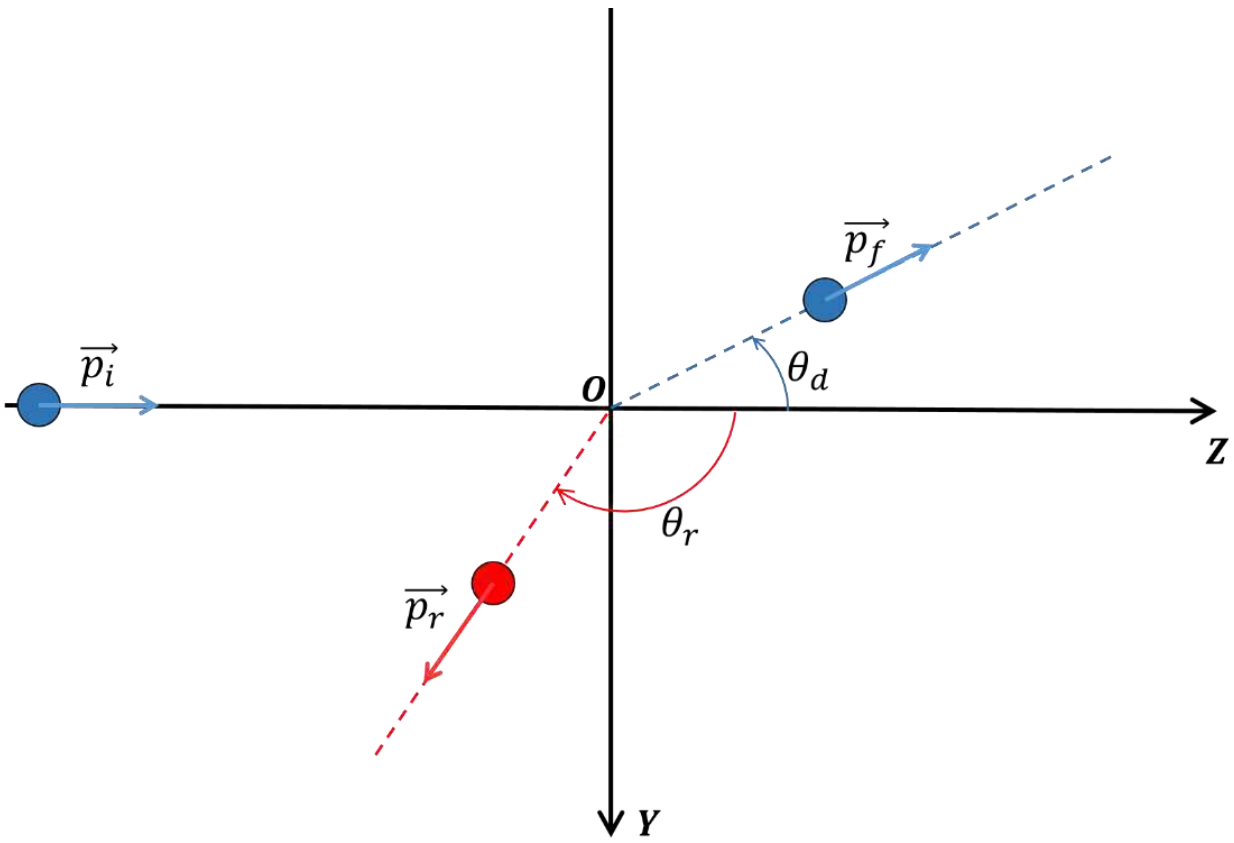

Figure A-1: Bilan de la collision. $\overrightarrow{p}_i$ et $\overrightarrow{p}_f$ sont les impulsions du projectile avant et après la collision. Le projectile est diffusé avec l'angle θ_d par rapport à la direction du faisceau (l'axe z). La cible recule avec une quantité de mouvement $\overrightarrow{p}_r$ formant un angle θ_r avec l'axe z.

III. Calcul des énergies cinétiques finales

En projetant l'équation de la conservation de la quantité de mouvement (I.1) sur les axes (Oy) et (Oz) (Fig. A-1), on obtient :

$$\begin{cases} p_i = p_f \cos\theta_d + p_r \cos\theta_r & \text{(I.5a)} \\ 0 = -p_f \sin\theta_d + p_r \sin\theta_r & \text{(I.5b)} \end{cases}$$

En détaillant l'équation (I.4), on a :

$$\frac{1}{2}m_p v_i^2 = \frac{1}{2}m_p v_f^2 + \frac{1}{2}m_c v_r^2 - Q \qquad \text{(I.6)}$$

Ainsi, on a le système de trois équations à 5 inconnues suivant :

$$\begin{cases} m_p v_i = m_p v_f \, cos\theta_d + m_c v_r \, cos\theta_r & \text{(I.7a)} \\ 0 = -m_p v_f \, sin\theta_d + m_c v_r \, sin\theta_r & \text{(I.7b)} \\ \frac{1}{2} m_p v_i^2 = \frac{1}{2} m_p v_f^2 + \frac{1}{2} m_c v_r^2 - Q & \text{(I.7c)} \end{cases}$$

Pour résoudre ce système, on exprime E_i et E_f en fonction des paramètres Q et θ_d.

i. Calcul de l'énergie de recul

On sépare les variables θ_d et θ_r de part et d'autre de l'égalité des équations (I.7a) et (I.7b) et on élève au carré pour obtenir :

$$(m_p v_i - m_c v_r \, cos\theta_r)^2 = (m_p v_f \, cos\theta_d)^2 \quad \text{(I.8)}$$

$$(m_c v_r \, sin\theta_r)^2 = (m_p v_f \, sin\theta_d)^2 \quad \text{(I.9)}$$

On additionne les deux égalités ci-dessus :

$$m_p^2 v_f^2 = m_c^2 v_r^2 + m_p^2 v_i^2 - 2 m_p m_c v_i v_r \, cos\theta_r$$

Or $m_p^2 v_f^2 = 2 m_p E_f$

$$\Rightarrow E_f = \frac{1}{2m_p} (m_c^2 v_r^2 + m_p^2 v_i^2 - 2 m_p m_c v_i v_r cos\theta_r)$$

On introduit l'expression de E_f dans l'équation (I.6) :

$$E_i = \frac{1}{2m_p} (m_c^2 v_r^2 + m_p^2 v_i^2 - 2 m_p m_c v_i v_r \, cos\theta_r) + E_r - Q$$

$$\Rightarrow E_i = E_i + \frac{m_c}{m_p} E_r - m_c v_i v_r \, cos\theta_r + E_r - Q$$

$$\Rightarrow E_r\left(1+\frac{m_c}{m_p}\right)-Q-m_c\sqrt{\frac{2E_i}{m_p}}\sqrt{\frac{2E_r}{m_c}}cos\theta_r=0$$

On pose $\alpha=\frac{m_c}{m_p}$ et $x=\sqrt{E_r}$

$$\Rightarrow (1+\alpha)x^2-2(\sqrt{\alpha E_i}\,cos\theta_r)x-Q=0$$

Pour résoudre cette équation du second degré, il faut d'abord calculer son discriminant réduit: $\Delta'=\alpha E_i cos^2\theta_r\ +Q(1+\alpha)$

L'équation possède deux solutions si le discriminant Δ' est positif. Dans le cas d'une réaction exothermique $Q>0$ donc $\Delta'>0$ toujours. Tandis que, dans le cas d'une réaction endothermique, le discriminant n'est pas toujours positif. Dans le cas où il l'est les solutions pour x sont :

$$x=\frac{1}{(1+\alpha)}\left(\sqrt{\alpha E_i}cos\theta_r\pm\sqrt{\Delta'}\right)$$

En remplaçant α par $\frac{m_c}{m_p}$ et x par $\sqrt{E_r}$, on élève les deux membres de l'égalité au carré pour obtenir l'expression de l'énergie de recul E_r :

$$\boxed{E_r=\frac{m_p m_c}{(m_p+m_c)^2}\left(2cos^2\theta_r+\frac{Q}{E_i}\left(\frac{m_p+m_c}{m_c}\right)\pm 2cos\theta_r\sqrt{cos^2\theta_r+\frac{Q}{E_i}\left(\frac{m_p+m_c}{m_c}\right)}\right)E_i} \qquad (I.10)$$

Dans cette équation le signe (+) est uniquement considéré pour le terme en (±) pour ne pas violer les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement (l'énergie de recul doit diminuer avec l'angle de recul).

ii. Calcul de l'énergie de diffusion

On procède de façon analogue pour le calcul de l'énergie de diffusion. En utilisant les équations (I.7a) et (I.7b) on obtient :

$$(\,m_p v_i-m_p v_f\,cos\theta_d)^2=(m_c v_r\,cos\theta_d)^2 \qquad (I.11)$$

$$(m_p v_f \, sin\theta_d)^2 = (m_c v_r \, sin\theta_d)^2 \tag{I.12}$$

On additionne les deux égalités ci-dessus :

$$m_c^2 v_r^2 = m_p^2 v_i^2 + m_p^2 v_f^2 - 2m_p^2 v_i v_f cos\theta_d$$

Or $m_c^2 v_r^2 = 2m_c E_r$

$$\Longrightarrow E_i = \frac{1}{2m_c}(m_p^2 v_i^2 + m_p^2 v_f^2 - 2m_p^2 v_i v_f cos\theta_d) + E_f - Q$$

$$\Longrightarrow E_f\left(1 + \frac{m_p}{m_c}\right) - \left(\frac{2m_p}{m_c}\sqrt{E_i}cos\theta_d\right)\sqrt{E_f} - Q + \left(\frac{m_p}{m_c} - 1\right)E_i = 0$$

On pose $\beta = \frac{1}{\alpha} = \frac{m_p}{m_c}$ et $y = \sqrt{E_f}$

$$\Longrightarrow (1+\beta)y^2 - (2\beta\sqrt{E_i}cos\theta_d)y - Q + (\beta - 1)E_i = 0$$

C'est une équation du second degré dont la solution nous donne l'expression de l'énergie finale du projectile après la diffusion :

$$\boxed{E_f = \frac{m_p^2}{(m_p + m_c)^2}\left(\begin{array}{c} cos2\theta_d + \frac{m_c^2}{m_p^2} + \frac{Qm_c}{E_i}\left(\frac{m_p + m_c}{m_p^2}\right) \\ \pm 2cos\theta_d\sqrt{\frac{m_c^2}{m_p^2} - sin^2\theta_d + \frac{Qm_c}{E_i}\left(\frac{m_p + m_c}{m_p^2}\right)} \end{array}\right)E_i} \tag{I.11}$$

Dans cette équation le signe (+) est uniquement considéré pour le terme en (±) pour ne pas violer les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement (l'énergie de diffusion doit diminuer avec l'angle de diffusion).

iii. Cas particulier : la diffusion élastique

Les énergies des projectiles utilisés dans ce travail sont supérieures ou égales à 3,5 keV. Lors d'une collision entre un ion chargé et une cible neutre, les Q de réaction mises en jeu, lors d'une ou de plusieurs captures électroniques, sont de l'ordre de $10\ eV - 50\ eV$. Ainsi, comme le rapport $\frac{Q}{E_i} \ll 1$, l'approximation de la

diffusion élastique qui consiste à poser $Q = 0$ est complètement valable. Donc les expressions des énergies de recul de la cible et de diffusion du projectile deviennent :

$$E_r = 4\frac{m_p m_c}{(m_p + m_c)^2} E_i cos^2\theta_r$$

$$E_f = \frac{m_p^2}{(m_p + m_c)^2}\left(cos2\theta_d + \frac{m_c^2}{m_p^2} \pm 2cos\theta_d\sqrt{\frac{m_c^2}{m_p^2} - sin^2\theta_d}\right)E_i$$

D'autre part, le terme sous la racine carré dans l'équation de l'énergie de diffusion ci-dessus doit être toujours supérieur ou égal à zéro. Ainsi le domaine de définition sur l'angle de diffusion est le suivant :

$$\theta_d \leq arcsin\left(\frac{m_c}{m_p}\right)$$

Il est bien clair que le domaine de définition de θ_d est indépendant de l'énergie initiale du projectile.

iv. Exemple

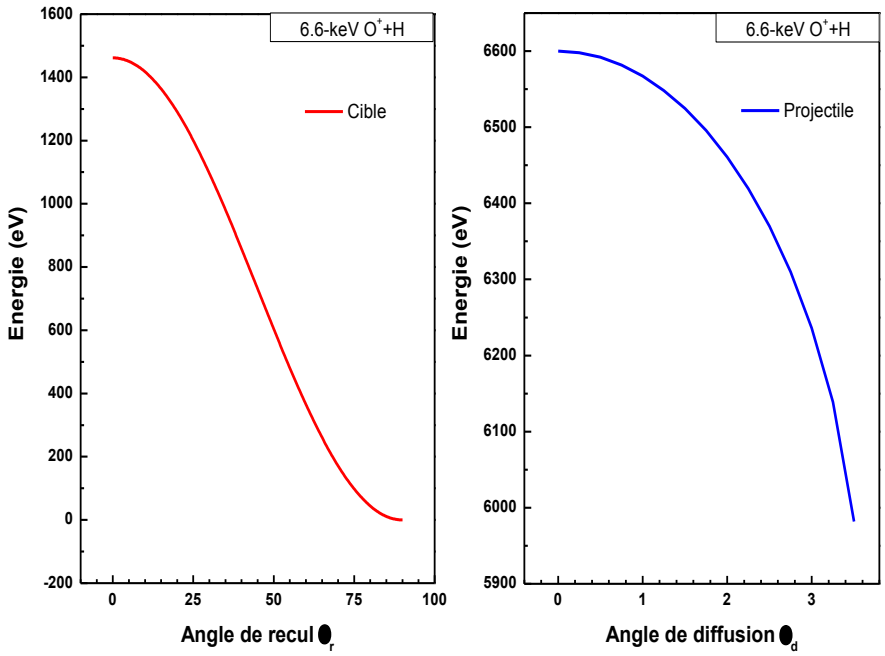

Figure A-2: *Bilan énergétique du projectile et de la cible après la collision d'un projectile d'oxygène sur un centre atomique cible d'hydrogène. L'énergie initiale du projectile est de* $6{,}6\ keV$

Prenons par exemple la collision $O^+ + H$ à une énergie initiale du projectile de $6{,}6\,keV$. La figure A-2 présente les énergies de recul et de diffusion, respectivement en fonction de l'angle de recul et de l'angle de diffusion. Au cours de la collision, le projectile perd de l'énergie en faveur de la cible. Les angles de diffusion sont inférieurs à $3{,}5°$, alors que la cible peut reculer jusqu'à $90°$, avec une énergie nulle. L'énergie maximale de recul de la cible correspond à un angle de recul égal à zéro. Ceci correspond à une collision frontale.

Annexe B: Calcul de la section efficace simplement différentielle à partir de l'énergie potentielle

En 1911, la célèbre expérience d'Ernest Rutherford a mené à la découverte du noyau atomique, l'une des découvertes les plus importantes en physique. Pour interpréter ses données expérimentales, Rutherford a considéré que les particules alpha sont élastiquement diffusées par des particules chargées ponctuelles, en supposant que l'interaction entre les particules peut être représentée par un potentiel purement coulombien. Dans cette partie, un premier pas vers un traitement plus général de la diffusion élastique entre atomes (ou ions) est proposé. En première approximation, nous supposons que l'interaction entre deux atomes (ou ions) peut décrite par un potentiel central $W(r)$, où $\vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_c$ est le vecteur position du projectile « p » par rapport à la cible « c ». $W(r)$ est positif lorsqu'il s'agit d'un potentiel répulsif et négatif quand il s'agit d'un potentiel attractif. Même dans le cas des collisions inélastiques cette approche peut être appliquée pour une description approximative du mouvement relatif de p et c à condition que l'énergie de collision E soit grande par rapport aux variations des énergies électroniques au sein des partenaires en collision, soit $E > 100\ eV$.

En suivant le formalisme de Rutherford, nous allons décrire la diffusion élastique d'un atome sur un autre par l'intermédiaire de la mécanique classique. Ceci est tout à fait justifiable lorsque la longueur d'onde λ associée au mouvement des deux atomes est très petite par rapport à la taille de la région d'interaction. Le potentiel d'interaction entre les atomes, $W(r)$, varie doucement et change lentement sur des distances de l'ordre du rayon de Bohr a_0. Par conséquent, si $\lambda << a_0 = 1\ u.a.$, c'est-à-dire si l'énergie d'impact est supérieure à quelques $eV/u.m.a.$, on a un paquet d'onde localisé dont le centre suit une trajectoire classique dans le potentiel $W(r)$.

Une autre condition est également nécessaire pour pouvoir traiter le problème en utilisant la mécanique classique. Il faut que l'incertitude sur l'angle de diffusion $\Delta\theta$ de l'atome soit faible par rapport à l'angle de diffusion θ. Cette condition est satisfaite si θ est supérieur à un angle critique θ_C. Du fait de la conservation du moment

cinétique et du principe d'incertitude de Heisenberg, cet angle critique est d'autant plus faible que la vitesse du projectile est grande. Même à des vitesses thermiques, θ_C ne dépasse pas quelques milli-radians. Les mesures expérimentales sont généralement confinées à des angles supérieurs à θ_C, pour lesquelles un traitement classique est parfaitement justifié.

I. Etude classique du mouvement de la particule diffusée

Dans le référentiel du laboratoire, l'atome cible « c » est initialement au repos et le projectile « p » est initialement en mouvement dans une direction parallèle à l'axe z avec une vitesse $\vec{v}_0$. Donc $\vec{v}_0$ est la vitesse du projectile par rapport à la cible. Dans ce référentiel, le centre de masse des partenaires de collision se déplace à la vitesse constante $\vec{v}_{cm} = \frac{m_p}{m_p+m_c}\vec{v}_0$, où m_p et m_p sont les masses de p et c respectivement. Il est plus pratique d'exprimer la dynamique de la collision dans le référentiel du centre de masse. Dans ce référentiel, le mouvement relatif de p et c peut être décrit par un système équivalent à un seul corps dans lequel une particule fictive de masse $\mu=\frac{m_p\, m_c}{m_p+m_c}$ (« la masse réduite ») est diffusée par le potentiel central $W(r)$ (figure B-1).

Dans la figure B-1, on considère une trajectoire classique définie par la vitesse initiale (relative) V_0 et le un paramètre d'impact b. Le centre du système de coordonnées est le centre des forces. La composante radiale de la particule fictive est $r = \|\vec{r}\|$ avec $\vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_c$. Le potentiel W(r) étant central, le moment cinétique $\vec{L}$, avec $L = b\mu v_0$, est conservé et le mouvement s'inscrit dans un plan, le plan (xOz). Ainsi, pour déterminer la trajectoire classique dans le potentiel central $W(r)$, les coordonnées polaires (r, ϕ) peuvent être introduites comme dans la figure B-1, où $r = \sqrt{x^2 + z^2}$ et $\cos\phi = z/r$. La composante perpendiculaire à $\vec{r}$ étant $r\frac{d\phi}{dt}$, le moment cinétique par rapport au centre de forces est $L = \mu r^2 \frac{d\phi}{dt} = b\mu v_0$. Ainsi, on peut écrire :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{bv_0}{r^2}$$

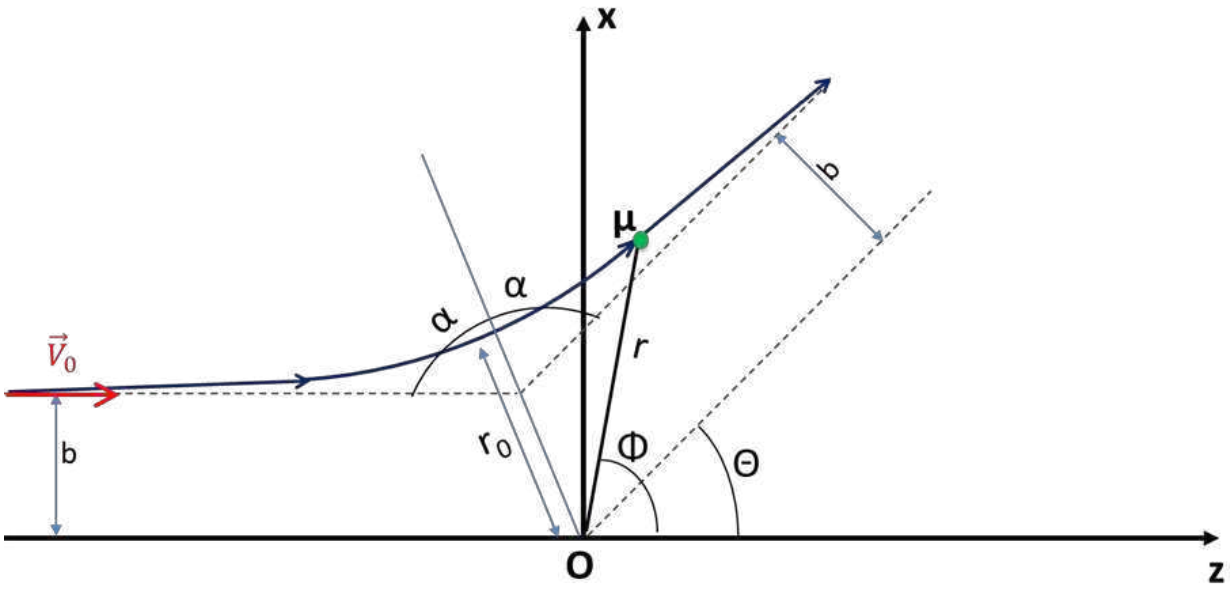

Figure B-1: Diffusion d'une particule dans le champ d'un potentiel central répulsif $W(r)$ ayant comme origine le centre O.

La vitesse de la particule fictive est :

$$v = \sqrt{\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(r\frac{d\phi}{dt}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(\frac{bv_0}{r}\right)^2}$$

L'énergie totale E du système est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. Elle est constante et égale à $\frac{1}{2}\mu v_0^2$:

$$E = \frac{1}{2}\mu v_0^2 = \frac{1}{2}\mu v^2 + W(r) = \frac{1}{2}\mu\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(\frac{bv_0}{r}\right)^2\right] + W(r)$$

D'après cette relation, on peut déduire la composante radiale de la vitesse :

$$\frac{dr}{dt} = \pm\sqrt{\frac{2}{\mu}[E - W(r)] - \left(\frac{bv_0}{r}\right)^2} = \pm v_0\sqrt{1 - \frac{W(r)}{E} - \left(\frac{b}{r}\right)^2} = \pm v_0\sqrt{h(r)}$$

En utilisant les expressions de $\frac{d\phi}{dt}$ et $\frac{dr}{dt}$, on peut écrire l'équation de la trajectoire:

$$\frac{d\phi}{dr} = \frac{bv_0}{r^2}\frac{1}{\left(\pm v_0\sqrt{h(r)}\right)} = \pm\frac{b}{r^2\sqrt{h(r)}}$$

Au point r_0, correspondant à la distance d'approche minimale, la composante radiale de la vitesse est égale à zéro. Ainsi, la distance r_0 correspond à la plus grande racine positive de l'équation:

$$h(r = r_0) = 0,$$

où $h(r) = 1 - \frac{W(r)}{E} - \left(\frac{b}{r}\right)^2$ est la fonction d'action. Autrement dit, r_0 est la racine de l'équation $r_0 = +b/\sqrt{1 - W(r_0)/E}$. Dans le cas d'une répulsion, $0 \leq \frac{W(r_0)}{E} \leq 1$ parce que $W(r) \geq 0$ (avec la condition $W(r) = 0$ à l'infini) et l'énergie cinétique de la particule fictive est non-nulle à $r = r_0$ (à l'exception du cas où $b = 0$), ce qui implique que $W(r_0) \leq E$ à cause de la conservation de l'énergie totale E. Ainsi, toujours dans le cas d'une répulsion, la distance r_0 est une fonction à valeur unique (fonction bijective) de b et E, pour un potentiel donné ; $r_0(b, E)$ est toujours supérieure à b, mais tend vers b (le paramètre d'impact) quand celui-ci augmente. Notons que durant le processus de collision, r varie de l'infini jusqu'à r_0 (première moitié de la collision) puis de r_0 jusqu'à l'infini (deuxième moitié de la collision). Cet aspect est bien pris en compte dans les expressions précédentes de $\frac{dr}{dt}$ et $\frac{d\phi}{dr}$, dans lesquelles le signe (-) représente la première moitié de la collision et le signe (+) la deuxième.

La trajectoire est symétrique par rapport au point d'approche minimal, de sorte que si 2α est la variation totale de l'angle ϕ durant la collision, α peut être obtenue en intégrant l'expression de $\frac{d\phi}{dr}$ le long de la trajectoire entre $r = r_0$ et $r = \infty$:

$$\alpha = \alpha(b, E) = b\int_{r_0}^{\infty}\frac{1}{r^2\sqrt{h(r)}}dr$$

Comme indiqué ci-dessus, $0 \leq \frac{W(r_0)}{E} \leq 1$ et $r \geq r_0 > b$ dans le cas d'un potentiel répulsif.

Alors, pour toute valeur de r, $h(r) > 0$ et $\frac{1}{r^2\sqrt{h(r)}}$ est un nombre réel positif[1] qui décroit lorsque r augmente. Comme r_0, α est une fonction à valeur unique de b et E, pour un potentiel W(r) donné[2]. Comme le suggère la figure B-1, la fonction de déviation classique $\Theta(b, E)$ est définie de la manière suivante :

$$\Theta(b, E) = \pi - 2\,\alpha(b, E)$$

Cette fonction de b et E est aussi à valeur unique pour un potentiel donné. Par contre, la fonction inverse $b(\Theta, E)$ peut ne pas être à valeur unique, de sorte que plusieurs valeurs de b peuvent correspondre à une valeur donnée de Θ (fonction surjective). Cependant, un potentiel répulsif monotone produit une fonction de déviation positive décroissante allant de $\Theta = \pi$ quand $b = 0$ à $\Theta = 0$ quand $b \to \infty$, de sorte que la fonction inverse $b(\Theta, E)$ est aussi à valeur unique.

Ceci est vrai dans le cas où $W(r)$ présente un maximum à la limite quand $r = 0$ et décroit d'une manière monotone vers zéro à la limite quand $r \to \infty$.

L'angle de diffusion θ est défini de telle sorte que $0 \leq \theta \leq \pi$. Dans le cas particulier d'un potentiel répulsif monotone, on obtient $\theta = \Theta$ (Dans un cas plus général, la relation entre θ et Θ n'est pas toujours simple parce qu'il faut prendre en compte le fait que l'angle de déviation peut être de grandeur et de signe quelconques)[3].

---

[1] Il existe une exception à $r = r_0$ où $h(r) = 0$ et $\lim_{r \to r_0} \frac{1}{r^2\sqrt{h(r)}} = +\infty$. Malgré cette exception, α est finie.

[2] Il est intéressant de noter que $\alpha(b, E) > \alpha_l(b, E) = b \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^2\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}}} dr = i \log_e \left[\sqrt{1 - \frac{b^2}{r_0^2}} - i\frac{b}{r_0}\right]$, avec $i = \sqrt{-1}$ et $\alpha_l(b, E)$ est un nombre réel positif qui ne dépend pas seulement de b, mais aussi de E (en dépendant de r_0) pour un potentiel donné. Ici, b et r_0 sont des nombres réels et positifs $0 \leq \frac{b}{r} \leq \frac{b}{r_0} < 1$. Ainsi, en posant $\frac{b}{r} = \sin x$, on obtient une expression plus simple pour $\alpha_l(b, E)$, par exemple $\alpha_l(b, E) = \sin^{-1}\frac{b}{r_0}$.

[3] En général, pour obtenir θ à partir de la fonction de déviation, Il faut d'abord poser $\beta = |\Theta| - 2k\pi$, avec $k = 0$, ou un entier choisi de sorte que $0 \leq \beta \leq 2\pi$. Ensuite, $\theta = \beta$ si $\beta \leq \pi$, et $\theta = 2\pi - \beta$ autrement.

II. Passage au référentiel du Laboratoire

a) Diffusion du projectile dans le référentiel du laboratoire

Soient $\vec{v}_{p,cm}$ la vitesse finale du projectile dans le référentiel du centre de masse et et $\vec{v}_p$ la même quantité dans le référentiel du laboratoire. Ainsi, $\vec{v}_{p,cm}$ et $\vec{v}_p$ sont liées par la relation $\vec{v}_{p,cm} = \vec{v}_p - \vec{v}_{cm}$ (figure B-2). L'angle entre la direction d'incidence (l'axe z) et $\vec{v}_{p,cm}$ est l'angle de diffusion θ dans le référentiel du centre de masse, tandis que l'angle entre $\vec{v}_0$ et $\vec{v}_p$ est l'angle de diffusion θ_D dans le référentiel du laboratoire. En projetant suivant les directions parallèle et orthogonale à la direction d'incidence, on obtient respectivement :

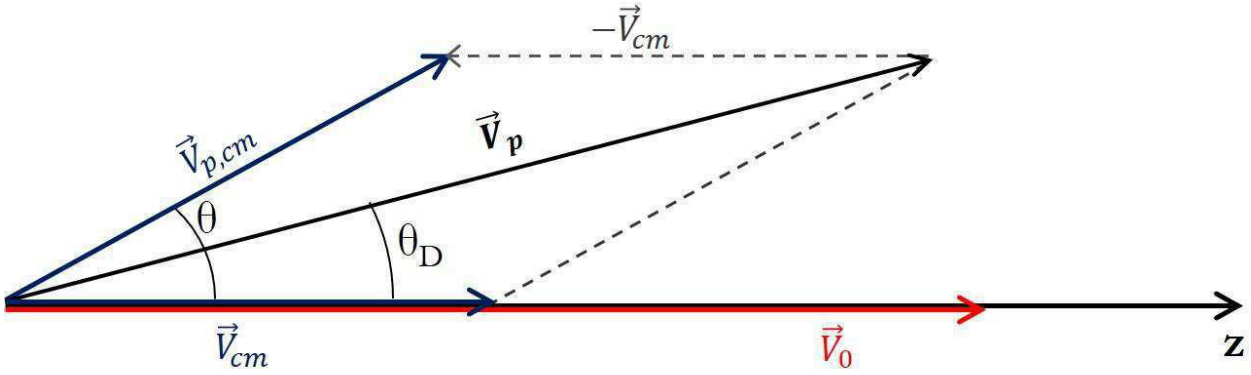

Figure B-2: La vitesse du projectile dans les référentiels du laboratoire et du centre de masse.

$$v_{p,cm}\ \cos\theta = v_p\ \cos\theta_D\ -\ v_{cm}$$

$$v_{p,cm}\ \sin\theta = v_p\ \sin\theta_D$$

Ainsi,

$$\tan\theta_D = \frac{\sin\theta}{\frac{v_{cm}}{v_{p,cm}} + \cos\theta}$$

Dans le référentiel du centre de masse, le projectile et la cible sont en mouvement par rapport au centre de masse avec des quantités de mouvement égales et

opposés, $\vec{P}_{p,cm} = -\vec{P}_{t,cm} = \vec{P}$, où $\vec{P} = \mu \frac{d\vec{r}}{dt}$ est la quantité de mouvement relative [4]. Avant la collision, $\vec{P}$ est parallèle à l'axe z et égal à $\mu\vec{v}_0$. Après la collision (élastique), $\vec{P}$ est incliné d'un angle θ, mais son module est de nouveau μv_0, ainsi $v_{p,cm} = \frac{\mu}{m_p} v_0 = \frac{m_c}{m_p+m_c} v_0$. Alors que $v_{cm} = \frac{m_p}{m_p+m_c} v_0$, ainsi le rapport des vitesses $\frac{v_{cm}}{v_{p,cm}}$ est égal au rapport des masses $\frac{m_p}{m_c}$, et $\tan\theta_D$ peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\tan\theta_D = \frac{\sin\theta}{\frac{m_p}{m_c} + \cos\theta} = \frac{m_c \sin\theta}{m_p + m_c \cos\theta}$$

La fonction $\tan^{-1} x$ donne des valeurs allant de $-\frac{\pi}{2}$ à $\frac{\pi}{2}$, tandis que θ_D varie entre 0 et π. Il est alors plus pratique de tirer θ_D de l'expression de $\cos\theta_D$ (en effet, la fonction $cos^{-1}x$ conduit à des valeurs allant de 0 à π). Comme $\tan^2\theta_D = \frac{1-\cos^2\theta_D}{\cos^2\theta_D}$, on peut écrire :

$$\cos^2\theta_D = \frac{\left(m_p + m_c\cos\theta\right)^2}{m_p^2 + m_c^2 + 2m_p m_c \cos\theta}$$

Si $\frac{m_p}{m_c} \neq 1$ ou $\theta \neq \pi$, il est clair que l'équation $m_p^2 + m_c^2 + 2m_p m_c \cos\theta = m_c^2\left[1 + \left(\frac{m_p}{m_c}\right)^2 + 2\frac{m_p}{m_c}\cos\theta\right]$ est strictement positive, indépendamment de l'angle θ et du rapport $\frac{m_p}{m_c}$. En outre, comme indiqué sur la figure B-2, $\theta_D \leq \theta$, et donc $\cos\theta_D \geq \cos\theta$. Si $\cos\theta > 0$, alors $\cos\theta_D$ est forcément positif. Il s'ensuit que :

[4] Soient $\vec{r}_{p,cm}$ et $\vec{r}_{c,cm}$ les vecteurs position de p et c par rapport au référentiel du centre de masse et $\vec{r} = \vec{r}_{p,cm} - \vec{r}_{c,cm} (= \vec{r}_p - \vec{r}_c)$ le vecteur position de p par rapport à c. On a $\vec{r}_{p,cm} = \frac{m_c}{m_p+m_c}\vec{r}$ et $\vec{r}_{c,cm} = -\frac{m_p}{m_p+m_c}\vec{r}$. Comme $\vec{P}_{p,cm} = m_p \frac{d\vec{r}_{p,cm}}{dt}$ et $\vec{P}_{c,cm} = m_c \frac{d\vec{r}_{c,cm}}{dt}$, On a $\vec{P}_{p,cm} = -\vec{P}_{c,cm} = \vec{P} = \mu\frac{d\vec{r}}{dt}$.

$$\cos\theta_D = +\frac{m_p + m_c\cos\theta}{\sqrt{m_p^2 + m_c^2 + 2m_p m_c\cos\theta}} = \frac{\frac{m_p}{m_c} + \cos\theta}{\sqrt{1 + \left(\frac{m_p}{m_c}\right)^2 + 2\frac{m_p}{m_c}\cos\theta}}$$

Par conséquent, dans le cas d'une répulsion et dans le cas limite où $b = 0$, on a $\theta = \pi$ et $\theta_D = \pi$ si $\frac{m_p}{m_t} < 1$ ou $\theta_D = 0$ si $\frac{m_p}{m_t} > 1$. Autrement, si $\frac{m_p}{m_t} = 1$, θ_D n'est pas défini car le projectile s'arrête dans le référentiel du laboratoire lorsque $b = 0$. Dans tous les cas, $\theta_D = \theta = 0$ quand $b \to \infty$.

b) Recul de la cible dans le référentiel du laboratoire

Soient $\vec{v}_{c,cm}$ la vitesse finale du centre de la cible par rapport au référentiel du centre de masse et $\vec{v}_c$ la même quantité dans le référentiel du laboratoire. Ainsi, $\vec{v}_{c,cm}$ et $\vec{v}_c$ sont liées par la relation $\vec{v}_{c,cm} = \vec{v}_c - \vec{v}_{cm}$. Comme pour le projectile, la cible est déviée dans le référentiel du centre de masse avec l'angle θ mais avec une quantité de mouvement de sens opposé. L'angle entre $\vec{v}_0$ et $\vec{v}_c$ est l'angle de recul θ_R de la cible dans le référentiel du laboratoire. En projetant suivant les directions parallèle et orthogonale à la direction d'incidence, on obtient respectivement :

$$v_{c,cm}\ \cos(\pi - \theta) = v_c\ \cos\theta_R\ -\ v_{cm}$$

$$v_{c,cm}\ \sin(\pi - \theta) = v_c\ \sin\theta_R$$

Ainsi,

$$\tan\theta_R = \frac{\sin\theta}{\frac{v_{cm}}{v_{c,cm}} - \cos\theta}$$

Après la collision, $P_{c,cm} = m_c v_{c,cm} = P = \mu v_0$. On en déduit que $v_{c,cm} = \frac{\mu}{m_c} v_0 = \frac{m_p}{m_p + m_c} v_0$. Or vu que $v_{cm} = \frac{m_p}{m_p + m_c} v_0$, ainsi le rapport $\frac{v_{cm}}{v_{c,cm}}$ est égal à 1 et on obtient :

$$cos\theta_R = \sqrt{\frac{1 - cos\theta}{2}}$$

Par conséquent, dans le cas d'une répulsion et dans le cas limite où $b = 0$, on a $\theta = \pi$ et $\theta_R = 0$ indépendamment du rapport $\frac{m_p}{m_t}$. D'autre part, quand $b \to \infty$, $\theta = 0$ et θ_R atteint sa valeur maximale ($\frac{\pi}{2}$).

III. Evaluation de la section efficace de diffusion

On considère la diffusion d'un faisceau d'atomes (ou d'ions) uniforme par un centre de forces. Pour un potentiel central, l'intensité du faisceau diffusé présente une symétrie cylindrique par rapport à l'axe z et dépend uniquement de l'angle de diffusion θ. Comme $\theta = \theta(b, E)$, les atomes (ou ions) d'énergie E ayant des paramètres d'impact compris entre b et $b + db$ sont diffusés avec des angles compris entre θ et $\theta + d\theta$. La section efficace simplement différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)$ est, par définition, le nombre de particules diffusées dans la direction θ par unité d'angle solide, par unité de temps et par unité de flux incident :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\text{nombre d'atomes diffusés dans la direction } \theta \text{ par unité d'angle solide et par unité de temps}}{\text{flux incident}}$$

Si Φ est le flux incident (nombre d'atomes incidents, par unité de section transverse et par unité de temps), le nombre de particules diffusées par unité de temps ayant des paramètres d'impact entre b and $b + db$ est $\Phi(2\pi b\, db)$ (voir figure B-3). Et si une seule valeur de b correspond à l'angle de diffusion θ, ces particules sont diffusées dans un angle solide $d\Omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta$.

Il s'ensuit que[5] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \left|\frac{\Phi(2\pi b\, db)/d\Omega}{\Phi}\right| = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{db}{d\theta}\right|$$

[5] Quand le potentiel n'est pas monotone, plusieurs valeurs de b correspondent à l'angle de diffusion θ et la section efficace différentielle est la somme des contributions de chaque trajectoire: $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \sum_i \frac{b_i}{\sin\theta}\left|\frac{db_i}{d\theta}\right|$ dans le cas où on n'a pas d'interférences.

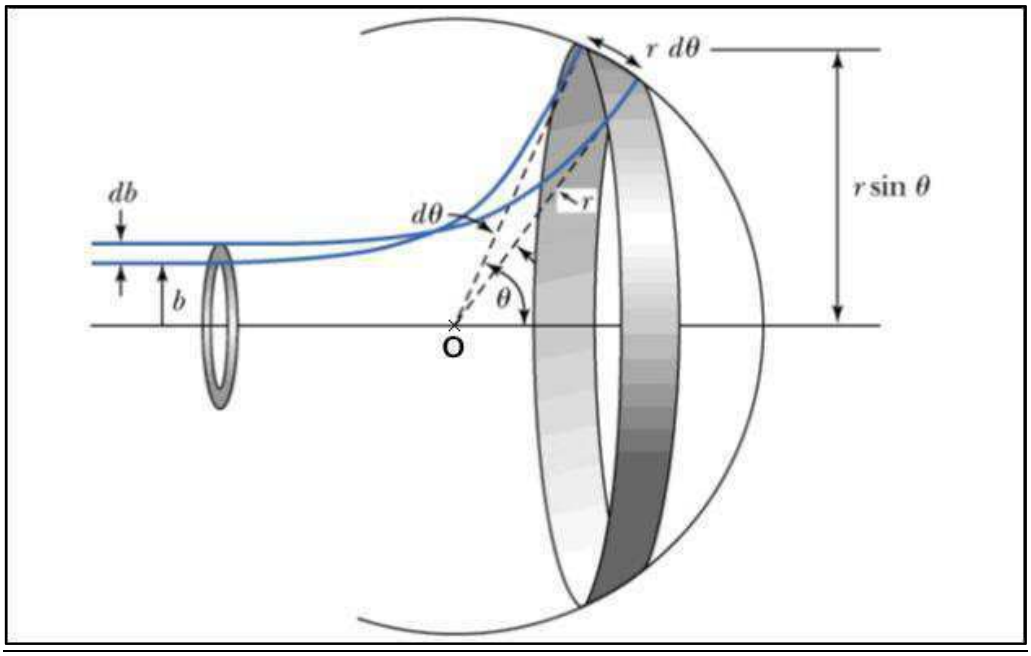

Figure B-3: Deux particules incidentes à des paramètres d'impact b et $b + db$ sont diffusées avec des angles compris entre θ et $\theta + d\theta$. Le champ de force a pour origine O.

De même, dans le référentiel du laboratoire, la section efficace différentielle est donnée par :

$$\frac{d\sigma_L}{d\Omega}(\theta_L) = \frac{b}{\sin\theta_L}\left|\frac{db}{d\theta_L}\right|$$

Comme le plan de diffusion est le même dans les référentiels du laboratoire et du centre de masse, l'angle azimutal φ, reste invariant lors du passage du référentiel du centre de masse à celui du laboratoire, ainsi $\varphi_L = \varphi$. En outre, la probabilité pour que la diffusion ait lieu ne peut dépendre du référentiel à partir duquel l'évènement est considéré de sorte que la section efficace totale σ est la même dans tous les systèmes de coordonnées. Ainsi,

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d(\cos\theta)\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d(\cos\theta_L)\frac{d\sigma_L}{d\Omega}(\theta_L)$$

Comme $\frac{d\sigma_L}{d\Omega}$ et $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ sont indépendants de φ quand le potential d'interaction est central, on obtient :

$$\frac{d\sigma_L}{d\Omega}(\theta_L) = \left|\frac{d(\cos\theta)}{d(\cos\theta_L)}\right| \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)$$

a) Section efficace de diffusion du projectile dans le référentiel du laboratoire

En utilisant l'expression de $\cos\theta_D$ en fonction de $\cos\theta$, on obtient :

$$\frac{d(\cos\theta_D)}{d(\cos\theta)} = \frac{1 + \frac{m_p}{m_c}\cos\theta}{\left[1 + \left(\frac{m_p}{m_c}\right)^2 + 2\frac{m_p}{m_c}\cos\theta\right]^{3/2}}$$

Ainsi, on déduit l'expression suivante :

$$\frac{d\sigma_D}{d\Omega}(\theta_D) = \frac{\left[1 + \left(\frac{m_p}{m_c}\right)^2 + 2\frac{m_p}{m_c}\cos\theta\right]^{3/2}}{\left|1 + \frac{m_p}{m_c}\cos\theta\right|}\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)$$

b) Section efficace de recul de la cible dans le référentiel du laboratoire

A partir de l'expression de $\cos\theta_R$ en fonction de $\cos\theta$, on obtient :

$$\frac{d(cos\theta_R)}{d(cos\theta)} = -\frac{\sqrt{2}}{4\sqrt{1 - cos\theta}}$$

D'où :

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega}(\theta_R) = 2\sqrt{2(1 - cos\theta)}\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)$$

c) Remarque générale

Dans la pratique, lorsqu'on travaille avec un potentiel répulsif monotone, il est commode de déterminer la section efficace $\frac{d\sigma_L}{d\Omega}(\theta_L)$ à partir de la relation mentionnée ci-dessus : $\frac{d\sigma_L}{d\Omega}(\theta_L) = \frac{b}{\sin\theta_L}\left|\frac{db}{d\theta_L}\right|$ après avoir préalablement déterminé la fonction $\theta_L(b)$ et la dérivée de la fonction inverse $b(\theta_L)$.

Annexe C : Calcul des enthalpies de réaction

On considère les voies de fragmentation suivantes pour le système collisionnel (OH^+ + Ar) donnant lieu à la formation de l'ion H^- :

$$OH^+ + Ar \rightarrow O^+ + H^- + Ar^+ \qquad (a)$$
$$OH^+ + Ar \rightarrow O + H^- + Ar^{2+} \qquad (b)$$

En utilisant les différentes énergies de dissociation (E.D.), les énergies de première ionisation (E.I.), de 2ème ionisation (E.2I.) et l'affinité électronique (A.E), le calcul des enthalpies de ces réactions nous informe sur la voie de dissociation la plus favorable énergétiquement :

Voie	Expression de ΔH (eV)	ΔH (eV)
a)	E.D.(OH^+) + E.I.(O) - E.I.(H) - A.E.(H) + E.I.(Ar) = 5,167 + 13,618 – 13,605 - 0,755 + 15,759	20,184
b)	E.D.(OH^+) + E.I.(O) - E.I.(H) - A.E.(H) + E.2I.(Ar) = 5,167 + 13,618 – 13,605 - 0,755 + 43,388	47,813

Ce calcul indique que la première voie est la plus favorable énergétiquement.

En procédant de la même manière, mais cette fois pour le système collisionnel (O^+ + H_2O), les principales voies de fragmentation donnant lieu à la formation de l'ion H^- sont les suivantes :

$$O^+ + H_2O \rightarrow O^+ + H^- + OH^+ \qquad (a)$$
$$O^+ + H_2O \rightarrow O^+ + H^- + O + H^+ \qquad (b)$$
$$O^+ + H_2O \rightarrow O^+ + H^- + O^+ + H \qquad (c)$$

Voie	Expression de ΔH (eV)	ΔH (eV)
a)	E.D.(H-OH) + E.I.(OH) - A.E.(H) = 5,124 + 12,621 – 0,755	16,990
b)	E.D.(H-OH) + E.D.(OH) + E.I.(H) - A.E.(H) = 5,124 + 4,398 + 13,605 – 0,755	22,372
c)	E.D.(H-OH) + E.D.(OH) + E.I.(H) - A.E.(H) = 5,124 + 4,398 + 13,618 – 0,755	22,385

Ainsi, du point de vue énergétique, la voie la plus favorable est la première.

Références

[1] S. Petrie, "Ions in space," *Mass spectrometry reviews,* vol. 26, no. 2, pp. 258-280, 2007.

[2] M. McCarthy, "Laboratory and Astronomical Identification of the Negative Molecular Ion C6H-," *The Astrophysicsl Journal Letters,* vol. 652, no. 2, p. 141, 2006.

[3] S. Brunken, "DETECTION OF THE CARBON CHAIN NEGATIVE ION C8H IN TMC-1," *The Astrophysical Journal,* vol. 664, pp. 43-46, 2007.

[4] J. Cernicharo, "Detection of C5N− and Vibrationally Excited C6H in IRC +10216," *The Astrophysical Journal Letters,* vol. 688, no. 2, p. L83, 2008.

[5] H. Bryant, "Fermi National Accelerator Laboratory," [Online]. Available: http://www-bd.fnal.gov/pdriver/laser/Bryant.pdf. [Accessed 15 April 2013].

[6] T. Andersen, "Atomic negative ions: structure, dynamics and collisions," *Physics Reports,* vol. 394, pp. 157-313, 2004.

[7] H. Bethe, *Z. Phys,* vol. 57, pp. 815-821, 1929.

[8] D. Field, "H2 formation in space: a negative ion route?," *Astronomy and Astrophysics,* vol. 362, pp. 774-779, 2000.

[9] J. H. Black, *Astrophys. J.,* vol. 222, pp. 125-131, 1978.

[10] S. Chandrasekhar, "The negative ions of hydrogen and oxygen in stellar atmospheres," *Reviews of Modern Physics,* vol. 16, pp. 301-306, 1944.

[11] S. Chandrasekhar, "On the continuous absorption coefficient of the negative hydrogen ion," *The Astrophysical Journal,* vol. 102, pp. 223-231, 1945.

[12] S. Chandrasekhar, "On the continuous absorption coefficient of the negative hydrogen ion, II," *The Astrophysical Journal,* vol. 102, pp. 395-401, 1945.

[13] S. Chandrasekhar and F. Breen, "On the continuous absorption coefficient of the negative ion, III," *The Astrophysical Journal,* vol. 104, pp. 430-445, 1946.

[14] S. Chandrasekhar, "On the continuous absorption coefficient of the negative hydrogen ion, IV," *The Astrophysical Journal,* vol. 128, p. 114, 1958.

[15] A. R. P. RAU, *J. Astrophys. Astr.,* vol. 17, pp. 113-145, 1996.

[16] S. Glover, D. Savin and A.-K. Jappsen, "Cosmological Implications of the Uncertainty in H- Destruction Rate Coefficients," *The Astrophysical Journal,* vol. 640, p. 553, 2006.

[17] T. Ross et al., *Astrophys. J.,* vol. 684, pp. 358-363, 2008.

[18] G. Mackay, L. Betowski, J. Payzant, H. Schiff and D. Bohme, "Rate constants at 297.degree.K for proton-transfer reactions with hydrocyanic acid and acetonitrile. Comparisons with classical theories and exothermicity," *Journal of Physical Chemistry,* vol. 80, no. 26, pp. 2919-2922, 1976.

[19] V. e. a. Vuitton, "Negative ion chemistry in Titan's upper atmosphere," *Planetary and Space Science,* vol. 57, pp. 1558-1572, 2009.

[20] G. Mackay, L. Betwoski, J. Payzant, H. Schiff and D. Bohme, "Rate constants at 297 K for proton-transfer reactions with HCN and CH3CN," *The Journal of Physical Chemistry,* vol. 80, no. 26, pp. 2919-2922, 1976.

[21] H. Bryant, B. Dieterle, J. Donahue, H. Sharifian, H. Tootoonchi and D. Wolfe, "Observation of resonances near 11 eV in the photodetachment cross section of the H- ion," *Physical Review Letters,* vol. 38, no. 5, pp. 228-230, 1977.

[22] H. Bryant, A. Mohagheghi, E. Stewart, J. Donahue, C. Quick, R. Reeder, V. Yuan, C. Hummer, W. Smith, S. Cohen, W. Reinhardt and L. Overman, "Observation of motional-field-induced ripples in the photodetachment cross sections of H-," *Physical Review Letters,* vol. 58, no. 23, pp. 2412-2415, 1987.

[23] H. Bryant and M. Halka, Coulomb interactions in nuclear atomic few-body collisions, F. Levin and D. Micha, Eds., New York: Plenum Press, 1996.

[24] M. Bacal, "Physics aspects of negative ion sources," *Nuclear Fusion,* vol. 46, pp. S250-S259, 2006.

[25] D. Haxton, T. Rescigno and C. McCurdy, "Three-body breakup in dissociative electron attachment to the water molecule," *Physcal Review A,* vol. 78, no. 040702(R), p. 4, 2008.

[26] H. Verbeek, W. Eckstein and R. Bhattacharya, "Negative hydrogen ion formation by backscattering from solid surfaces," *Surface Science,* vol. 95, no. 2-3, pp. 380-390, 1980.

[27] J. Hiskes, "Formation of hydrogen negative ions by surface and volume processes with application to negative ion sources," *Journal de physique,* vol. 40, no. 7, pp. C7-179, 1979.

[28] P. Moehs, J. Peters and J. Sherman, "Negative Hydrogen Ion Sources for Accelerators," *IEEE transactions on plasma science,* vol. 33, no. 6, pp. 1786-1798, 2005.

[29] D. Ki and Y. Jung, "Formation of negative hydrogen ion: polarization electron capture and nonthermal shielding," *Journal of Chemical Physics,* vol. 137, no. 9, p. 094310, 2012.

[30] S. Roy and C. Sinha, "Formation of negative hydrogen ion in positronium-hydrogen collisions," *The European Physical Journal D,* vol. 47, no. 3, pp. 327-334, 2008.

[31] H. Martinez, A. Morales, J. Urquijo, I. Alvarez and C. Cisneros, "Absolute differential corss sections for single-electron capture of H0 in Ar at keV energies," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* vol. 40/41, pp. 44-46, 1989.

[32] J. Williams, "Single-electron capture and loss cross sections for 2-50-keV hydrogen atoms incident upon hydrogen and the intert gases," *Physical Review,* vol. 153, no. 1, pp. 116-120, 1966.

[33] R. Currant and T. Donahue, "Electron capture and loss by hydrogen atoms in molecular hydrogen," *Physical Review,* vol. 118, no. 5, pp. 1233-1236, 1960.

[34] C. Cisneros, I. Alvarez, C. Barnett, J. Ray and A. Russek, "Angular distributions and total cross sections for D- formation from interaction of (D2)+ with cesium," *Physical Review A,* vol. 14, pp. 88-99, 1976.

[35] J. Williams, "Charge exchange and dissociation cross sections for (H1)+, (H2)+, and (H3)+ ions of 2-50 keV energy incident upon hydrogen and the inert gases," *Physical Review,* vol. 149, pp. 62-69, 1966.

[36] G. Jalbert, L. Coelho and N. de Castro Faria, "H- formation from collisional destruction of fast (H3)+ ions in noble gases," *Physical Review A,* vol. 46, pp. 3840-3845, 1992.

[37] O. Yenen, D. Jaecks and L. Wiese, "Energy distribution of H- from the collision-induced three-particle breakup of (H3)+," *Physical Review A,* vol. 39, pp. 1767-1773, 1988.

[38] F. A. James, Ed., The Correspondance of Michael Faraday, vol. 2, Institution of Electrical Engineers, 1832-1840, pp. 182-183.

[39] K. C. S. W. Gustaf Arrhenius, A Tribute to the Memory of Svante Arrhenius (1859-1927), A Scientist Ahead of his Time, Royal Swedish Academy of Engineering Science (IVA).

[40] R. Maisonny, PhD Thesis : Etude expérimentale de la fragmentation d'agrégats d'eau induite par impact d'ions multichargés, Caen: Université de Caen-Basse Normandie, 2006.

[41] Holleman-Wiberg, Inogranic Chemistry, N. Wiberg, A. Holleman and E. Wiberg, Eds., Berlin, Germany: Academic press, 2001.

[42] G.-L. Cremer, R. Moncorgé, J.-Y. Chesnel and L. Adoui, Physique atomique et moléculaire - ions dans les solides - systèmes lasers Tomes 1 et 2, France: MRCT CNRS, 2011.

[43] D. Bates and B. Bederson, Advances in atomic and molecular physics, London: Academic press inc, 1986.

[44] D. Vernhet, J.-P. Rozet, K. Wohrer, L. Adoui, C. Stephan, A. Cassimi and J.-M. Ramillon, "Excitation in swift heavy ion-atom collisions," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms,* vol. 107, pp. 71-78, 1995.

[45] P. Andersson, PhD thesis: Laser Photodetachment of Negative Ions, Sweden: University of Gothenburg, 2009.

[46] H. Hotop and W. Lineberger, "Binding energies in atomic negative ions," *J. Phys. Chem. Ref. Data,* vol. 14, pp. 731-750, 1985.

[47] T. Kvale, R. Altron and R. Compton, "Experimental Determination of the Energy Level of Be-," *Phys. Rev. Lett.,* vol. 55, p. 484, 1985.

[48] L. Blau, R. Novick and D. Weinflash, "Lifetimes and Fine Structure of the Metastable Autoionizing (1s2s2p)4PJ States of the Negative Helium Ion," *Phys. Rev. Lett. ,* vol. 24, p. 1268, 1970.

[49] R. Novick and D. Weinflash, *Proc. Int. Conf. Precision Measurements and Fundamental Constants,* no. 343, p. 403, 1971.

[50] G. Alton, "Negative-Ion formation processes and sources," in *Electrostatic Accelerators Fundamentals and Applications*, Oak Ridge, Tennessee, Springer, 2005, p. 222.

[51] H. Andersen and P. Tykesson, "A pig sputter source for negative ions," *IEEE Trans. Nucl. Sci.,* Vols. NS-22, pp. 1632-1636, 1975.

[52] P. Tykesson, H. Andersen and J. Heinemeier, "Further investigations of ANIS (the Aarhus Negative Ion Source)," *IEEE Trans. Nucl. Sci.,* Vols. NS-23, pp. 1104-1108, 1976.

[53] P. Douglas, J. Peters and J. Sherman, "Negative hydrogen ion sources for accelerators," *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 33, NO. 6, DECEMBER 2005,* vol. 33, no. 6, p. 1786, 2005.

[54] M. Kaminsky, Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces, New York: Springer, 1965.

[55] H. Kawano, "Experimental methods and techniques for negative-ion production by surface ionization. Part I. Fundamental aspects of surface ionization," *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.,* vol. 50, no. 1-2, pp. 1-33, 1983.

[56] H. Kawano, "Experimental methods and techniques for negative-ion production by surface ionization. Part II. Instrumentation and operation," *Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys.,* vol. 50, no. 1-2, pp. 35-75, 1983.

[57] H. Kawano, "Experimental methods and techniques for negative-ion production by surface ionization. Part III. Compilation and criticism of experimental data on negative surface ionization," *Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys.,* vol. 50, no. 1-2, pp. 77-128, 1983.

[58] R. Janev and H. Van Regemorter, "Negative ion formation by radiative electron attachment on atoms," *Astronomy and Astrophysics,* vol. 31, no. 1, pp. 1-6, 1974.

[59] E. Stoffels, W. Stoffels and G. Kroesen, "Plasma chemistry and surface processes of negative ions," *Plasma sources science and technology,* vol. 10, pp. 311-317, 2001.

[60] P. Fayet and Wöste, "Experiments on size-selected metal cluster ions in a triple quadrupole arrangement," *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters,* vol. 3, no. 2, pp. 177-182, 1986.

[61] H. Gnaser, A. Dreuw and L. Cederbaum, "Discovery of a new class of stable gas-phase dianions: Mixed oxygen–carbon cluster ((OC)n)2− (n = 5–19)," *Journal of Chemical Physics,* vol. 117, no. 15, pp. 7002-7009, 2002.

[62] H. Pedersen, N. Djuric, M. Jensen, D. Kella, P. Safvan, L. Vejby-Christensen and L. Andersen, "Doubly charged negative ions of B2 and C2," *Physcal Review Letters,* vol. 81, no. 24, p. 5302–5305, 1998.

[63] T. Williams and A. Potts, "Complexities in the HeI photoelectron spectra of alkali metal vapours," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.,* vol. 8, p. 331, 1976.

[64] G. Kaye and T. Laby, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92 ed., Longman, 2011.

[65] S. Buckman and C. Clark, "Atomic negative-ion resonances," *Reviews of Modern Physics,* vol. 66, p. 539–655, 1994.

[66] C. Moak, H. Banta, J. Thurston, J. Johnson and R. King, "Duo Plasmatron Ion Source for Use in Accelerators," *Rev.Sci. Instr.,* vol. 30, p. 694, 1959.

[67] P. Lawrence et al., "Direct extraction of negative ion beams of good intensity from a duoplasmatron," *Nucl. Instr. Meth,* vol. 32, p. 357, 1965.

[68] H. Richards and G. Klody, "The DUODEHCATRON - a general purpose negative and positive ion source," Vienna, 1972.

[69] J. Aubert, G. Gautherin and C. Lejeune, "The TRIPLASMATRON: Negative and positive ion source," in *Proc. 2nd Int. Conf. on Ion Sources*, Vienna, 1972.

[70] R. Bastide, N. Brooks, A. Wittkower, P. Rose and K. Purser, "Ion sources for high current tandem accelerators," *IEEE Trans. Nucl. Sci.,* Vols. NS-12, pp. 775-779, 1965.

[71] E. Heinicke, K. Bethge and H. Baumann, "A universal ion source for tandem accelerators," *Nucl. Instr. Meth.,* vol. 58, p. 125, 1968.

[72] E. Krohn, "Emission of negative ions from metal surfaces bombarded by positive cesium ions," *J. Appl. Phys.,* vol. 33, p. 3523, 1962.

[73] G. Alton, "Preliminary evaluation of a modified Mueller-Hortig geometry negative ion source using a negative ion source test facility," *IEEE Trans. Nucl. Sci.,* Vols. NS-23, no. 2, pp. 1113-1117, 1976.

[74] B. H. Bransden and Joachain, C. J., Physics of atoms and molecules, London: Longman, 1985.

[75] S. Chandrasekhar and M. Krogdahl, "On the negative hydrogen ion and its absorption coefficient," *The Astrophysical Journal,* vol. 98, pp. 205-208, 1943.

[76] S. Chandrasekhar, "Some remarks on the negative hydrogen ion and its absorption coefficient," *The Astrophysical Journal,* vol. 100, pp. 176-180, 1944.

[77] S. Chandrasekhar and D. Elbert, "On the continuous absorption coefficient of the negative hydrogen ion, V," *The Astrophysical Journal,* vol. 128, pp. 633-635, 1958.

[78] E. B. M. Bylicky, *Phys. Rev. A,* vol. 67, 2003.

[79] V. Radchenko and G. Ved'manov, "Formation of hydrogen atoms in the 2s and 2p states by neutralization of H- ions in gases," *Zh. Éksp. Teor. Fiz.,* vol. 107, pp. 1204-1220, 1995.

[80] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.,* vol. 63, p. 739, 1930.

[81] G. W. Drake, *Phys. Rev. A.,* vol. 65, 2000.

[82] T. Andersen, *J. Phys. Chem. Ref. Data,* vol. 28, p. 1511, 1999.

[83] K. R. Lykke, *Phys. Rev. A,* vol. 43, p. 6104, 1991.

[84] H. Bryant, K. Butterfield, D. Clark, C. Frost, J. Donahue, P. Gram, M. Hamm, R. Hamm and W. Smith, "Atomic Physics with relativistic beams," *Atomic Physics 7,* pp. 29-63, 1981.

[85] U. Boesl, C. Babmann and E. Schlag, Photoionization and Photodetachment Part II, C. -. Y. Ng, Ed., London: world scientific, 1999.

[86] E. Wigner, "On the behavior of cross sections near thresholds," *Physical Review,* vol. 73, pp. 1002-1009, 1948.

[87] A. Stintz, X. Zhao, C. Strauss, W. K. G. Ingalls, D. Funk and H. Bryant, "Resonant two-photon detachment through the lowest singlet D state in H-," *Physical Review Letters,* vol. 75, no. 16, pp. 2924-2927, 1995.

[88] R. Wildt, "Negative ions of hydrogen and the opacity of stellar atmospheres," *Astrophysical Journal,* vol. 90, pp. 611-620, 1939.

[89] D. Haxton, T. Rescigno and C. McCurdy, "Three-body breakup in dissociative electron attachment to the water molecule," *Physical Review A,* vol. 78, p. 040702(R), 2008.

[90] O. Furuhashi, T. Kinugawa, C. Yamada and S. Ohtani, "Double charge transfer spectroscopy for (N2)2+ and (CO)2+ at vibrational resolution," *Chemical Physics Letters,* vol. 337, no. 1-3, pp. 97-102, 2001.

[91] H. Martinez, F. Alarcon and A. Amaya-Tapia, "Double capture cross sections in p-Ar collisions," *Physical Review A,* vol. 78, no. 6, p. 062715, 2008.

[92] F. Alarcón, B. Fuentes and H. Martínez, "Absolute cross section measurements for dissociative capture of (H2)+ in Ar," *International Journal of Mass Spectrometry,* vol. 248, pp. 21-24, 2006.

[93] J. Tabet, S. Eden, F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, P. Scheier and T. Märk, "Absolute partial cross-sections for the destruction of H2 and (H3)+ in collisions with helium atoms at 50 and 60 keV/amu," *International Journal of Mass Spectrometry,* vol. 272, pp. 48-56, 2008.

[94] P. Sobocinski, J. Rangama, J.-Y. Chesnel, G. Allio, D. Hennecart, G. Laurent, L. Adoui, A. Cassimi, S. Dubois, O. James, D. Martina, A. Spicq, J.-H. Bremer, A. Dubois and F. Frémont, "Impact parameter dependence of electron capture in slow (O)5+ + He collisions," *Journal of Physics B,* vol. 36, no. 7, p. 1283, 2003.

[95] F. Frémont, C. Bedouet, M. Tarisien, L. Adoui, A. Cassimi, A. Dubois, J.-Y. Chesnel and X. Husson, "Fragmentation of (H2)2+ ions following double electron capture in slow (Xe)23+ and (O)5+ + H2 collisions," *Journal of Physics B,* vol. 33, no. 7, p. L249, 2000.

[96] P. Sobocinski, Z. Pešić, R. Hellhammer, N. Stolterfoht, B. Sulik, S. Legendre and J.-Y. Chesnel, "Fragmentation of water molecules in slow (He)2+ + H2O collisions," *Journal of Physics B,* vol. 38, pp. 2495-2504, 2005.

[97] Z. Juhász, B. Sulik, J. Rangama, E. Bene, B. Sorgunlu-Frankland, F. Frémont and J.-Y. Chesnel, "Formation of negative hydrogen ions in 7-keV OH++Ar and OH++acetone collisions: A general process for H-bearing molecular species," *Physical Review A,* vol. 87, no. 032718, 2013.

[98] D. Hitz, "GRENOBLE TEST SOURCE (GTS) : A MULTIPURPOSE ROOM TEMPERATURE ECRIS," *Proceedings of the 15th ECRIS Workshop,* pp. 53-56, 2002.

[99] B. Darwant., "Bond Dissociation Energies in Simple Molecules," *National Standard Reference Data System,* p. 45, 1970.

[100] L. Maunoury, "A new facility for low energy beams," *Rev. Sci. Instrum.,* vol. 73, p. 561, 2002.

[101] N. Stolterfoht, *Z. Phys,* vol. 248, pp. 81-92, 1971.

[102] Varian, "Multi gauge-Controller," Massachusetts, 2001, pp. A-2.

[103] H.-J. Werner and P. Knowles, "Molpro quantum chemistry package," 31 08 2012. [Online]. Available: http://www.molpro.net/.

[104] F. Alarcón, "Absolute cross section measurements for dissociative capture of H2+ in Ar," *Mass Spectrometry,* vol. 248, no. 1-2, pp. 21-24.

[105] N. Stolterfoht, R. Cabrera-Trujillo, R. Hellhammer, Z. Pesic, E. Deumens, Y. Ohrn and J. Sabin, "Charge exchange and fragmentation in slow collisions of He2+ with water molecules," *Advances in Quantum Chemistry,* vol. 52, pp. 149-170, 2007.

[106] P. Sobocinski, Z. Pešić, R. Hellhammer, D. Klein, B. Sulik, J.-Y. Chesnel and N. Stolterfoht, "Anisotropic proton emission after fragmentation of H2O by multiply charged ions," *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics,* vol. 39, no. 4, p. 927–937, 2006.

[107] N. Stolterfoht, "Near Resonant Vacancy Exchange between Inner Shells of Colliding Heavy Particles," in *PROGRESS IN ATOMIC SPECTROSCOPY, PART D*, H. Beyer and H. Kleinpoppen, Eds., Plenum Publising Corporation, 1987, pp. 415-476.

[108] J. Slater, "Atomic Radii in Crystals," *Chemical Physics,* vol. 41, no. 10, p. 1399, 1964.

[109] E. Clementi, "Atomic Screening Constants from SCF Functions," *Chemical Physics,* vol. 47, no. 4, p. 1300, 1967.

[110] B. Cordero, "Covalent radii revisited," *Dalton Trans.,* pp. 2832-2838, 2008.

[111] P. Pyykkö, "Molecular Double-Bond Covalent Radii for Elements Li-E112," *Chemistry, A European Journal,* vol. 15, pp. 12770-12779, 2009.

[112] A. Ławicki, M. Capron, R. Maisonny, S. Maclot, E. Lattouf, A. Méry, J. Rangama, A. Hom, H. Zettergren, F. J. H. Seitz, S. Rosén, H. Schmidt, H. Cederquist, B. Manil, L. Adoui, P. Rousseau and B. Huber, "Interaction of multiply charged ions with isolated polycyclic aromatic hydrocarbon molecules," *Journal of PHysics Conference Series,* vol. 388, 2012.

[113] A. Holm, H. Zettergren, M. Gatchell, H. Johansson, F. Seitz, H. Schmidt, P. Rousseau, A. Lawicki, M. Capron, A. Domaracka, E. Lattouf, S. Maclot, R. Maisonny, J.-Y. Chesnel, B. Manil, L. Adoui, B. Huber and H. Cederquist, "Ionization and fragmentation of cold clusters of PAH molecules - collisions with keV ions," *Journal of Physics Conference Series,* p. 388, 2013.

[114] H. Johansson, H. Zettergren, A. Holm, F. Seitz, H. Schmidt, P. Rousseau, A. Lawicki, M. Capron, A. Domaracka, E. Lattouf, S. Maclot, R. Maisonny, B. Manil, J.-Y. Chesnel, L. Adoui, B. Huber and H. Cederquist, "Ionization and fragmentation of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in collisions with keV ions," *Physical Review A,* vol. 84, no. 4, p. 043201, 2011.

[115] P. Rousseau, A. Lawicki, A. Hom, M. Capron, R. Maisonny, S. Maclot, E. Lattouf, H. Johansson, F. Seitz, A. Méry, J. Rangama, H. Zettergren, S. Rosén, H. Schmidt, J.-Y. Chesnel, A. Domracka, B. Manil, L. Adoui, H. Cederquist and B. Huber, "Low-energy ions interacting with anthracene molecules and clusters," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B,* vol. 279, pp. 140-143, 2012.

[116] J. Newman, Physics of the Life Science, NY: Springer, 2008, pp. 382-383.

[117] A. Joiner, "High-resolution photodetachment spectroscopy from the lowest threshold of O-," *Phys. Rev. A,* vol. 83, p. 035401, 2011.

[118] Lide, Ionization potentials of atoms and atomic ions in Handbook of Chem. and Phys., 1992, pp. 10-211.

Résumé

La formation de l'ion négatif d'hydrogène (H^-) lors de collisions entre un ion positif et une cible atomique ou moléculaire neutre est étudiée expérimentalement à des énergies d'impact de l'ordre du keV. Les sections efficaces doublement différentielles de formation des ions H^- sont mesurées en fonction de leur énergie cinétique et de leur angle d'émission lors des collisions OH^+ + Ar et O^+ + H_2O à 412 eV/u.m.a. Ces ions peuvent être émis à haute énergie (keV) lors de collisions violentes quasi-élastiques à 2 corps impliquant un fort transfert d'impulsion au centre H. Cependant, les anions H^- sont préférentiellement émis à faible énergie (eV) lors de collisions douces à plusieurs corps (>2) qui résultent en un faible transfert d'impulsion. La formation des ions H^- par capture électronique fait suite à l'excitation ou l'ionisation de la molécule. La dynamique de la fragmentation moléculaire est modélisée afin de simuler l'émission des ions H^-. L'accord globalement satisfaisant entre la simulation et l'expérience facilite l'interprétation des observations expérimentales.

Mots clés : Interaction ion-molécule, excitation électronique, électrons-capture, ions hydrogène, anions, dynamique moléculaire, spectrométrie de masse à temps de vol, spectroscopie électronique.

Abstract

The formation of the negative hydrogen ion (H^-) in collisions between a positive ion and a neutral atomic or molecular target is studied experimentally at impact energies of a few keV. The doubly-differential cross sections for H^- formation are measured as a function of the kinetic energy and emission angle for the collision systems OH^+ + Ar and O^+ + H_2O à 412 eV/a.m.u. These H^- ions can be emitted at high energies (keV) in hard quasi-elastic two-body collisions involving a large momentum transfer to the H center. However, H^- ions are preferentially emitted at low energy (eV) due to soft many-body (>2) collisions resulting in a low momentum transfer. The formation of H^- ions by electron capture follows excitation or ionization of the molecule. The molecular fragmentation dynamics is modeled to simulate the emission of H^- ions. The overall good agreement between the simulation and the experiment leads to the understanding of most of the experimental observations.

Keywords: Ion-molecule collisions, electronic excitation, electrons-capture, hydrogen ions, anions, molecular dynamics, time-of-flight mass spectrometry, electron spectroscopy.