



HAL
open science

Réactions ion-molécule en phase gaz pour la chimie des ionosphères planétaires et des plasmas

Allan Lopes

► **To cite this version:**

Allan Lopes. Réactions ion-molécule en phase gaz pour la chimie des ionosphères planétaires et des plasmas. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS577 . tel-01865816

HAL Id: tel-01865816

<https://theses.hal.science/tel-01865816>

Submitted on 2 Sep 2018

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.

Réactions ion-molécule en phase gaz pour la chimie des ionosphères planétaires et des plasmas

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 21 décembre 2017, par

M Allan Lopes

Composition du Jury :

Mme Anne Zehnacker-Rentien Directrice de recherche, CNRS (ISMO UMR 8214)	Présidente
M Christian Naulin Professeur, Université de Bordeaux (ISM UMR 5255)	Rapporteur
M Frédéric Merkt Professeur, ETH Zürich (Lab. für Physikalische Chemie)	Rapporteur
Mme Anne Lafosse Professeure, Université Paris-Sud (ISMO UMR 8214)	Examinatrice
M Jan Zabka Chargé de recherche, (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry)	Examineur
M Christian Alcaraz Directeur de recherche, CNRS (LCP UMR 8000)	Directeur de thèse

Remerciements

J'aimerais remercier M. Mostafavi et M. Maitre pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et m'avoir permis de réaliser mon doctorat au sein du LCP.

Je remercie Christian pour sa disponibilité et son aide précieuse tout au long du parcours, du début des expériences à la rédaction. Un grand merci à Claire pour son soutien et pour son aide pour tout ce qui avait rapport à l'enseignement. J'ai beaucoup apprécié de partager son bureau pendant tout ce temps. Je remercie également Roland pour la bonne humeur et l'humour qu'il a apporté dans le bureau en plus de ses conseils avisés. Merci à vous trois sans qui ce travail aurait été de bien moindre qualité.

Je remercie également Sophie, Delphine et Essyllt pour nos discussions, scientifiques et autres, ainsi que pour leurs conseils. Je remercie aussi tous les membres du groupe RISMAS dans lequel j'ai travaillé et avec qui j'ai pu échanger pendant la thèse.

Un grand merci aux autres doctorants du labo : Germain, Iyad, Marie, Sébastien, Aicha et tous les autres avec qui j'ai pu partager et échanger durant ces trois dernières années.

Je souhaiterais également remercier les membres de la ligne DESIRS de SOLEIL : Laurent, Nelson, Gustavo et Jean-François pour leur aide lors des expériences à SOLEIL. Je remercie également toutes les personnes qui ont participé aux runs à SOLEIL sacrifiant nuits et weekend pour accumuler les données de ce manuscrit.

Merci à tous les membres du laboratoire pour leur accueil.

Pour finir, je remercie ma famille qui m'a encouragé et soutenu tout au long de ce travail. Merci à vous tous.

Table des matières

I	Introduction	1
I.1	Bibliographie de la partie Introduction.....	9
II	Méthodes expérimentales.....	13
II.1	CERISES.....	13
II.1.1	Principe	13
II.1.2	Création des ions	14
II.1.2.1	Précurseurs.....	14
II.1.2.1.A	Molécules stables.....	14
II.1.2.1.B	Radicaux	15
II.1.2.2	Ionisation	16
II.1.2.2.A	Ionisation électronique (IE).....	16
II.1.2.2.B	Photoionisation	17
II.1.2.2.B.a	Le synchrotron SOLEIL et la ligne DESIRS.....	17
II.1.2.2.B.b	Sélection de l'état du cation	19
II.1.2.3	Les sources d'ionisation.....	21
II.1.2.3.A	La source standard	21
II.1.2.3.B	La source MATI.....	23
II.1.2.3.C	Un détecteur d'électron adapté à la source MATI.....	25
II.1.3	La réaction avec le gaz cible.....	32
II.1.3.1	Filtrage en masse de l'ion parent	32
II.1.3.2	Contrôle de l'énergie de collision	33
II.1.3.3	Pression du gaz cellule.....	35
II.1.3.4	Filtrage en masse et détection des produits	35
II.1.4	Types de mesures effectuées	35
II.1.4.1	Les quatre types de scans.....	35
II.1.4.2	La section efficace absolue de réaction.....	36
II.1.4.2.A	Mesure de la section efficace totale de réaction.....	36
II.1.4.2.B	Mesure de la section efficace d'un produit de réaction	37
II.1.4.3	Mesure en mode coïncidence	38
II.1.4.3.A	Temps de vol d'ions en mode coïncidence	38

II.1.4.3.B	Les fausses coïncidences dans le mode Jet	38
II.1.4.3.C	Les fausses coïncidences dans CERISES standard.....	39
II.1.4.3.D	Mesure d'efficacités de détection.....	40
II.1.4.3.D.a	CERISES standard	40
II.1.4.3.D.b	CERISES Jet	41
II.1.4.4	Temps de vol d'ions en mode pulsé sans coïncidences	41
II.2	SAPHIRS.....	42
II.2.1	Principe	42
II.2.2	Mesure de la distribution en énergie interne de CH ₃ ⁺	43
II.2.3	TPES et SPES.....	43
II.2.4	Réacteur chimique et formation de radicaux.....	43
II.3	Bibliographie de la partie méthodes expérimentales.....	46
III	Résultats	49
III.1	SAPHIRS : Distribution d'énergie interne et états électronique excités.....	49
III.1.1	Distribution en énergie interne des ions CH ₃ ⁺	49
III.1.2	Spectroscopie des états électroniques excités de CH ₃ ⁺	51
III.2	CERISES : réactions de CH ₃ ⁺ avec des hydrocarbures	58
III.2.1	CH ₃ ⁺ + CH ₄	58
III.2.1.1	Réactivité de CH ₃ ⁺ dans son état fondamental en fonction de l'énergie de collision	59
III.2.1.2	Réactivité de CH ₃ ⁺ vibrationnellement excité en fonction de l'énergie de collision	61
III.2.1.3	Réactivité en fonction de l'énergie de photon à énergie de collision donnée.....	64
III.2.2	CH ₃ ⁺ + CD ₄	67
III.2.2.1	CH ₃ ⁺ + CD ₄ → CX ₃ ⁺ + CX ₄	67
III.2.2.2	CH ₃ ⁺ + CD ₄ → CX ₄ ⁺ + CX ₃	72
III.2.2.3	CH ₃ ⁺ + CD ₄ → CX ₅ ⁺ + CX ₂	74
III.2.2.4	CH ₃ ⁺ + CH ₄ → CX ₃ ⁺ + CX ₄	77
III.2.2.5	CH ₃ ⁺ + CD ₄ → C ₂ X ₅ ⁺ + X ₂ et C ₂ X ₃ ⁺ + 2 X ₂	80
III.2.3	CH ₃ ⁺ + C ₂ H ₆	91
III.2.4	CH ₃ ⁺ + C ₂ H ₄	96
III.2.5	CH ₃ ⁺ + C ₂ H ₂	100

III.2.6	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$	105
III.2.7	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ propène	109
III.2.8	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_4$	113
III.2.8.1	$\text{CH}_3^+ +$ allène	114
III.2.8.2	$\text{CH}_3^+ +$ propyne.....	118
III.2.9	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_{10}$	123
III.2.10	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_6$ 2-butyne.....	127
III.3	Production de cations sélectionnés en énergie interne par TPEPICO et réactivité	131
III.3.1	Caractérisations avec Ar^+	131
III.3.1.1	Transmission des ions en continu	131
III.3.1.2	Transmission des électrons en continu	133
III.3.1.3	Détection des ions en coïncidences avec les électrons.....	137
III.3.2	N_2^+	141
III.3.3	O_2^+	142
III.3.4	CO_2^+	142
III.3.5	CH_3^+	144
III.3.6	$\text{N}_2^+ + \text{Ar}$	146
III.4	CERISES : Réactivité d'anions $\text{C}_3\text{N}^- + \text{C}_2\text{H}_2$	148
III.5	Bibliographie de la partie Résultats	156
IV	Discussion	159
IV.1	Retour sur les systèmes $\text{CH}_3^+ + \text{C}_x\text{H}_y$	159
IV.1.1	$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4/\text{CD}_4$	159
IV.1.1.1	Réactivité de l'état fondamental	159
IV.1.1.2	Effet de l'énergie interne.....	162
IV.1.2	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$	163
IV.1.2.1	Réactivité de l'état fondamental	163
IV.1.2.2	Effet de l'énergie interne.....	165
IV.1.3	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	165
IV.1.3.1	Réactivité de l'état fondamental	165
IV.1.3.2	Effet de l'énergie interne.....	167
IV.1.4	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$	168

IV.1.4.1	Réactivité de l'état fondamental	168
IV.1.4.2	Effet de l'énergie interne.....	168
IV.1.5	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$	169
IV.1.5.1	Réactivité de l'état fondamental	169
IV.1.5.2	Effet de l'énergie interne.....	171
IV.1.6	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$	171
IV.1.6.1	Réactivité de l'état fondamental	171
IV.1.6.2	Effet de l'énergie interne.....	172
IV.1.7	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_4$	173
IV.1.7.1	Réactivité de l'état fondamental	173
IV.1.7.2	Effet de l'énergie interne.....	173
IV.1.8	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_{10}$	174
IV.1.9	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_6$ 2-butyne.....	174
IV.1.9.1	Réactivité de l'état fondamental	174
IV.1.9.2	Effet de l'énergie interne.....	176
IV.2	Comparaisons entre systèmes	176
IV.2.1	Transfert d'hydrure.....	177
IV.2.2	Formation du complexe et perte de H_2	178
IV.2.3	Formation du complexe et perte de 2H_2	179
IV.2.4	Transfert de charge.....	180
IV.3	Bibliographie de la partie Discussion	181
V	Conclusions.....	185
V.1	Bibliographie de la conclusion	187
Annexe 1	189

Liste des figures

Figure II 1: Schéma du montage CERISES standard.....	13
Figure II 2: Photo du montage de pyrolyse (à gauche) et pyrolyse en fonctionnement dans CERISES (à droite).....	15
Figure II 3: A gauche photo de CERISES Jet à SOLEIL, à droite schéma de la chambre du jet.....	15
Figure II 4: Spectre de masse obtenu par impact électronique d'électron de 127 eV sur CH ₄ (à gauche) et CH ₃ Cl (à droite).	16
Figure II 5: Premier scan d'anion obtenu sur CERISES par attachement dissociatif sur N ₂ O	17
Figure II 6: Schéma de la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL	18
Figure II 7: Spectre de masse de la pyrolyse du CH ₃ NO ₂ ⁺ à différentes puissances de pyrolyse et à une énergie de photon de 11.1 eV (pour les spectres a à d) et 9.84 eV (spectre e).....	19
Figure II 8: Niveaux d'énergie atteignable en fonction de l'énergie de photons	20
Figure II 9: Schéma en coupe de la source standard.....	21
Figure II 10: Discrimination géométrique des électrons	22
Figure II 11: Les trois populations d'électrons détectés.....	23
Figure II 12: Trajet des ions dans la source MATI.....	24
Figure II 13: Schéma de la source MATI	25
Figure II 14: Schéma de la source MATI avec le détecteur d'électron	26
Figure II 15 : Schéma en coupe de la source MATI avec le détecteur d'électrons.....	27
Figure II 16: Coupe de la source MATI initiale dans SIMION. Les traits bleus représentent les trajectoires d'électrons de 5 meV d'énergie cinétique.	27
Figure II 17: Coupe de la source MATI avec ajout des petites électrodes internes dans SIMION. Les traits bleus représentent les trajectoires d'électrons de 5 meV d'énergie cinétique.....	28
Figure II 18: Photo de la boîte en μ -métal.....	29
Figure II 19: Boîte en μ -métal dans la chambre de CERISES.....	29
Figure II 20: Transmission des électrons en fonction de l'énergie cinétique des électrons.	30
Figure II 21: Structure temporelle du timble et des électrons	31
Figure II 22: Temps de vol des électrons à plusieurs énergies cinétiques initiales.	32
Figure II 23: Transmission des ions en fonction du potentiel du premier octopole	33
Figure II 24 : Schéma du montage SAPHIRS[1].....	42
Figure II 25: Schéma du réacteur de type tube à écoulement.....	44
Figure II 26: Photo de la décharge microonde sur F ₂	44

Figure II 27: Spectre de masse de la réaction $\text{CH}_4 + \text{F}$ dans le réacteur chimique pour une énergie de photon variant de 9.8 à 12 eV.	45
Figure III 1: Distribution en énergie interne des ions CH_3^+ formés aux différentes énergies de photons entre 10 et 13 eV.	49
Figure III 2: Pourcentage de CH_3^+ à l'état fondamental en fonction de l'énergie de photon	50
Figure III 3: Evolution de l'énergie moyenne des ions CH_3^+ en fonction de l'énergie de photon	51
Figure III 4: TPES de CH_3 en haut les radicaux CH_3° proviennent de la pyrolyse, en bas ils proviennent du réacteur.	52
Figure III 5 : Spectres TPES et SPES de CH_3 produits dans le réacteur entre 9.7 et 12 eV d'énergie de photon.	53
Figure III 6 : Spectre de masse obtenu à partir du réacteur entre 9.5 et 12 eV d'énergie de photon..	54
Figure III 7: SPES de CH_3^+ produit par le réacteur entre 12.7 et 14.5 eV.....	55
Figure III 8: SPES de CH_3^+ produit par la pyrolyse entre 12.7 et 15.5 eV.....	56
Figure III 9: Comparaison des SPES de CH_3^+ formés avec la pyrolyse et le réacteur chimique.	57
Figure III 10: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$	58
Figure III 11: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision à 10 eV d'énergie de photon.	59
Figure III 12: Intensité relative des produits C_2H_5^+ et C_2H_3^+ en fonction de l'énergie cinétique. Graphe tiré de la référence [7].....	60
Figure III 13: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision obtenues au laboratoire. Les ions CH_3^+ sont formés par impact électronique sur le méthane.....	61
Figure III 14: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision à 12 eV d'énergie de photon.....	62
Figure III 15: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision obtenues au laboratoire. Les ions CH_3^+ sont formés par impact électronique sur le chlorométhane.....	63
Figure III 16 : Comparaison des sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision entre les expériences réalisées à SOLEIL (photoionisation) et celles réalisées au laboratoire (impact électronique).....	63
Figure III 17: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision à 14 eV d'énergie de photon.....	64
Figure III 18: Evolution des sections efficaces en fonction de l'énergie de photons à $\text{ECM} = 0.18$ eV .	65
Figure III 19: Evolution des sections efficaces de formation de CH_4^+ et CH_5^+ en fonction de l'énergie de photons à $\text{ECM} = 0.31$ eV et $\text{Ecm} = 3.51$ eV.	66
Figure III 20: Spectres de masse $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$ dans la région des CX_3^+ à deux énergies de photons différentes : 10 eV à gauche et 12 eV à droite et à $\text{Ecm} = 0.3$ eV.	68

Figure III 21: Nombre d'ions CH_2D^+ et $^{13}\text{CH}_3^+$ mesuré en fonction de l'énergie de collision lorsque CD_4 est dans la cellule (courbe rouge) ou dans l'enceinte (courbe bleue) à 10 eV d'énergie de photon. La courbe noire représente la différence cellule – enceinte et donc uniquement les ions CH_2D^+	69
Figure III 22: Sections efficaces de formation des produits CX_3^+ du système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons	70
Figure III 23: Sections efficaces de formation des produits CX_3^+ du système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$ en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision.....	71
Figure III 24: Sections efficaces de formation des produits CX_4^+ en fonction de l'énergie de collision à une énergie de photon de 15 eV.....	72
Figure III 25: Sections efficaces de formation des produits CX_4^+ en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision.	74
Figure III 26: Section efficace de formation des produits CX_5^+ en fonction de l'énergie de collision à une énergie de photon de 15 eV.....	76
Figure III 27: Sections efficaces de formation des produits CX_5^+ en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision.	77
Figure III 28: Spectre de masse du système $\text{CD}_3^+ + \text{CH}_4$ obtenu à une énergie de photon de 12 eV et $E_{\text{cm}} = 0.2$ eV. La courbe bleue est un agrandissement de la courbe rouge.	78
Figure III 29: Sections efficaces absolues de formation des produits CH_3^+ et CH_2D^+ en fonction de l'énergie de collision à deux énergies de photon.....	79
Figure III 30: Sections efficaces absolues de formation des produits CH_3^+ et CH_2D^+ en fonction de l'énergie de photon à $E_{\text{cm}} = 0.3$ eV.....	80
Figure III 31: Spectres de masse des produits C_2X_3^+ et C_2X_5^+ pour la réaction $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$ à différentes énergies de collision et de photon ainsi que les prévisions statistiques (en haut à gauche et comparées aux valeurs expérimentales après normalisation en un point sur le pic le plus intense)	81
Figure III 32: Sections efficaces absolues de formation des produits C_2X_5^+ en fonction de l'énergie de collision à 10 ; 12 et 15 eV d'énergie de photon.....	82
Figure III 33: Rapports expérimentaux $\sigma(i) / \sigma(\text{somme})$ (traits pleins, échelle de gauche) comparés à la statistique combinatoire (pointillés, échelle de droite) en fonction de l'énergie de collision.	83
Figure III 34: Sections efficaces absolues de formation des C_2X_5^+ en fonction de l'énergie de photon à $E_{\text{cm}} = 0.24$ eV.	84
Figure III 35: Rapports $\sigma(i) / \sigma(\text{somme})$ (traits pleins, échelle de gauche) comparés à la statistique combinatoire (pointillés, échelle de droite) en fonction de l'énergie de photon.....	84
Figure III 36: Sections efficaces absolues de formation des produits C_2X_3^+ en fonction de l'énergie de collision à 10 ; 12 et 15 eV d'énergie de photon.....	85
Figure III 37: Rapports $\sigma(i) / \sigma(\text{C}_2\text{HD}_2^+)$ (traits pleins) comparés à la statistique combinatoire (pointillés) en fonction de l'énergie de collision.	86
Figure III 38: Sections efficaces absolues de formation des C_2X_3^+ en fonction de l'énergie de photon à $E_{\text{cm}} = 0.24$ eV.....	87

Figure III 39: Rapports $\sigma(i) / \sigma(\text{somme})$ (traits pleins) comparés à la statistique combinatoire (pointillés) en fonction de l'énergie de photon.....	88
Figure III 40: Spectres de masse du système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$ à différentes énergies de collision avec des ions CH_3^+ formés par impact électronique sur CH_3Cl	88
Figure III 41: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$	91
Figure III 42: Sections efficaces de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons	93
Figure III 43 : Sections efficaces de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques différentes	95
Figure III 44: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	96
Figure III 45: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons	97
Figure III 46: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.....	99
Figure III 47: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$	100
Figure III 48 : Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons	101
Figure III 49 : Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques. C_2H_2^+ est représenté sur l'échelle de droite et C_3H_3^+ sur celle de gauche.....	102
Figure III 50: Section efficace absolue de formation du produit C_2H_2^+ en fonction de l'énergie des photons à trois énergies cinétique du centre de masse.	103
Figure III 51: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$	105
Figure III 52: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons	107
Figure III 53: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.....	108
Figure III 54: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$	109
Figure III 55: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons	111
Figure III 56: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.....	112
Figure III 57: Structure de l'isomère allène à gauche et propyne à droite.....	113
Figure III 58: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_4$ (allène et propyne)	113
Figure III 59: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ +$ allène en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons.....	115

Figure III 60: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + allène en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.	117
Figure III 61: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + propyne en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons	119
Figure III 62: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + propyne en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.	121
Figure III 63: Diagramme énergétique du système CH_3^+ + C_4H_{10}	123
Figure III 64: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + C_4H_{10} en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à une énergie de photon de 14.5 eV	125
Figure III 65: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + C_4H_{10} en fonction de l'énergie de photons.....	125
Figure III 66: Diagramme énergétique du système CH_3^+ + C_4H_6	127
Figure III 67: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + C_4H_6 en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons	129
Figure III 68: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + C_4H_6 en fonction de l'énergie de photon.	130
Figure III 69: Spectre en énergie de photon de l'ion Ar^+ avec et sans les électrodes Dev Av et Dev Arr. Le nombre d'ions a été normalisé au pic maximum.	131
Figure III 70: Schéma de la source MATI et jeu de potentiel utilisé pour le mode DC Ions	132
Figure III 71: Spectre de photoélectrons de l'argon en fonction de l'énergie de photon.....	133
Figure III 72: Temps de vol d'électrons à différentes énergies de photon.....	135
Figure III 73: Spectre de photoélectron en fonction de l'énergie de photon avec et sans porte temporelle.	136
Figure III 74: Transmission des électrons en fonction de leur énergie cinétique.	137
Figure III 75 : Temps de vol d'ions en fonction de la durée des pulses sur les électrodes de la source.	138
Figure III 76: Temps de vol d'ion en vraies et fausses coïncidences en bleu et en fausses coïncidences uniquement en rouge.....	139
Figure III 77: Taux de fausses coïncidences en fonction de la largeur des pulses et du nombre de starts par seconde.	139
Figure III 78: Spectre d'électrons de seuil de N_2^+ (en bas) obtenu par Stockbauer (en noir) et nos expériences (en bleu). La partie supérieure montre les facteurs Franck-Condon de transition vers les états vibrationnels. Les positions des pics du TPES de Stockbauer sont représentées sous la ligne..	141
Figure III 79: Spectre d'électrons de seuil de O_2^+ avec en noir le spectre de Merkt et al et en bleu le spectre obtenu sur CERISES.....	142

Figure III 80: Spectre de photoélectrons de seuil de CO_2^+ avec en noir le spectre issu de la littérature [12] et en bleu le scan obtenu sur CERISES entre 13.7 et 14.5 eV. Le spectre du bas est un agrandissement de notre scan pour comparer avec la partie x25 du scan de la littérature	143
Figure III 81: Spectre de photoélectrons de seuil de CO_2^+ avec en noir le spectre issu de la littérature [12] et en bleu le scan obtenu sur CERISES entre 17.1 et 19 eV.	144
Figure III 82: Temps de vol des ions CH_3^+ et NO^+	145
Figure III 83: Spectre d'ions CH_3^+ et NO^+ en coïncidences avec des électrons de seuil en fonction de l'énergie de photon	145
Figure III 84: Sections efficaces de formation absolue d' Ar^+ en fonction de l'énergie de collision à plusieurs énergies de photon.	147
Figure III 85: Surface d'énergie potentielle pour la réaction $\text{C}_3\text{N}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ calculée au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G**. [14]	149
Figure III 86 : Schéma réactionnel pour la réaction $\text{C}_3\text{N}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ [14]	150
Figure III 87: Sections efficaces absolues de formation des produits C_2H^- , CN^- et C_5N^- en fonction de l'énergie de collision.....	151
Figure III 88: Sections efficaces absolues de formation de l'ion CN^- en fonction d'ECM dans les trois réactions étudiées. La ligne pointillée représente l'énergie de dissociation théorique (5.70 eV) de C_3N^- en $\text{CN}^- + \text{C}_2$	152
Figure III 89: Comparaisons des rendements en ions produits en fonction d'ECM. Les expériences à Prague sont représentées par des triangles, Orsay par des étoiles et Trento par des cercles. Les flèches indiquent les seuils calculés.	154
Figure IV 1: Déplacement du pont C-H-C dans le modèle d'Herman [27].....	171
Figure IV 2: Sections efficaces de formation des produits issus du transfert d'hydrure en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photon.....	177
Figure IV 3: Sections efficaces de formation des produits issus de la décomposition d'un complexe par perte de H_2 en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photon.	178
Figure IV 4: Sections efficaces de formation des produits issus de la décomposition d'un complexe par perte de 2 H_2 en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photon.	179
Figure IV 5: Sections efficaces de formation des produits issus du transfert de charge en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photon. Comme le produit C_xH_y^+ est identique à la cible C_xH_y on ne reporte pas la cible sauf pour distinguer les éventuels isomères de la cible.....	180

Liste des tables

Table II 1 : Exemple d'un jeu de potentiel utilisé dans la source standard de CERISES	22
Table III 1 : Rapports masse sur charge des différents produits CX_3^+ , CX_4^+ et CX_5^+ pouvant être formés.	67
Table III 2: Rapports statistiques et expérimentaux obtenus entre les quatre produits CX_3^+ formés. .	68
Table III 3 : Rapports statistiques obtenus entre les quatre produits CX_4^+ formés.....	72
Table III 4 : Rapports statistiques obtenus entre les quatre produits CX_5^+ formés.....	75
Table III 5 : Résumé des différents ions CX_3^+ produits dans les deux systèmes.....	78
Table III 6 : Produits $C_2X_5^+$ formés et rapports obtenus par statistique combinatoire.....	80
Table III 7 : Produits $C_2X_3^+$ formés et rapports obtenus par statistique combinatoire.....	80
Table III 8 : Seuils expérimentaux et théoriques de la formation des trois produits observés.....	153
Table IV 1 : Rapports de la formation des produits $C_2X_5^+$ pour le système $CH_3^+ + CD_4$	161
Table IV 2: Rapports de la formation des produits $C_2X_5^+$ pour le système $CD_3^+ + CH_4$	161
Table IV 3 : Comparaison de nos résultats avec la littérature de l'abondance des trois ions principaux du système $CH_3^+ + C_2H_4$ et de la constante de vitesse de la réaction.	166

I Introduction

La chimie des ionosphères planétaires est principalement régie par des réactions de type ion-molécule. Les ions peuvent réagir avec des molécules de l'atmosphère pour former des molécules plus complexes. Ces réactions sont de bonnes candidates pour l'élongation des chaînes carbonées de certaines molécules complexes observées dans l'atmosphère de Titan. Ces ions sont formés dans l'ionosphère par photoionisation, due au rayonnement solaire, ou par ionisation électronique avec des électrons provenant de la magnétosphère. De ce fait, les ions peuvent être créés avec une certaine quantité d'énergie (interne ou cinétique). Cette énergie peut avoir une influence sur la réactivité de ces ions. La réactivité des cations à l'état fondamental a été étudiée depuis longtemps mais on ne peut en dire autant pour la réactivité des états excités des ions. Le but de cette thèse est donc d'étudier l'impact de deux formes d'énergie, énergie de collision et énergie interne, sur la réactivité des ions CH_3^+ sur plusieurs hydrocarbures. Ces réactions sont d'intérêt pour l'étude de la chimie de l'ionosphère de Titan, le plus grand satellite de Saturne. Le but poursuivi est de permettre aux modélisateurs d'atmosphère de mieux prendre en compte l'impact de l'énergie sur la réactivité et donc d'améliorer les modèles d'atmosphères existants.

De nombreuses informations sur Titan, préalables à la mission Cassini-Huygens, peuvent être trouvées dans l'ouvrage *Titan the Earth-like Moon*[1] d'Athena Coustenis et Fred Taylor. Titan a été découvert en 1655 par Christian Huygens, un astronome néerlandais, et a longtemps été considéré comme le plus grand satellite du système solaire à cause de sa dense atmosphère (1200 km d'épaisseur) qui étend sa taille apparente. Titan est rapidement devenu un des satellites les plus importants non seulement par sa taille mais aussi par son atmosphère similaire à celle de la Terre. Les premières suppositions sur l'atmosphère de Titan ont été émises par Comas-Solà en 1908 qui observait un fort assombrissement centre-bord sur le disque de Titan mais il fut peu pris au sérieux par manque de preuves. En 1925, James Jeans inclut Titan et les plus gros satellites de Jupiter dans son étude théorique des processus d'échappement dans les atmosphères d'objets du système solaire. Ses résultats ont montré que Titan pouvait posséder une atmosphère en dépit de sa petite taille et de sa faible gravité si sa température était suffisamment basse, entre 60 et 100 K. Dans ce cas, un gaz de masse moléculaire supérieure ou égale à 16 n'aurait pas pu s'échapper de l'atmosphère. Les différents gaz possibles sont l'ammoniaque (solide à la température estimée de Titan donc ne peut pas contribuer à son atmosphère), l'argon, le néon, le diazote et le méthane. En 1943, Gérald Kuiper découvre des bandes d'absorption caractéristiques du méthane dans le spectre de Titan à 6190 Å et 7250 Å ce qui est la première preuve de l'existence d'une atmosphère sur Titan. Il parvient à estimer la pression de méthane sur Titan à 200 m-amagat¹. Le méthane a été considéré comme le composant majoritaire de l'atmosphère de Titan jusqu'en 1976 où Lutz et al. ont déterminé la pression efficace de méthane dans l'atmosphère à environ 200 mbar. Le méthane est donc un composant mineur de l'atmosphère de Titan. Dans les années 1970, plusieurs molécules sont suggérées être présentes dans l'atmosphère comme C_2H_6 , CH_3D , C_2H_4 et C_2H_2 . 2 modèles principaux sont alors en compétition pour expliquer les observations déjà effectuées :

- Le modèle de Caldwell de 1977 prévoyait une atmosphère principalement constituée de méthane (environ 90 %) et une température de surface de 86 K à une pression de 20 mbar.

¹ Cette mesure de l'abondance signifie que la quantité de méthane dans un trajet vertical entre la surface de Titan et l'espace serait de 200 m de long si l'on est dans les conditions standards de laboratoire c'est-à-dire une pression d'1 atmosphère et une température de 296 K.

- Le modèle d'Hunten de 1977 se basait sur l'hypothèse selon laquelle la dissociation de l'ammoniac entrainerait la production de diazote, transparent dans le spectre visible et infrarouge, en grande quantité. La pression de N₂ serait de l'ordre de 20 bars et la température de surface serait maintenue à environ 200 K par l'effet de serre induit par la pression de l'épaisse atmosphère de N₂.

En 1980, Owen et Jaffe ont réalisé des observations avec le nouveau Very Large Array (VLA) et ont pu mesurer une température de 87 K à la surface de Titan. Des expériences en laboratoire ont montré qu'un mélange N₂/CH₄ bombardé par des protons d'énergie de l'ordre du MeV produit un matériau rougeâtre pouvant expliquer la couleur de l'aérosol dans l'atmosphère de Titan ce qui est un autre point en faveur de la présence de N₂ dans l'atmosphère. Ils ont suggéré que les conditions sur Titan seraient favorables à la présence d'océans de méthane, une idée en avance sur son temps. Cependant leur article n'a pas reçu énormément d'attention car il a été publié au moment de la rencontre de la mission *Voyager* avec Titan.

Voyager est passé près de Titan en 1980. Cette rencontre bien que brève, quelques heures seulement, a permis d'obtenir plusieurs informations. En particulier, elle a permis de trancher en faveur du modèle d'Hunten mais avec une pression de surface et une température plus faibles (1.5 bars et 100 K respectivement). Les conditions à la surface permettent l'existence de méthane liquide à la surface et permettent de valider l'hypothèse d'Owen et Jaffe. Le cycle du méthane sur Titan est similaire au cycle de l'eau sur Terre. La présence de lacs de méthane et d'éthane a d'ailleurs été prouvée par la mission *Cassini—Huygens*.

Une première composition de l'atmosphère a pu être déterminée et est présentée dans un article d'Owen[2] en 1982 qui est une bonne synthèse des connaissances sur l'atmosphère de Titan pré-*Voyager* et des premiers résultats obtenus par *Voyager*. L'atmosphère de Titan serait composée majoritairement de diazote (entre 82 et 94 %), puis en moindre quantité d'argon (entre 6 et 12 %), de méthane (environ 6 % et varie avec l'altitude) puis de traces d'hydrogène, d'hydrocarbures (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₄H₂, C₃H₄, C₃H₈) et de molécules azotés (C₂N₂, HCN, HC₃N).

Un modèle de la photochimie de Titan basé sur les observations effectuées par *Voyager* et sur les réactions photochimiques dominantes dans une atmosphère N₂/CH₄ a été proposé par Yuk Yung et al. en 1984. Selon ce modèle, l'atmosphère initiale de Titan contenait uniquement les molécules parentes : diazote, méthane et eau. L'interaction de ces molécules avec des photons ultraviolets et des particules énergétiques (électrons par exemple) a produit des espèces comme CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₄, HCN, HC₃N...

En parallèle, Khare, Sagan et Thompson (entre autres) ont réalisé des expériences de spectroscopie en laboratoire visant à découvrir les propriétés optiques de composés organiques synthétisés par l'action de photons ultraviolets et de particules énergétiques sur un mélange de méthane et de diazote. Ces tholins se sont révélées être similaires en couleur et en propriétés optiques à l'atmosphère orange de Titan. L'atmosphère orange et épaisse de Titan serait donc due à sa photochimie.

La mission *Cassini – Huygens* a permis d'obtenir plus d'informations sur l'atmosphère de Titan. Elle a été lancée en 1997 et a atteint l'orbite de Saturne en 2004 où l'orbiteur *Cassini* a largué la sonde *Huygens* à la surface de Titan. Lors du premier passage proche (1174 km d'altitude) de Cassini près de Titan, un spectre remarquablement complexe d'espèces neutres présentes dans la haute atmosphère et l'ionosphère a été enregistré. D'autres passages ont confirmé la présence de neutres et ont également enregistré un spectre complexe de cations jusqu'à 100 amu/q (jusqu'à C₇H₇⁺) la limite en masse de l'INMS (Ion and Neutral Mass Spectrometer) [3]. Un autre instrument, le CAPS, a détecté des ions jusqu'un rapport m/z de 350 amu/q. L'image que l'on avait de l'atmosphère de Titan est devenue

encore plus complexe avec la découverte d'anions lourds dans l'ionosphère avec des rapports m/z pouvant aller jusqu'à 13800 amu/q (avec q pouvant aller jusqu'à 5). Les cations les plus lourds sont observés aux altitudes les plus basses, à hautes latitudes et proches du terminateur ce qui signifie que la formation des ions les plus lourds est plus efficace, ou leur destruction moins efficace, quand la lumière est faible ou absente. Les ions semblent être de plus en plus gros quand on descend dans l'atmosphère. On ne sait pas encore s'ils sont formés à haute altitude et grossissent ou s'ils sont formés à basses altitudes et se dissocient.

Vuitton et al [4] présente en 2007 un modèle détaillé de la chimie des cations basé sur les données de l'INMS puis en 2009 le premier modèle de l'ionosphère de Titan impliquant des anions [5]. En se basant sur les taux de formation et de disparition, le principal mécanisme de production des anions est l'attachement électronique dissociatif, et le principal mécanisme de disparition est le détachement associatif. Les anions les plus légers sont identifiés comme étant CN^- , C_3N^- et C_5N^- .

L'étude des réactions ion-molécule permet donc de comprendre comment sont formées les molécules complexes détectées dans l'atmosphère de Titan. Nous nous intéresserons dans cette thèse aux réactions des ions CH_3^+ avec des hydrocarbures saturés et insaturés composés de 1 à 4 atomes de carbone. Nous étudierons également la réactivité des anions C_3N^- avec C_2H_2 afin de déterminer si cette réaction est une bonne candidate pour l'élongation des chaînes carbonées menant aux gros anions observés dans l'atmosphère.

La réactivité de CH_3^+ avec divers hydrocarbures a fait l'objet de nombreux articles scientifiques au cours des 60 dernières années. Nous allons donc dans un premier temps essayer de présenter les différents travaux ayant été réalisés auparavant et qui serviront de base pour cette thèse.

Dans les premières expériences réalisées sur les réactions ion-molécule de CH_3^+ , la formation des ions et la réaction avec le gaz cible ont lieu au même endroit, dans la source d'ionisation [6-8]. L'ion est donc formé par l'ionisation du gaz dans la source. C'est pour cette raison que la réaction $CH_3^+ + CH_4$ a été la première réaction de CH_3^+ avec un hydrocarbure à être étudiée car CH_3^+ est facilement produit par ionisation dissociative du méthane. Dans leurs expériences, Schissler et Stevenson [6] ainsi que Field et al [8] observaient déjà que la section efficace de formation du produit $C_2H_5^+$ variait avec l'énergie de collision de l'ion CH_3^+ .

Mises à part certaines expériences où une attention particulière a été portée à faire réagir des ions à l'état fondamental (par exemple relaxation par collision), aucune étude de la réactivité des ions CH_3^+ vibrationnellement excités avec CH_4 n'a été effectuée à notre connaissance. Cependant, Fuchs [9] en 1961 a détecté l'ion $C_2H_3^+$ et l'a attribué à la réaction $(CH_3^+)^* + CH_4 \rightarrow C_2H_3^+ + 2H_2$ où les ions CH_3^+ seraient vibrationnellement excités même s'il n'avait pas les moyens de connaître la quantité d'énergie interne des ions CH_3^+ et encore moins de la contrôler. Il observait tout de même une diminution de la quantité de $C_2H_3^+$ formé quand l'énergie cinétique des ions CH_3^+ augmente comme nous l'avons observé lors de nos expériences.

Afin d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels permettant la formation des produits $C_2H_5^+$ et $C_2H_3^+$ mais aussi les échanges de H entre CH_3^+ et CH_4 suivis d'un retour au système initial des expériences ont été réalisées avec le méthane deutéré CD_4 [10-15]. Les différents auteurs s'accordent sur le fait que la production des ions $C_2X_5^+$ (avec X = H ou D) par la réaction $CH_3^+ + CD_4 \rightarrow C_2X_5^+ + X_2$ suit approximativement les rapports prévus par la statistique combinatoire (qui seront présentés dans la partie Résultats). Ces résultats laissent supposer un mécanisme passant par un complexe de durée de vie suffisamment longue pour permettre des échanges de H et de D.

Des expériences en jets croisés ont également été réalisées afin de mesurer la distribution angulaire des produits $C_2H_5^+$ formés [12, 16] sur le dispositif EVA. Ces expériences font état d'une distribution des $C_2H_5^+$ piquée vers l'avant dans le référentiel du centre de masse, ce qui serait en faveur d'un mécanisme plus direct, pouvant passer par un complexe de durée de vie inférieure à quelques périodes rotationnelles qui n'oublierait pas la direction initiale des réactifs. On observe toutefois des échanges de H et de D au sein de ce complexe (comme vu précédemment) ce qui laisse supposer que les échanges H/D s'effectuent rapidement (en quelques périodes vibrationnelles) et ont lieu avant la dissociation du complexe. Cependant, une étude plus récente (1996) effectuée dans le cadre de la thèse de Stefan Mark [17] dans l'équipe de Dieter Gerlich est en contradiction avec les résultats publiés sur EVA. Selon eux, la distribution de vitesse des produits $C_2H_5^+$ n'est pas piquée vers l'avant mais est quasiment symétrique par rapport au centre de masse. Ils expliquent la différence entre leur résultat et ceux publiés par Weiner [12] et Herman [16] en supposant que Weiner et Herman perdaient une partie non négligeable des produits possédant moins de 200 meV d'énergie cinétique dans le laboratoire ce qui est décrit dans l'article de Mark et al [18] portant sur la réactivité de CH_3^+ avec d'autres hydrocarbures. Ces nouvelles observations seraient donc en faveur d'un mécanisme moins direct, passant par un complexe de durée de vie plus longue que celle initialement supposée.

Plusieurs modèles de formation des produits $C_2X_5^+$ et CX_3^+ ont été proposés pour expliquer les résultats obtenus [12, 14, 19]. Le modèle décrit par Weiner et al [12] permettait d'expliquer la déviation à la statistique combinatoire qu'il observait lors de la formation des produits $C_2X_5^+$. Son modèle ne tenait pas compte de l'effet isotopique et supposait une perte de X_2 depuis le carbone pentacoordiné uniquement. Henis et Tripodi [19] suggéraient quant à eux un mécanisme direct dans lequel on ne formait pas d'intermédiaire mais qu'il y avait trois processus distincts d'éliminations de X_2 : depuis le cation pour la perte de H_2 , depuis le neutre pour la perte de D_2 et une élimination croisée pour la perte de HD . Zabka et al [14] présentent quant à eux un modèle d'échange H/D lors de la réaction $CD_3^+ + CH_4$ pour la production des ions CX_3^+ .

Plusieurs études ont été entreprises afin de déterminer la surface de potentiel du système $CH_3^+ + CH_4$ et la structure de l'ion intermédiaire $C_2H_7^+$ [15, 20-24]. A notre connaissance, la première surface d'énergie potentielle du système a été déterminée par Hiraoka et Kebarle [20] qui ont observé 2 isomères de l'ion $C_2H_7^+$, une forme protonée C-H et une forme protonée C-C plus stable. Ces deux structures ont été observées par spectroscopie infrarouge par Yeh et al [21]. Des calculs *ab initio* par méthodes de perturbation MP2 et MP4 par Carneiro et al [22], coupled cluster CCSD(T) et DFT (Density Functional Theory) par East et al [23], et SHS (Scaled Hypersphere Search) par Watanabe et al [24] ont permis de déterminer de nouvelles structures d'équilibres et d'états de transition afin d'obtenir une surface de potentiel plus complète.

Pour la réactivité de CH_3^+ avec d'autres hydrocarbures, les expériences dans lesquelles on a le précurseur de CH_3^+ et la cible dans une même source sont plus compliquées mais ont été néanmoins réalisées. Par exemple, pour la réaction avec l'éthane [10, 25, 26] les ions CH_3^+ sont formés dans la source d'un spectromètre de masse par ionisation du gaz éthane présent dans la source. Mais de nombreux ions sont produits comme $C_2H_6^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$ en plus de CH_3^+ . On ne peut donc pas observer uniquement la réactivité de CH_3^+ avec l'éthane mais un mélange de plusieurs ions réagissant avec l'éthane. Le produit majeur attribué à la réaction $CH_3^+ + C_2H_6$ est $C_2H_5^+$ issu du transfert d'hydrure H- depuis l'éthane vers l'ion CH_3^+ . Ce mécanisme est d'ailleurs reporté par Field et al [25] pour la réaction de CH_3^+ avec le propane et le butane également.

En 1977, Kim et al [27] publient une étude par ICR (Ion Cyclotron Resonance) sur la réactivité d'ions CH_3^+ , produits à partir de CH_4 ou CH_3Cl , avec l'éthane, l'éthène et l'éthyne. En plus du produit

majoritaire $C_2H_5^+$ déjà détecté auparavant, deux produits supplémentaires ont été détectés : $C_3H_5^+$ et $C_3H_7^+$.

Une étude plus récente de la réaction avec l'éthane par Berg et al [28] a été réalisée par FTICR (Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance) afin d'obtenir les constantes de réaction absolues en fonction de l'énergie de collision. Ils ont également utilisé des ions CD_3^+ vibrationnellement relaxés par collisions multiples afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de formation des produits. La détection d'ions $C_2H_5^+$ en grande quantité indique que c'est bien le mécanisme de transfert d'hydrure qui est à l'origine de ce produit. La détection de $CH_2CD_3^+$ (en plus faible quantité) indique que le mécanisme de transfert de méthylène (CH_2) est également possible dans un rapport 1 pour 14 par rapport au transfert d'hydrure à une énergie de collision de 1.7 eV dans le centre de masse. Les produits $C_2H_3^+$ et $C_2H_4^+$ sont formés lorsque l'énergie de collision augmente.

Dans une expérience complémentaire sur la réaction avec l'éthane, Farnik et al [29] ont mesuré, dans l'expérience EVA, un rapport $CH_2CD_3^+ / C_2H_5^+$ de 1 pour 2, bien plus important que celui mesuré par Berg et al [28]. Cette différence est attribuée par Farnik et al. à la différence d'énergie interne de CD_3^+ entre les deux expériences : dans l'expérience de Berg, les ions CD_3^+ sont relaxés ce qui n'est pas le cas dans l'expérience de Farnik, l'énergie interne des ions CD_3^+ est estimée à environ 0.5 eV. La distribution angulaire des produits $C_2H_5^+$ (transfert de H^+) est quasiment symétrique par rapport au centre de masse et piquée vers l'avant pour les ions $CH_2CD_3^+$ (transfert de CH_2). Ceci permet aux auteurs de suggérer que ces deux ions sont produits à partir d'un complexe intermédiaire de durée de vie d'une ou de quelques périodes rotationnelles soit environ 1 ps.

Cependant, une étude postérieure par Mark et al [18] remet en cause cette conclusion. La réaction de CD_3^+ avec l'éthane est étudiée dans un jet d'ions guidés et les sections efficaces absolues de formation des produits sont déterminées en fonction de l'énergie de collision. Ils déterminent un rapport $CH_2CD_3^+ / C_2H_5^+$ très faible de 1 pour 17, proche de celui obtenu par Berg à la même énergie de collision que celle étudiée par Berg [28] et par Farnik [29]. De plus les distributions angulaires des produits sont différentes de celles observées par Farnik. Ici, l'ion $C_2H_5^+$ est produit majoritairement vers l'arrière dans le référentiel du centre de masse, le rapport arrière : avant est d'environ 9 : 1 ce qui est très différent de la distribution symétrique relevée par Farnik. Cette nouvelle distribution est donc plus en faveur d'un mécanisme de transfert direct d'hydrure. Les auteurs pensent qu'un grand nombre d'ions $C_2H_5^+$ produits vers l'arrière dans le centre de masse sont perdus dans l'expérience de Farnik et al. Les ions $CH_2CD_3^+$ obtenus par transfert de méthylène sont piqués vers l'avant et l'asymétrie devient de plus en plus importante quand l'énergie de collision augmente. Les auteurs penchent plutôt en faveur d'un mécanisme direct ne passant pas par un complexe pour ce processus.

Plusieurs études ont été réalisées sur le système $CH_3^+ + C_2H_4$ [17, 27, 30-32]. Une première étude sur la formation du produit $C_2H_3^+$ formé par transfert d'hydrure a été réalisée sur le montage EVA par Smith et al [30]. La section efficace de formation de l'ion en fonction de l'énergie de collision a été étudiée ainsi que les échanges H/D ayant lieu au cours de la réaction $CH_3^+ + C_2D_4$. La mesure de la distribution spatiale des produits montre que les ions sont principalement produits vers l'avant. Les auteurs proposent plusieurs modèles statistiques pour expliquer la réaction mais aucun ne parvient à l'expliquer complètement. La réaction semble suivre un mécanisme direct avec pourtant un mélange de H et de D considérable.

Fiaux et al [31] ont observé 3 produits issus de la réaction entre les ions CH_3^+ (pour une énergie de collision inférieure à 0.1 eV) et C_2H_4 : $C_2H_3^+$ qui est l'ion majoritaire (53 % d'abondance), $C_3H_5^+$ produit en quantité un peu plus faible (44 %) et $C_3H_3^+$ qui est minoritaire (3 %). Lors de l'utilisation d'ions CD_3^+ , les ions $C_2X_3^+$ et $C_3X_5^+$ obtenus sont dans des rapports proches de ceux prédits par la statistique

combinatoire ce qui laisse supposer aux auteurs un mécanisme passant par l'intermédiaire d'un complexe permettant les échanges de H et de D.

Kim et al [27] ont observés les mêmes produits de réaction que Fiaux et al [31] mais pas dans les mêmes proportions. Dans leur expérience, c'est l'ion $C_3H_5^+$ qui est majoritaire devant l'ion $C_2H_3^+$, l'ion $C_3H_3^+$ reste minoritaire.

D'autres informations en désaccord avec l'expérience de Smith et al [30] ont été obtenues sur les distributions angulaires. Sonnenfroh et Farrar [32] ont observé les mêmes produits que leurs prédécesseurs dans leur expérience de jets croisés. Les ions CH_3^+ utilisés pourraient être créés avec une énergie interne significative, supérieure à 1 eV d'après leurs résultats. La distribution angulaire des produits $C_2H_3^+$ montre une formation des ions vers l'arrière (par rapport à la direction de CH_3^+). La distribution observée par Mark dans son travail de thèse [17] est aussi piquée vers l'arrière ce qui est le résultat attendu pour un mécanisme de transfert direct d'hydrure.

Pour le produit $C_3H_5^+$, Sonnenfroh [32] observe une distribution piquée vers l'arrière à basse énergie de collision qui se symétrise quand celle-ci augmente. Les ions $C_3H_3^+$ semblent provenir de la décomposition des ions $C_3H_5^+$ en $C_3H_3^+ + H_2$. Mark [17] observe quant à lui une distribution symétrique quelle que soit l'énergie de collision pour $C_3H_5^+$ et $C_3H_3^+$.

Plusieurs études de la réaction de CH_3^+ avec l'éthyne C_2H_2 ont été effectuées [27, 32-37]. Myher et Harrison [33] attribuent un seul produit à cette réaction, l'ion $C_3H_3^+$, mais la constante de vitesse de la réaction est difficile à déterminer à cause de la présence de nombreux ions dans la source d'ionisation. En effet les ions CH_4^+ et C_2H^+ présents peuvent également réagir avec C_2H_2 pour former l'ion $C_3H_3^+$.

Plus tard, Kim et al [27] sont parvenus à isoler l'ion CH_3^+ avant de le faire réagir avec C_2H_2 . Là encore, un seul produit est détecté : $C_3H_3^+$ avec une constante de vitesse proche de celle mesurée par Myher et Harrison [33].

Mitchell et al [35] ont utilisé des ions CD_3^+ pour étudier les échanges H/D possibles dans la formation de $C_3X_3^+$. Les deux isomères observés, $C_3H_2D^+$ et $C_3HD_2^+$, sont dans les proportions prévues par la statistique combinatoire (1 : 2 respectivement) ce qui semble indiquer, selon les auteurs, un mécanisme passant par un complexe intermédiaire cyclique $C_3H_2D_3^+$ permettant un mélange complet des H et des D.

Sonnenfroh et Farrar [32] observent $C_3H_3^+$ comme les autres auteurs mais également $C_2H_2^+$. Ils n'ont cependant pas enregistré les distributions angulaires de ce produit contrairement à $C_3H_3^+$ mais ont noté une augmentation de la section efficace relative de formation de $C_2H_2^+$ avec l'énergie de collision. Selon les auteurs, la formation de $C_3H_3^+$ lors de la réaction de CH_3^+ avec C_2H_2 est similaire à la formation de $C_3H_3^+$ lors de la réaction de CH_3^+ avec C_2H_4 . Les distributions angulaires et les distributions d'énergie de translation de ces deux produits sont similaires.

Sharma et al [36] ont observé la réaction $CH_3^+ + C_2H_2$ ainsi que $CD_3^+ + C_2H_2$. La distribution des vitesses mesurée pour les différents produits permet aux auteurs de suggérer que le mécanisme de formation de $C_3H_3^+$ implique un complexe de durée de vie supérieure à 1 ps, suffisamment longue pour permettre un mélange complet des H et des D. La mesure des sections efficaces de formation des 2 isomères $C_3H_2D^+$ et $C_3HD_2^+$ montre un rapport expérimental de 1 : 1 au-dessus de 6 eV d'énergie de collision et un rapport proche de 1 : 2 à basse énergie de collision comme trouvé par Mitchell et al [35].

Lopez et al [37] ont effectué une étude *ab initio* de la formation de $C_3H_3^+$ et ont déterminé les géométries des deux isomères possibles de l'intermédiaire réactionnel $C_3H_5^+$: le cyclopropène protoné et le cation 2-méthylvinyl ainsi que la géométrie des états de transition. L'étude de la réaction $CD_3^+ +$

C_2H_2 à basse énergie a permis de retrouver les rapports expérimentaux entre les produits $C_3H_2D^+$ et $C_3HD_2^+$ de Mitchell et al [35]. A haute énergie, le rapport entre ces deux isomères est plus proche de 1 : 1 comme observé par Sharma et al [36].

A notre connaissance, les autres systèmes étudiés dans cette thèse ont fait l'objet de très peu d'études par le passé.

Le seul travail publié sur la réaction avec le propane porte sur l'étude de $CD_3^+ + C_3H_8$ par Mark et al [18]. Les sections efficaces absolues de formation des produits ont été déterminées en fonction de l'énergie de collision ainsi que les distributions de vitesse des produits. Le produit majoritaire est $C_3H_7^+$, provenant du transfert d'hydrure H^- . Les autres produits sont : l'ion $CD_3CH_2^+$ formé par transfert de CH_2 , l'ion $CD_3C_2H_4^+$ formé par transfert d'éthylène, et les ions $CD_3C_3H_6^+$ et $CD_2C_3H_5^+$ formés à partir du complexe intermédiaire $CD_3C_3H_8^+$ par perte de H_2 et perte de $H_2 + HD$ respectivement.

La réaction de CH_3^+ avec le propène est abordée brièvement par Robinson et Tedder [38]. La seule information donnée par les auteurs est l'absence de pic de base dans les spectres de masse de la réaction.

La réaction de CH_3^+ avec le propyne C_3H_4 a été brièvement mentionnée par Mitchell et al [35]. Le produit majoritaire de la réaction est $C_2H_3^+$.

En résumé, ces expériences ont montré qu'il existe des processus communs aux différents systèmes comme le transfert d'hydrure, la perte de H_2 depuis le complexe intermédiaire, etc., et que des doutes subsistent sur les mécanismes en particulier à cause de résultats parfois divergents. Il est donc intéressant de revenir sur l'étude de ces réactions pour CH_3^+ dans son état fondamental. Par ailleurs, aucune étude n'a été effectuée à notre connaissance sur l'effet de l'excitation de CH_3^+ sur sa réactivité sur ces hydrocarbures. Notre objectif est donc ici d'effectuer des premières études sur un grand ensemble de systèmes. Le but n'est pas de faire une étude détaillée pour chaque système mais plutôt d'avoir une vision globale des éventuels effets importants de l'excitation. La méthode utilisée pour préparer les ions parents CH_3^+ excités, qui sera détaillée dans la partie suivante « Méthodes expérimentales », repose principalement sur la photoionisation des radicaux CH_3 produits *in situ*. On sait que la variation de l'énergie de photon permet de modifier la distribution d'énergie interne du photoion, et on peut sélectionner plus précisément son énergie interne par diverses techniques comme MATI (Mass Analyzed Threshold Ionization) [39] et TPEPICO (Threshold PhotoElectron Photolon Coincidence) [40] qui ont été utilisées pour l'étude de réactions ion-molécule [41-45].

Il est important de noter cependant que d'autres techniques récentes se développent utilisant des pièges froids à ions qui mettent à profit la réactivité différente des ions méthyle (CX_3^+ , $X= H$ ou D) vibrationnellement excités avec l'hydrogène moléculaire (X_2 , $X= H$ ou D) à des fins de spectroscopie rotationnelle ou rovibrationnelle des ions CX_3^+ [46-49]. Ces réactions d'échanges de H/D dans les ions CX_3^+ ($X= H$ ou D) par réaction avec H_2 , HD ou D_2 sont d'importance pour la modélisation du milieu interstellaire car elles contribuent à la formation d'espèces deutérées [50, 51]. Même à basse température, les réactions de CX_3^+ avec HD conduisent à passer efficacement de CH_3^+ à CH_2D^+ puis à CHD_2^+ et enfin à CD_3^+ , grâce aux énergies de point zéro qui les rendent légèrement exothermiques [52]. Les réactions inverses avec H_2 pour reformer CH_3^+ ne sont en revanche pas efficaces [52] car endothermiques. Comme CH_3^+ n'a pas de spectre de rotation, par sa symétrie, son observation dans le milieu interstellaire n'est pas possible, celles de CH_2D^+ [50, 51] ou CHD_2^+ le sont en revanche et sont très importantes car elles peuvent renseigner sur l'abondance de CH_3^+ . Ces observations nécessitent la détermination précise de leur spectroscopie rotationnelle qui est l'objet des études de S. Schlemmer en piège froid [46-49]. Plusieurs techniques sont utilisées mais reposent toutes sur une excitation

vibrationnelle de CH_2D^+ par une transition infrarouge qui donne l'énergie nécessaire à sa réaction avec H_2 pour former CH_3^+ .

Les cations ne sont pas les seules espèces chargées à jouer un rôle dans la chimie des ionosphères. Une partie de cette chimie est également due à la réactivité d'anions avec des molécules neutres. Comme les cations, les anions peuvent être créés avec une certaine quantité d'énergie, interne ou cinétique, qui va influencer sur leur réactivité. Des études de l'ionosphère de Titan par la sonde Cassini ont révélé la présence d'anions à une altitude proche de 900 km. Ces observations étaient inattendues car la présence d'anions n'était attendue qu'à plus basse altitude, où les conditions de pression plus élevées permettent des processus d'attachement d'électrons à trois corps. Parmi ces espèces, CN^- , C_3N^- et C_5N^- ont été provisoirement identifiés [53] car ils sont susceptibles d'être stable dans l'atmosphère de Titan grâce à leur nature de type couche fermée, la grande affinité électroniques des neutres correspondant et la forte acidité gazeuse des neutres HCN , HC_3N et HC_5N . Des études de gaz reproduisant l'atmosphère de Titan dans des décharges de plasma [54] ont confirmé la formation d'anions. Dans les conditions de l'expérience, CN^- est l'anion majoritairement formé. Ces expériences ont également révélés la formation de grosses molécules et de composés cyanés. Les principaux processus de destruction des anions de l'atmosphère de Titan sont le photodétachement, le détachement associatif et la neutralisation mutuelle. Cependant les processus de transfert de protons et de polymérisation contribuent aussi à la disparition des anions. Ces deux derniers processus peuvent entrainer dans un cas la formation d'ions plus importants (ex : $\text{CN}^- + \text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_3\text{N}^-$), dans l'autre d'anions massifs qui peuvent ensuite conduire à la formation de grosses molécules neutres par neutralisation avec un cation ou par détachement électronique.

Plusieurs approches peuvent être envisagées pour fournir des données sur la réactivité de ces anions aux modélisateurs. Par exemple, le groupe de Rennes mené par S. Le Picard a étudié des réactions de CN^- et C_3N^- [55, 56] pour lesquelles ils peuvent mesurer des constantes de vitesse en fonction de la température jusqu'à des valeurs très basses de 50 K dans un appareil de type CRESU. D'autres dispositifs de type MS/MS [57] ou FTICR [58] peuvent aussi être utilisés pour étudier la réactivité de ce type d'anions. Une approche complémentaire consiste à mesurer des sections efficaces en fonction de l'énergie de collision, c'est ce qui a été engagé sur le dispositif CERISES en effectuant quelques modifications expérimentales. Nous avons ainsi étudié la réaction de l'ion C_3N^- avec l'acétylène C_2H_2 pour plusieurs raisons. L'anion C_3N^- , même s'il n'est pas l'anion majoritairement formé, est l'un des anions les plus abondants de l'ionosphère de Titan et peut facilement être formé par le transfert de proton depuis HC_3N vers CN^- . De plus l'acétylène est un des hydrocarbures les plus abondants dans l'atmosphère de Titan. Des études de cette réaction ont été effectuées sur plusieurs montages expérimentaux : notre montage CERISES, un spectromètre de masse triple quadripolaire à l'université de Trento en Italie et un spectromètre de masse quadripolaire en tandem à l'institut J. Heyrovsky à Prague en République Tchèque. Ces résultats ont été publiés [59], je les présenterai en détail dans la partie résultats.

I.1 Bibliographie de la partie Introduction

1. Coustenis., A. and Taylor., F., *Titan the Earth-like Moon*. 1999.
2. Owen, T., *The atmosphere of Titan*. Journal of Molecular Evolution, 1982. **18**(3): p. 150-156.
3. Coates, A.J., et al., *Recent Results from Titan's Ionosphere*. Space Science Reviews, 2011. **162**(1-4): p. 85-111.
4. Vuitton, V., Yelle, R.V., and McEwan, M.J., *Ion chemistry and N-containing molecules in Titan's upper atmosphere*. Icarus, 2007. **191**(2): p. 722-742.
5. Vuitton, V., Yelle, R.V., and Lavvas, P., *Composition and chemistry of Titan's thermosphere and ionosphere*. Phil. Trans. R. Soc. A., 2009. **367**: p. 729-741.
6. Schissler, D.O. and Stevenson, D.P., *Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. II*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **24**(4): p. 926-926.
7. Meisels, G.G., Hamill, W.H., and Williams, R.R., *Ion-Molecule Reactions in Radiation Chemistry*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **25**(4): p. 790-790.
8. Field, F.H., Franklin, J.L., and Lampe, F.W., *GAS PHASE IONIC REACTIONS. METHANE AND ETHYLENE*. Journal of the American Chemical Society, 1956. **78**(21): p. 5697-5698.
9. Fuchs, R., *IONEN-MOLEKULREAKTIONEN IN PARAFFINEN, OLEFINEN UND AZETYLEN*. Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie, 1961. **A 16**(10): p. 1026-&.
10. Derwish, G.A.W., et al., *Ion—Molecule Reactions in Methane and in Ethane*. The Journal of Chemical Physics, 1964. **40**(1): p. 5-12.
11. Abramson, F.P. and Futrell, J.H., *Ion-Molecule Reactions of Methane*. Journal of chemical physics, 1966. **45**(6): p. 1925-1931.
12. J. Weiner, et al., *Mechanism for scrambling and dissociation of short-lived intermediate in a crossed-beam reaction of methyl cation and methane*. JACS, 1973. **95**(13): p. 4115-4120.
13. Lifshitz, C. and Weiner, J., *A tandem mass spectrometry study of isotopic scrambling in ion-molecule reactions*. Advances in mass spectroscopy, 1979: p. 172-177.
14. Zabka, J., et al., *Dynamics of the hydride ion transfer reaction between CD_3^+ and CH_4 : a crossed beam scattering study*. J. Phys. Chem, 1995. **99**: p. 15595-15601.
15. Fisher, J.J., Koyanagi, G.K., and McMahon, T.B., *The $C_2H_7^+$ potential energy surface: a Fourier transform ion cyclotron resonance investigation of the reaction of methyl cation with methane*. International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **195/196**: p. 491-505.
16. Z. Herman, et al., *Direct mechanism of reaction $CH_3^+ + CH_4 = C_2H_5^+ + H_2$* . J. Chem. Phys., 1969. **51**: p. 454-455.
17. Mark, S., *Experimentelle Untersuchungen zur Reaktionsdynamik einfacher Kohlenwasserstoffsysteme*. 1996, Technischen Universität Chemnitz-Zwickau. Available from: <http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/4043/top.html>.
18. Mark, S., et al., *Guided ion beam studies of scattering dynamics and energy disposal: the $CD_3^+ + C_2H_6$ and the $CD_3^+ + C_3H_8$ case*. J. Phys. Chem, 1995. **99**: p. 15587-15594.
19. Henis, J.M.S. and Tripodi, M.K., *Relationship between isotopic scrambling and mechanism in labeled ion molecule reactions: the reaction of CH_3^+ with CH_4* . Journal of chemical physics, 1974. **61**(11): p. 4863-4867.
20. Hiraoka, K. and Kebarle, P., *Stabilities and energetics of pentacoordinated carbonium ions. The isomeric $C_2H_7^+$ ions and some higher analogues: $C_3H_9^+$ and $C_4H_{11}^+$* . JACS, 1976. **98**(20): p. 6119-6125.
21. Yeh, L.I., Price, J.M., and Lee, Y.T., *Infrared spectroscopy of the pentacoordinated carbonium ion $C_2H_7^+$* . JACS, 1989. **111**: p. 5597-5604.
22. José Walkimar de M. Carneiro, et al., *Protonated ethane. A theoretical investigation of $C_2H_7^+$ structures and energies*. J. Am. Chem. Soc, 1994. **116**: p. 1483-1493.

23. East, A.L.L., et al., *The three isomers of protonated ethane C₂H₇⁺*. J. Phys. Chem. A, 1998(102): p. 10903-10911.
24. Yu, W., Satoshi, M., and Koichi, O., *Global reaction route mapping on potential energy surfaces of C₂H₇⁺ and C₃H₉⁺*. Chemical Physics Letter, 2007. **447**: p. 6.
25. Field, F.H. and Lampe, F.W., *Reactions of Gaseous Ions. VI. Hydride Ion Transfer Reactions*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(21): p. 5587-5592.
26. Munson, M.S.B., Franklin, J.L., and Field, F.H., *High Pressure Mass Spectrometric Study of Alkanes1*. The Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(11): p. 3098-3107.
27. Kim, J.K., Anicich, V.G., and Huntress, W.T., *Product distribution and rate constants for the reactions of CH₃⁺, CH₄⁺, C₂H_x⁺ ions with CH₄ and C₂H_x*. J. Phys. Chem A, 1977. **81**(19): p. 1798-1805.
28. Berg, C., et al., *USE OF ISOTOPIIC LABELING IN ESTABLISHING REACTION-MECHANISMS - CD₃⁺+C₂H₆*. Chemical Physics Letters, 1993. **216**(3-6): p. 465-470.
29. Farnik, M., et al., *BEAM SCATTERING INVESTIGATION OF HYDRIDE-ION TRANSFER PROCESSES - REACTION CH₃⁺ AND CD₃⁺ WITH C₂H₆*. Chemical Physics Letters, 1993. **216**(3-6): p. 458-464.
30. Smith, G.P.K., et al., *Crossed beam isotope labeled studies of short-lived reaction intermediates CH₃⁺ + C₂H₄*. J. Am. Chem. Soc, 1975. **97**(13): p. 3593-3600.
31. Fiaux, A., Smith, D.L., and Futrell, J.H., *Ion-molecule reaction of CH₃⁺, C₂H₅⁺, C₃H₅⁺ and C₃H₇⁺ with unsaturated C₂, C₃ and C₄ hydrocarbons*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1977. **25**(3): p. 281-294.
32. Sonnenfroh, D.M. and Farrar, J.M., *Collision complexes in the reactions of CH₃⁺ with C₂H₄ and C₂H₂*. Journal of chemical physics, 1986. **85**: p. 7167-7177.
33. Myher, J.J. and Harrison, A.G., *ION-MOLECULE REACTIONS IN ACETYLENE AND ACETYLENE-METHANE MIXTURES*. Canadian Journal of Chemistry, 1968. **46**(10): p. 1755-&.
34. Smith, D. and Adams, N.G., *Binary and ternary reactions of CH₃⁺ ions with several molecules at thermal energies*. Chemical Physics Letters, 1978. **54**(3): p. 535-540.
35. Mitchell, A., et al., *THE FORMATION OF C₃H₃⁺ FROM THE REACTION OF CH₃⁺ WITH ACETYLENE*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1984(22): p. 1529-1530.
36. Sharma, R.B., Semo, N.M., and Koski, W.S., *DYNAMICS OF THE REACTIONS OF CH₃⁺, CH₂⁺, AND CH⁺ WITH ACETYLENE*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(15): p. 4127-4131.
37. Lopez, R., Sordo, J.A., and Sordo, T.L., *Ab Initio study of the formation of C₃H₃⁺ from the reaction of CH₃⁺ with acetylene*. Journal of computational chemistry, 1996. **17**(7): p. 905-909.
38. Robinson, J.N. and Tedder, J.M., *THE REACTIONS OF THE IONS XC⁺, X₂C⁺, X₃C⁺ AND X₄C⁺. (WHERE X=H OR F) WITH ETHENE AND PROPENE*. Organic Mass Spectrometry, 1987. **22**(3): p. 154-156.
39. Zhu, L.C. and Johnson, P., *MASS ANALYZED THRESHOLD IONIZATION SPECTROSCOPY*. Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(8): p. 5769-5771.
40. Baer, T. and Tuckett, R.P., *Advances in threshold photoelectron spectroscopy (TPES) and threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO)*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(15): p. 9698-9723.
41. Baer, T., Squires, L., and Werner, A.S., *COLLISIONAL DISSOCIATION OF CH₂BR₂⁺ IN SELECTED INTERNAL ENERGY STATES*. Chemical Physics, 1974. **6**(2): p. 325-330.
42. Campbell, F.M., Browning, R., and Latimer, C.J., *CHARGE-TRANSFER BETWEEN H-2(+) AND AR - THE EFFECT OF MOLECULAR VIBRATION STUDIED USING PHOTOELECTRON-PHOTOION COINCIDENCE SPECTROSCOPY*. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 1980. **13**(21): p. 4257-4262.
43. Tanaka, K. and Koyano, I., *THRESHOLD ELECTRON-SECONDARY ION COINCIDENCE TECHNIQUE FOR STUDY OF INTERNAL ENERGY-DEPENDENCE OF ION-MOLECULE REACTIONS*. Journal of Chemical Physics, 1978. **69**(7): p. 3422-3423.
44. Metayer-Zeitoun, C., et al., *State-Selected C₂H₂⁺ Reactions with Methane at High Internal Energies. H⁺ and H⁻ Transfer Reactions, Two New Channels in the C₂H₂⁺ A State Region*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(42): p. 15523-15531.

45. Dutuit, O., et al., *A state-selected study of Ar+(P-2(3/2,1/2))+O-2 charge transfer at collision energies below 4 eV using synchrotron radiation and guided beam techniques*. Chemical Physics, 1996. **209**(2-3): p. 177-194.
46. Jusko, P., et al., *High-resolution vibrational and rotational spectroscopy of CD₂H⁺ in a cryogenic ion trap*. Journal of Molecular Spectroscopy, 2017. **332**: p. 59-66.
47. Topfer, M., et al., *Double resonance rotational spectroscopy of CH₂D⁺*. Astronomy & Astrophysics, 2016. **593**: p. 4.
48. Gartner, S., et al., *High-Resolution Spectroscopy of CH₂D⁺ in a Cold 22-Pole Ion Trap*. Journal of Physical Chemistry A, 2013. **117**(39): p. 9975-9984.
49. Gartner, S., et al., *Rotational transitions of CH₂D⁺ determined by high-resolution IR spectroscopy*. Astronomy & Astrophysics, 2010. **516**: p. 2.
50. Roueff, E., *(New) molecular ions in the interstellar medium*, in *Dr2013: Ninth International Conference on Dissociative Recombination: Theory, Experiment, and Applications*, I.F. Schneider, O. Dulieu, and J. Robert, Editors. 2015, E D P Sciences: Cedex A.
51. Roueff, E., et al., *CH₂D⁺, the Search for the Holy Grail*. Journal of Physical Chemistry A, 2013. **117**(39): p. 9959-9967.
52. Asvany, O., Schlemmer, S., and Gerlich, D., *Deuteration of CH_n⁺ (n=3-5) in collisions with HD measured in a low-temperature ion trap*. Astrophysical Journal, 2004. **617**(1): p. 685-692.
53. Vuitton, V., et al., *Negative ion chemistry in Titan's upper atmosphere*. Planetary and Space Science, 2009. **57**(13): p. 1558-1572.
54. Horvath, G., et al., *Negative ions formed in N₂/CH₄/Ar discharge - A simulation of Titan's atmosphere chemistry*. European Physical Journal-Applied Physics, 2010. **49**(1): p. 3.
55. Carles, S., et al., *Kinetic studies at room temperature of the cyanide anion CN⁻ with cyanoacetylene (HC₃N) reaction*. Icarus, 2011. **211**(1): p. 901-905.
56. Biennier, L., et al., *Low temperature reaction kinetics of CN⁻ + HC₃N and implications for the growth of anions in Titan atmosphere*. Icarus, 2014. **227**: p. 123-131.
57. Žabka, J., et al., *Experimental and theoretical study of the mechanism of formation of astrochemically important C_{2n+1}N⁻ anions via ion/molecule reactions*. International Journal of Mass Spectrometry, 2014. **367**: p. 1-9.
58. Romanzin, C., et al., *An experimental study of the reactivity of CN⁻ and C₃N⁻ anions with cyanoacetylene (HC₃N)*. Icarus, 2016. **268**: p. 242-252.
59. Lindén, F., et al., *Is the Reaction of C₃N⁻ with C₂H₂ a Possible Process for Chain Elongation in Titan's Ionosphere?* The Journal of Physical Chemistry A, 2016.

II Méthodes expérimentales

Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé deux montages expérimentaux : CERISES et SAPHIRS.

Le montage CERISES, acronyme pour Collisions Et Réactions d'Ions Sélectionnés par Electrons de Seuil, nous permet principalement d'étudier la réactivité bimoléculaire de cations et d'anions avec des molécules stables. Ces ions peuvent être formés à partir de gaz précurseur stable ou à partir de radicaux, par impact électronique ou photoionisation. On cherche à étudier l'impact de l'excitation de l'ion parent sur sa réactivité. L'énergie peut être apportée sous deux formes différentes : cinétique ou interne. On mesure les sections efficaces absolues de réaction en fonction de l'énergie de collision et/ou interne de l'ion parent.

Le montage SAPHIRS du synchrotron SOLEIL possède plusieurs points communs avec le montage CERISES. Il permet entre autre l'étude de la photoionisation de molécules stables ou de radicaux et de la réactivité unimoléculaire (fragmentation) d'ions sélectionnés. Nous nous sommes servis de ce montage dans cette thèse pour mesurer l'excitation des ions produits par photoionisation.

II.1 CERISES

II.1.1 Principe

CERISES [1, 2] est un montage expérimental de type guide d'ions [3] utilisant des octopoles et quadripole à radio-fréquence (RF). Un schéma du montage est présenté en Figure II-1 dans sa version standard.

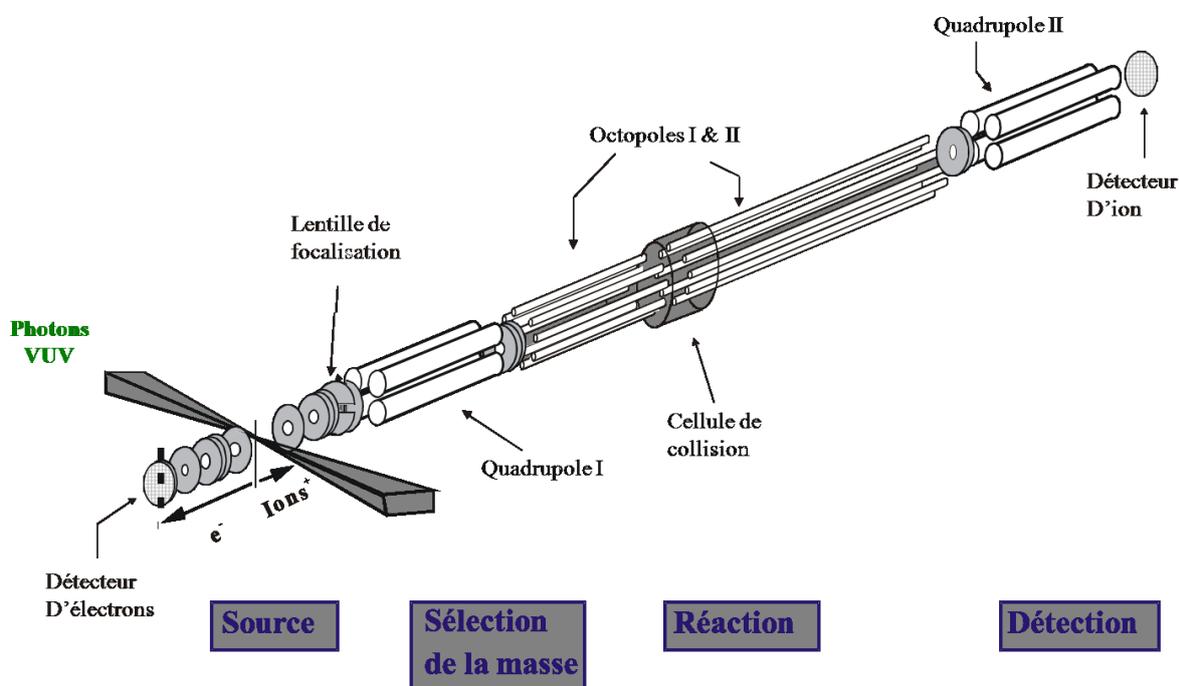


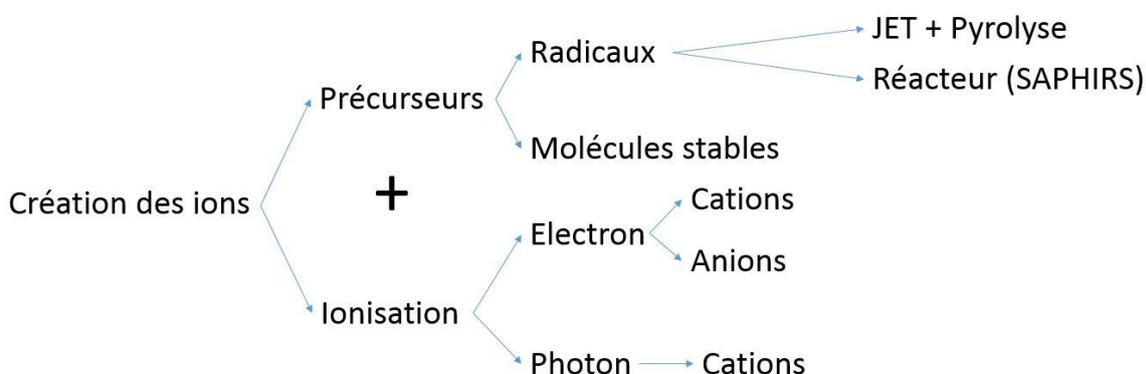
Figure II-1: Schéma du montage CERISES standard

Les ions sont créés dans la source puis extraits par une série de lentilles. Un premier quadripole permet de réaliser un filtrage en masse afin de sélectionner un ion d'intérêt (ion parent) en fonction de son

rapport m/z . Un premier octopole permet ensuite de guider les ions sélectionnés jusqu'à la cellule de collision ainsi que de fixer leur énergie cinétique. Dans cette cellule, se trouve le gaz avec lequel les ions parents vont réagir. Les ions produits et les ions parents n'ayant pas réagi sont ensuite guidés par le deuxième octopole jusqu'au deuxième quadripole qui permet de déterminer le m/z des ions produits dans la cellule de collision. Les ions sont ensuite détectés par deux galettes à microcanaux. A gauche de la source sur le schéma de la Figure II-1, est représentée une série de lentilles qui permet l'extraction des photoélectrons vers deux galettes à microcanaux. Il est ainsi possible d'analyser les électrons créés par la photoionisation des molécules, ce qui servira à la sélection de l'énergie interne des ions.

Le montage expérimental est maintenu en vide secondaire lors des expériences grâce à quatre pompes turbomoléculaires réparties sur le montage expérimental. Deux pompes primaires sont utilisées pour pomper les quatre pompes turbomoléculaires.

II.1.2 Création des ions



Pour créer des ions, en particulier l'ion méthyle (CH_3^+) qui est central dans cette thèse, et éventuellement contrôler leur excitation, nous avons besoin d'un précurseur (molécule stable M ou radical R) et d'une source d'ionisation (ionisation par électron ou photoionisation).

Pour les cations, la méthode la plus simple est d'utiliser l'ionisation électronique (IE) dissociative ($M + e^- \rightarrow R^+ + N + 2e^-$) sur un précurseur stable ($M = \text{CH}_4$ ou CH_3Cl par exemple), car elle est réalisable au laboratoire sur la version standard de CERISES. Si cette méthode conduit, on le verra, à des excitations différentes de CH_3^+ suivant le choix du précurseur, elle ne permet pas une variation contrôlée de celle-ci. Pour ceci, la méthode de choix est la photoionisation non-dissociative ($R + h\nu \rightarrow R^+ + e^-$) du radical méthyle (CH_3), mais qui nécessite la production *in-situ* préalable de cette espèce instable qui nécessite une version modifiée de CERISES qu'on appelle « Jet » et le déplacement de l'expérience auprès des sources de rayonnement VUV comme le synchrotron SOLEIL. Les deux méthodes ont été utilisées et sont décrites en détail plus loin.

Pour les anions, la méthode utilisée est l'attachement dissociatif d'électrons lents ($M + e^- \rightarrow A^- + N$) réalisable au laboratoire dans la version standard très légèrement modifiée.

II.1.2.1 Précurseurs

II.1.2.1.A Molécules stables

L'ionisation de molécules stables peut être réalisée dans la version standard de CERISES par IE. La méthode est légèrement différente selon que l'on veuille produire des cations ou des anions. Plus de détails seront donnés plus loin (cf II.1.2.2.A Ionisation électronique).

Les cations CH_3^+ peuvent être formés à partir de méthane CH_4 et de chlorométhane CH_3Cl .

Les anions O^- , CN^- et C_3N^- sont formés à partir de N_2O , BrCN et BrC_3N respectivement.

II.1.2.1.B Radicaux

Si le précurseur est un radical, celui-ci doit être formé *in-situ* à proximité de la source d'ionisation. Pour former des radicaux CH_3 on produit un jet de nitrométhane (CH_3NO_2) porté par de l'argon (à 0.8 bar) à travers une tuyère de 70 μm de diamètre. On effectue la pyrolyse du nitrométhane en faisant passer celui-ci dans un tube de carbure de silicium (SiC) chauffé par un courant électrique à une puissance comprise entre 40 et 45 W. C'est la technique de « flash pyrolysis » initiée par le groupe de P.Chen [4].

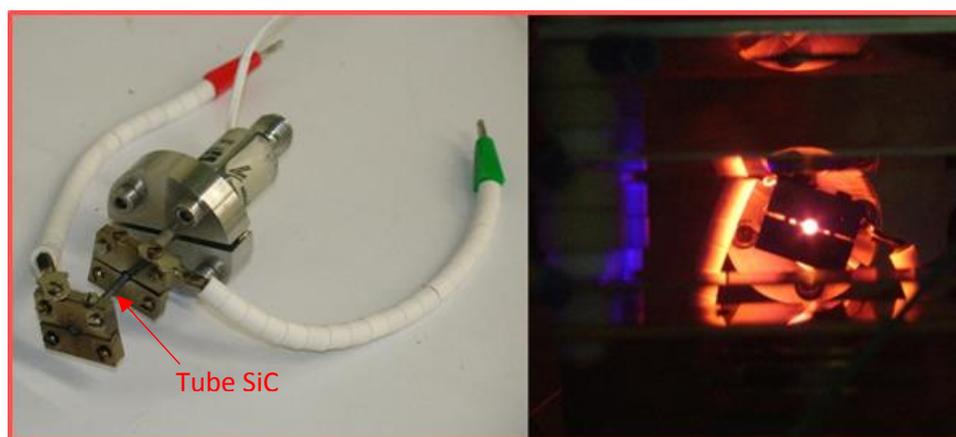
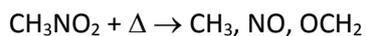


Figure II-2: Photo du montage de pyrolyse (à gauche) et pyrolyse en fonctionnement dans CERISES (à droite)

Les radicaux formés passent ensuite dans un écorceur de diamètre 1 ou 2mm avant d'entrer dans la source MATI qui sera présentée plus loin.

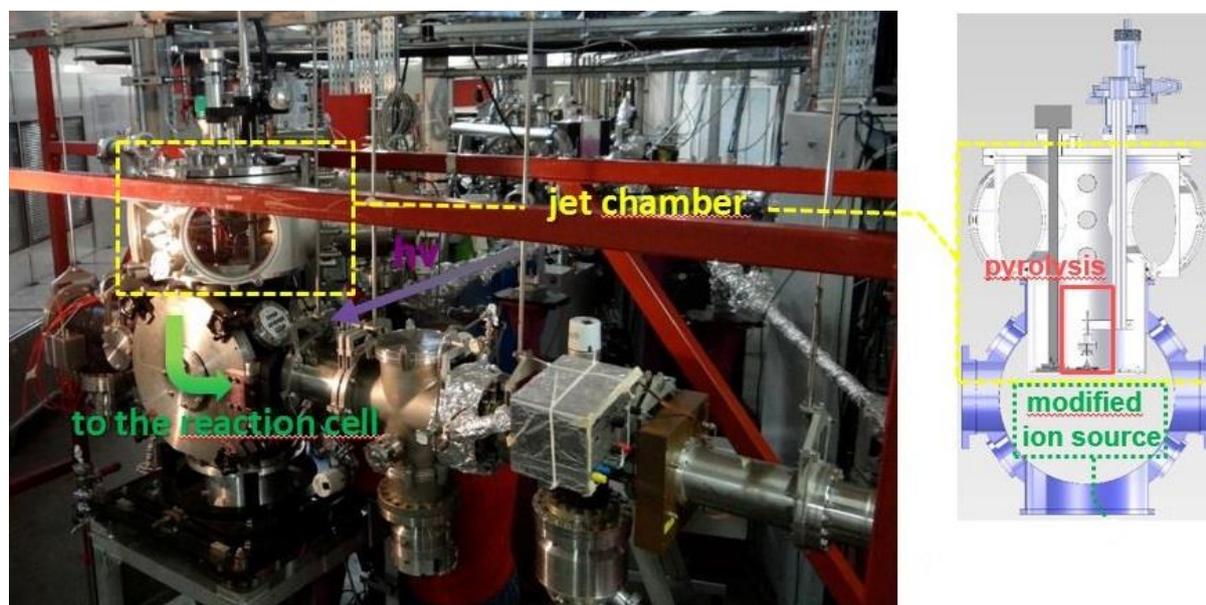


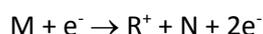
Figure II-3: A gauche photo de CERISES Jet à SOLEIL, à droite schéma de la chambre du jet.

II.1.2.2 Ionisation

Deux méthodes sont à notre disposition pour l'ionisation : l'IE et la photoionisation. L'IE permet l'ionisation de molécules stables au laboratoire mais ne permet pas la sélection de l'état de l'ion. On se sert donc de cette méthode pour préparer les expériences de photoionisation au synchrotron SOLEIL où on peut sélectionner l'état de l'ion.

II.1.2.2.A Ionisation électronique (IE)

Nous pouvons créer les ions parents par IE sur un gaz précurseur. Les électrons proviennent d'un filament de Niobium parcouru par un courant électrique (entre 2.6 et 4.8 A). Les électrons sont émis sous l'effet de l'échauffement du filament à un potentiel ajustable de l'ordre de -100 V. Ces électrons possédant une énergie cinétique de 100 eV peuvent alors entrer en collision avec le gaz précurseur présent dans la source et produire des ions par la réaction suivante :



Nous avons utilisé deux précurseurs pour obtenir des cations CH_3^+ : le méthane CH_4 et le chlorométhane CH_3Cl . Nous avons constaté que les ions CH_3^+ obtenus ont des niveaux d'énergie différents en fonction du précurseur utilisé. Je présenterai ces résultats en détail plus loin.

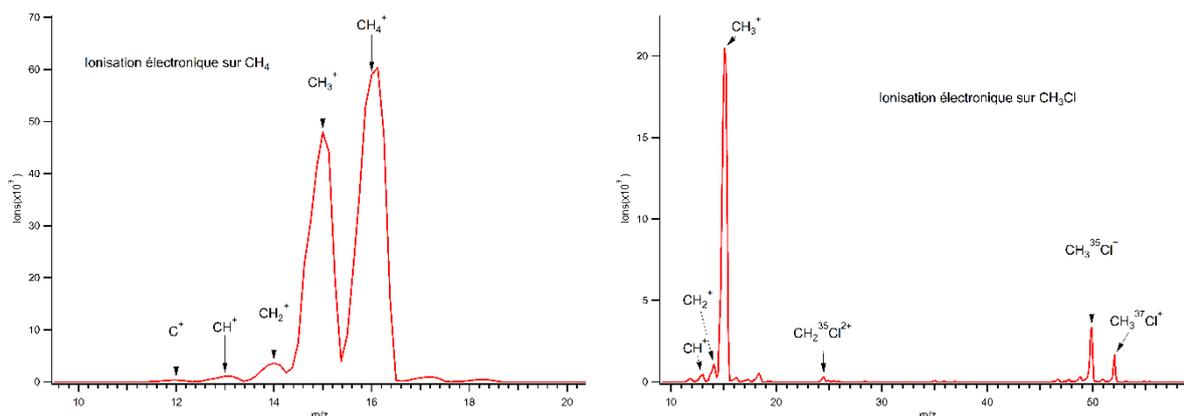
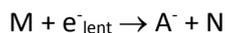


Figure II-4: Spectre de masse obtenu par IE d'électron de 127 eV sur CH_4 (à gauche) et CH_3Cl (à droite).

Suivant la nature du précurseur, d'autres ions que l'ion d'intérêt CH_3^+ , sont aussi formés. Il est donc essentiel d'effectuer un filtrage en masse à la sortie de la source afin de ne laisser passer que l'ion CH_3^+ .

Nous avons également, pour la première fois sur le montage CERISES, formé des anions CN^- (à partir de BrCN), C_3N^- (à partir de BrC_3N) et O^- (à partir de N_2O) par attachement dissociatif selon la réaction suivante :



Dans un premier temps les anions n'étaient pas formés car les électrons produits par le canon étaient trop énergétiques. Si l'on diminuait la vitesse des électrons, nous ne parvenions plus à les guider dans la source. Il a fallu trouver une méthode pour générer des électrons plus lents à l'intérieur de la source. Nous avons introduit une feuille d'aluminium dans la source, les électrons énergétiques produits par le canon entrent en collision avec cette feuille ce qui conduit à la génération d'électrons secondaires. Nous n'avons aucun moyen de mesurer l'énergie cinétique des électrons mais nous nous attendons à

une distribution de 0 à quelques eV, ce qui correspond à des énergies qui sont efficaces pour réaliser l'attachement dissociatif.

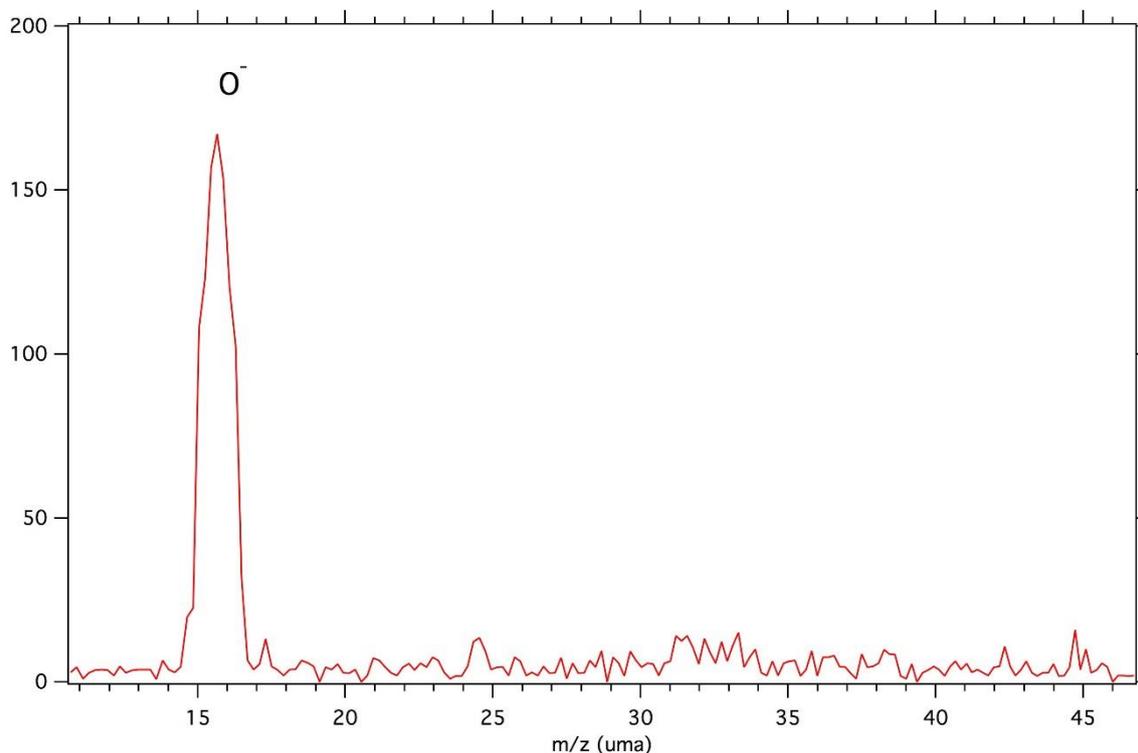


Figure II-5: Premier scan d'anion obtenu sur CERISES par attachement dissociatif sur N_2O

II.1.2.2.B Photoionisation

L'IE ne permet pas de contrôler la quantité d'énergie interne des cations. On utilise pour cela la photoionisation au synchrotron SOLEIL.

II.1.2.2.B.a Le synchrotron SOLEIL et la ligne DESIRS

Pour créer des cations par photoionisation, le montage CERISES est transporté au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière DESIRS. SOLEIL est l'acronyme de Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique. SOLEIL est un accélérateur d'électrons produisant un rayonnement synchrotron situé sur le plateau de Saclay. Le rayonnement synchrotron se démarque par sa grande brillance et sa gamme spectrale très étendue (des IR lointains à 0.1 eV jusqu'aux rayons X durs de 50 keV). La ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL, basée sur un onduleur, permet d'obtenir des photons VUV d'énergie comprise entre 5 et 40 eV avec une très grande accordabilité. C'est une ligne d'ultra haute résolution (pouvoir de résolution jusqu'à 200000), de grande pureté spectrale, à haut flux de photons et à polarisation variable.

Sur le schéma de la Figure II-6 ci-dessous, le montage CERISES est installé sur la branche B dédiée aux expériences apportées par les utilisateurs extérieurs à SOLEIL.

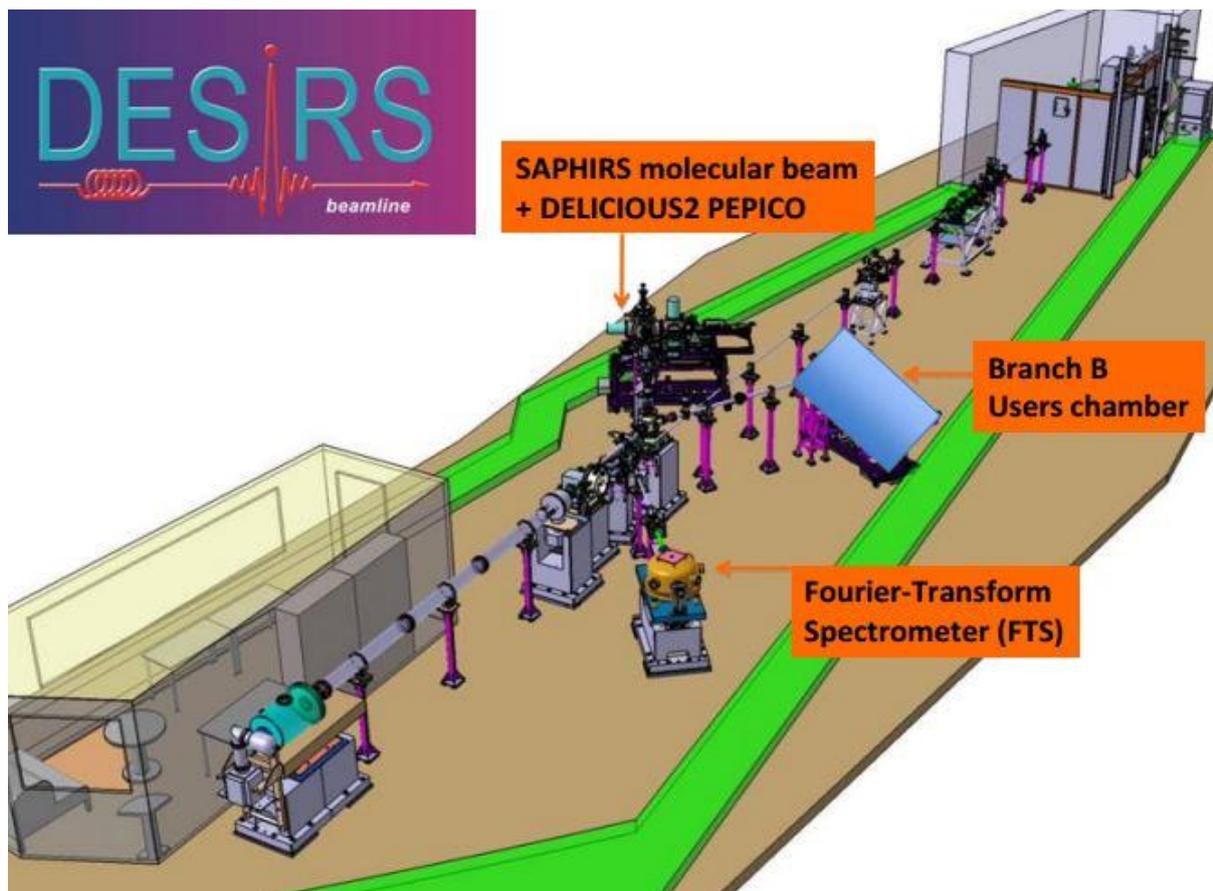


Figure II-6: Schéma de la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL

Dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé des photons d'énergie comprise entre 9.5 et 15 eV. Nous avons choisi de travailler avec une polarisation linéaire verticale de la lumière car la polarisation n'est pas importante pour nos expériences et que celle-ci permet le flux de photons le plus important. Le flux de photon peut être mesuré grâce à une grille d'or et réglé par des caches permettant de laisser passer plus ou moins de photon et par la largeur des fentes du monochromateur. La résolution des photons peut également être modifiée par l'intermédiaire de la largeur des fentes. Plus la largeur des fentes est étroite, meilleure est la résolution mais le flux de photon diminue. Il faut donc trouver un compromis entre résolution et flux. Dans le cas de l'ionisation des radicaux par exemple, il est important d'avoir un flux très important pour obtenir un maximum d'ions et donc la résolution doit être diminuée. L'utilisation d'un filtre à gaz d'argon nous a permis de filtrer les harmoniques du signal, supérieures à 15.76 eV, provenant de l'onduleur et du monochromateur afin de travailler à une seule énergie de photon.

Le spectre de masse de la pyrolyse du CH_3NO_2 en fonction de la puissance de la pyrolyse est montré dans la Figure II-7. Sans pyrolyse, les seules espèces formées sont CH_3NO_2^+ et une faible quantité de NO_2^+ . Le spectre de masse obtenu pour une puissance de pyrolyse de 10.5 W est identique au précédent. Sur le spectre (c) à 25.5 W, on remarque l'apparition des produits $\text{NO}^+/\text{CH}_2\text{O}^+$ et CH_3^+ en faible proportion. Cependant tout le CH_3NO_2 n'est pas dissocié. On augmente donc encore la pyrolyse jusqu'à 44 W pour dissocier complètement le CH_3NO_2 . Le spectre (e) enregistré à une énergie de photon de 9.84 eV (seuil d'ionisation de CH_3) présente une disparition du pic de NO_2^+ et une diminution du pic à masse 30 car seul le produit NO^+ peut être formé à cette énergie de photon. Même si la puissance de la pyrolyse est élevée, plusieurs ions peuvent être formés en plus des ions CH_3^+ . Il est donc nécessaire d'effectuer un filtrage en masse à la sortie de la source pour être en mesure d'étudier

la réactivité de l'ion CH_3^+ . Ce filtrage en masse sera présenté plus loin (II.1.3.1 Filtrage en masse de l'ion parent).

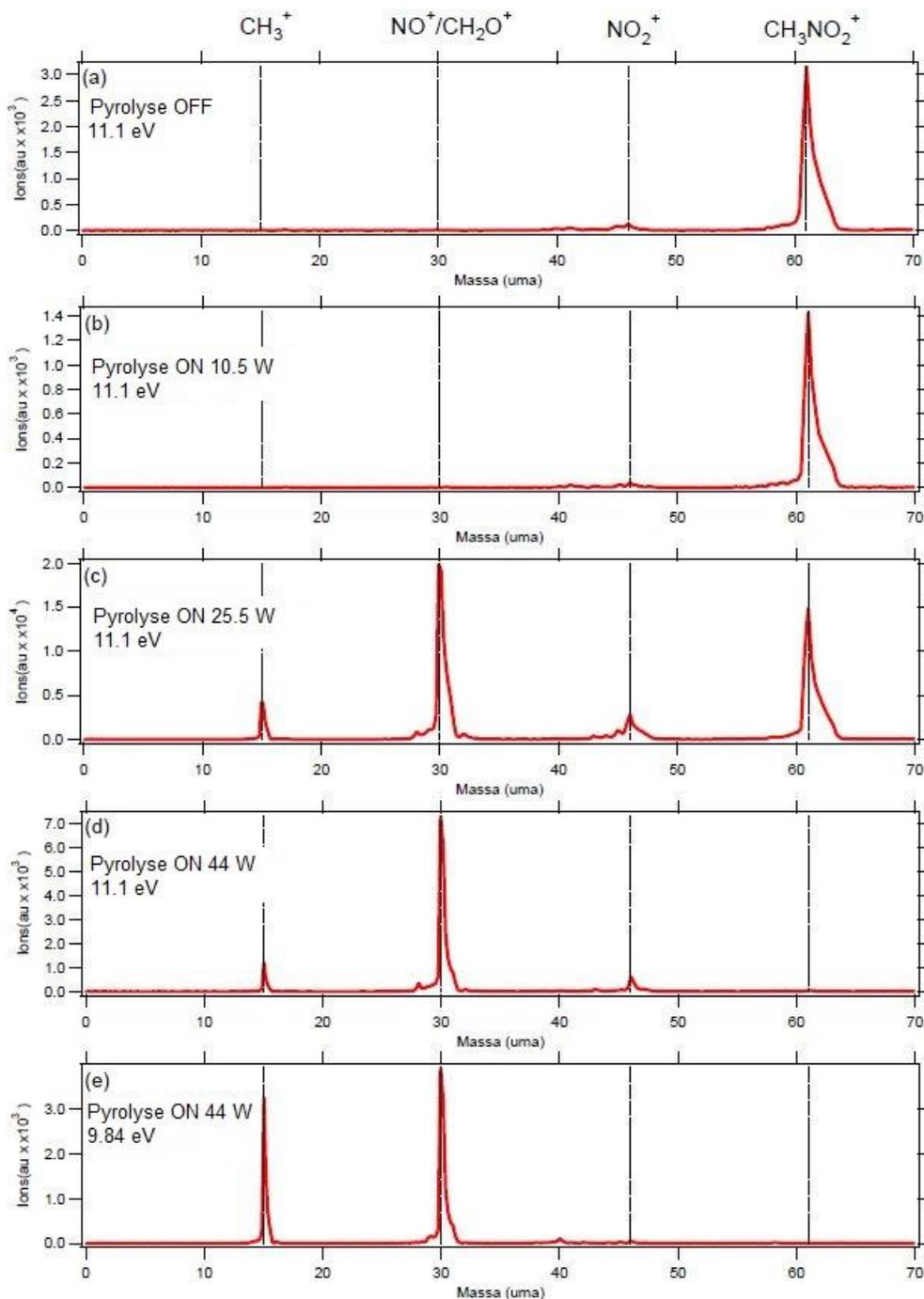
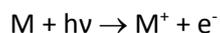


Figure II-7: Spectre de masse de la pyrolyse du CH_3NO_2^+ à différentes puissances de pyrolyse et à une énergie de photon de 11.1 eV (pour les spectres a à d) et 9.84 eV (spectre e) issu de Miranda et al [5]

II.1.2.2.B.b Sélection de l'état du cation

La photoionisation de la molécule M en M^+ est réalisée selon la réaction suivante :



L'équation ci-dessous permet de relier l'énergie de l'ion et celle du photoélectron à l'énergie de photon utilisée :

$$h\nu - IP(M) = E_{int}(M^+) + E_{cin}(M^+) + E_{cin}(e^-) \quad (\text{Eq 1})$$

- $h\nu$ l'énergie des photons
- $IP(M)$ le potentiel d'ionisation de la molécule M
- $E_{int}(M^+)$ l'énergie interne de M^+
- $E_{cin}(M^+)$ l'énergie cinétique de M^+
- $E_{cin}(e^-)$ l'énergie cinétique du photoélectron

L'électron étant beaucoup plus léger que l'ion, il va emporter toute l'énergie cinétique du système. On peut donc considérer l'énergie cinétique de l'ion M^+ nulle d'où :

$$h\nu - IP(M) = E_{int}(M^+) + E_{cin}(e^-)$$

On peut sélectionner partiellement l'état de l'ion en faisant varier l'énergie des photons. Si l'énergie de photon varie, on peuple des états d'énergie différents de l'ion et les énergies cinétiques des photoélectrons associés changent. La distribution en énergie cinétique des électrons est donc une signature de la distribution en énergie interne des ions à une énergie de photon donnée. Dans le schéma de la Figure II-8, on représente les différents états qui peuvent être atteints lors de l'ionisation d'une molécule par des photons d'énergie $h\nu$ en trois couleurs distinctes. Les énergies des photoélectrons émis sont représentées par des cercles. Plus le rayon du cercle est important, plus l'électron possède de l'énergie.

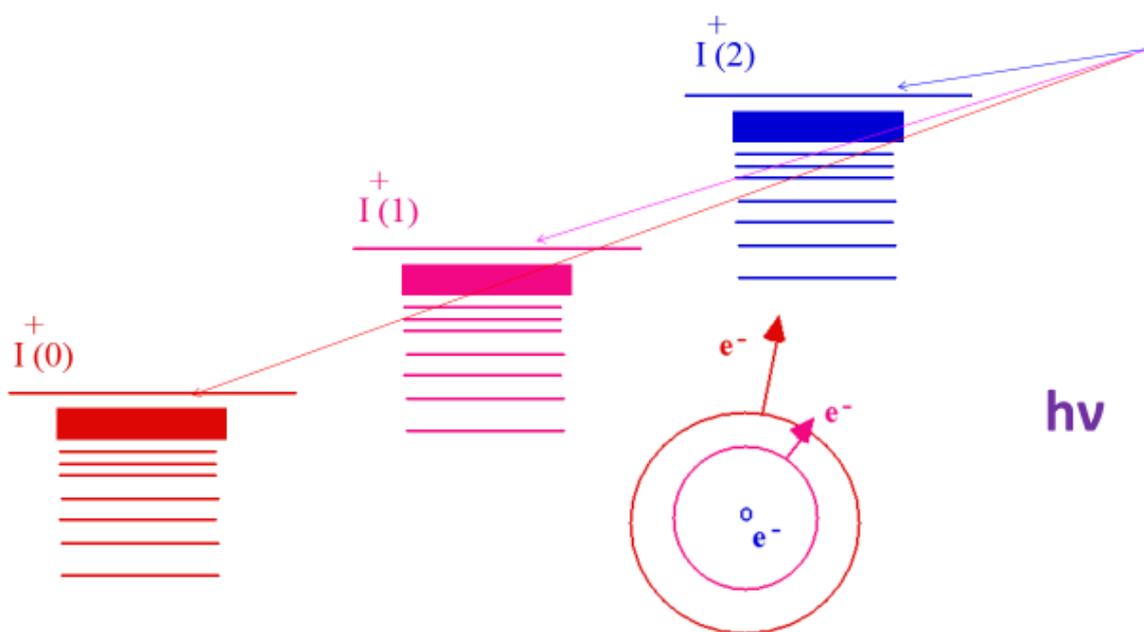


Figure II-8: Niveaux d'énergie atteignable en fonction de l'énergie de photons

On peut voir que si l'on a suffisamment d'énergie pour atteindre l'état $I^+(2)$ on en a donc assez pour atteindre les états $I^+(1)$ et $I^+(0)$. Si on ne cherche pas à collecter les photoélectrons, on aura donc une distribution d'énergie interne des ions créés variant avec l'énergie de photon. Ce sont les conditions dans lesquelles ont été réalisées une grande partie de mes expériences sur CERISES.

Si l'on parvient à mesurer l'énergie cinétique de tous les électrons émis, on peut alors connaître la quantité d'énergie interne de l'ion. Si on détecte le photoélectron en coïncidence avec l'ion et que l'on mesure l'énergie cinétique de l'électron, on peut déterminer l'énergie interne de l'ion (équation 1). C'est le principe des expériences PEPICO (PhotoElectron Photolon Coincidence) qui ont été réalisées

sur le montage SAPHIRS décrit plus loin. Grâce à cela, on a pu mesurer la distribution en énergie interne des ions en fonction de l'énergie de photon utilisée.

Si l'on extrait un ion en coïncidence avec un électron de seuil, c'est-à-dire un électron d'énergie cinétique nulle, alors l'énergie interne de l'ion est la différence entre l'énergie de photons et le potentiel d'ionisation : $E_{\text{int}}(M^+) = h\nu - IP(M)$. On parle alors de TPEPICO (Threshold PEPICO). Nous utilisons cette technique pour obtenir un contrôle total de l'énergie interne de l'ion et ainsi observer la réactivité d'un ion d'énergie connue et non pas la réactivité d'une population d'ions possédant une certaine distribution d'énergie. Les avancées sur cette technique ont été présentées récemment par Baer et Tuckett [6] et son utilisation a motivé la construction du montage CERISES [7, 8]. Des détails sur la réalisation de ce type d'expériences seront donnés plus loin.

II.1.2.3 Les sources d'ionisation

Les expériences avec CERISES standard et CERISES Jet ne peuvent pas s'effectuer avec la même source d'ionisation. Nous allons décrire dans cette partie les deux sources utilisées.

II.1.2.3.A La source standard

La source standard de CERISES permet l'ionisation de molécules stables en phase gazeuse. Une fois la bouteille connectée à la rampe d'introduction des gaz, une vanne Granville-Phillips permet de réaliser une micro-fuite de gaz au centre de la source. Les molécules peuvent alors être ionisées par IE ou photoionisation.

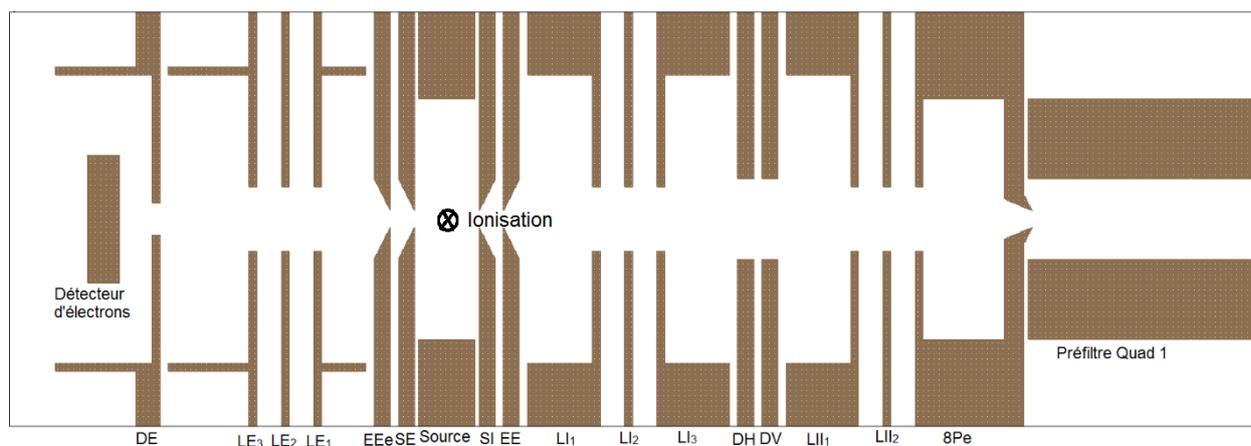


Figure II-9: Schéma en coupe de la source standard

Comme on peut le voir dans la Figure II-9, la source de CERISES est constituée d'un ensemble d'électrodes. Le gaz à ioniser est introduit dans l'espace entre les électrodes SE et SI, nommé Source, où a lieu l'ionisation. Les ions créés sont ensuite extraits grâce aux électrodes SI et SI' (qui sont deux demi-électrodes) puis l'électrode EE (Extractrice). La série des lentilles LI₁, LI₂ et LI₃ de type Einzell lens permettent de focaliser une première fois le faisceau d'ions. Les électrodes DH et DV pour Déviation Horizontale et Déviation Verticale permettent d'ajuster la position du faisceau d'ions. Ces deux électrodes sont en réalité des demi-électrodes. DH est divisée en DH_L (left) et DH_R (right) et DV est divisée en DV_U (up) et DV_D (down). Cela permet d'appliquer des potentiels différents sur les quatre électrodes et donc d'obtenir un meilleur contrôle de la trajectoire des ions. Une deuxième série de lentilles de type Einzell lens LII₁, LII₂ et 8Pe permet de refocaliser le faisceau d'ions avant l'entrée dans le préfiltre du quadripole 1.

Les électrons sont quant à eux extraits par l'électrode SE puis EEe (Extractrice d'électrons). Une série de lentilles de type Einzell lens LE_1 , LE_2 et LE_3 permet de focaliser le faisceau d'électrons pour passer dans l'électrode DE avant d'atteindre le détecteur.

Le même jeu de potentiel appliqués aux électrodes de la source permet l'extraction simultanée des ions et des électrons ce qui ne sera pas le cas dans la source MATI qui sera présentée plus loin.

Electrode	DE	LE_3	LE_2	LE_1	EEe	SE	SI	EE	LI_1
Potentiel (V)	1.96	1.73	1.70	1.72	2.39	0.6	-0.19	-9	-113.6
Electrode	LI_2	LI_3	DH_L	DH_R	DV_U	DV_D	LI_1	LI_2	8Pe
Potentiel (V)	-99.4	-20.3	-8	-8	-8	-8	-17.5	-27.4	-4.5

Table II-1 : Exemple d'un jeu de potentiel utilisé dans la source standard de CERISES

On peut réaliser des expériences dans différents modes de fonctionnement avec des ions extraits :

- En mode continu, indépendamment des électrons. Les ions ne sont pas sélectionnés en énergie interne, on a donc une distribution en énergie interne.
- En mode pulsé déclenché par un signal aléatoire où on laisse passer un groupe d'ions pendant un temps court afin d'avoir le temps de départ de l'ion dans la source. On peut ainsi mesurer le temps de vol des ions. Cette technique sera présentée en détail plus loin. Les ions ne sont pas sélectionnés en énergie interne et ont la même distribution qu'en mode continu.
- En coïncidence avec un électron de seuil (mode TPEPICO). Dans ce cas, les ions sont sélectionnés en énergie interne. On peut mesurer leur temps de vol avec la détection de l'électron agissant comme temps de départ.

Dans ce dernier mode TPEPICO, on a besoin de détecter de manière privilégiée les électrons de seuil. Pour cela, les électrons énergétiques sont discriminés de deux façons :

- Discrimination géométrique : Dans la Figure II-10, l'électrode SE par laquelle les électrons sont extraits est représentée en noir. Plus les électrons ont d'énergie (cercles rose et rouge) plus ils vont pouvoir s'éloigner du centre de la source après leur création et impacter sur les électrodes. Les champs faibles de la source ne seront pas suffisants pour les extraire par le trou de SE. Les électrons lents (cercle bleu) vont être plus sensibles au champ électrique et vont donc être extraits plus facilement.

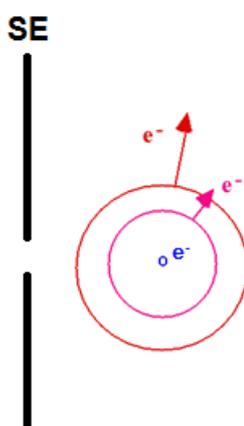


Figure II-10: Discrimination géométrique des électrons

- Discrimination temporelle : Malgré la discrimination géométrique, certains électrons énergétiques parviennent tout de même à passer. C'est le cas des électrons créés avec une vitesse initiale sur l'axe de sortie des électrons. On a donc trois types d'électrons extraits : les

électrons de seuil, les électrons énergétiques sur l'axe de sortie et dirigés vers le détecteur d'électron et les électrons énergétiques sur l'axe de sortie et dirigés à l'opposé du détecteur d'électron et que le champ électrique va ramener en direction du détecteur d'électron. Ces trois populations d'électrons ne vont pas arriver sur le détecteur d'électrons en même temps. Les électrons énergétiques vers le détecteur vont arriver en premier, suivi des électrons de seuil puis des électrons initialement dirigés vers le quadripole. En plaçant une porte temporelle, on peut ainsi isoler les électrons de seuil.

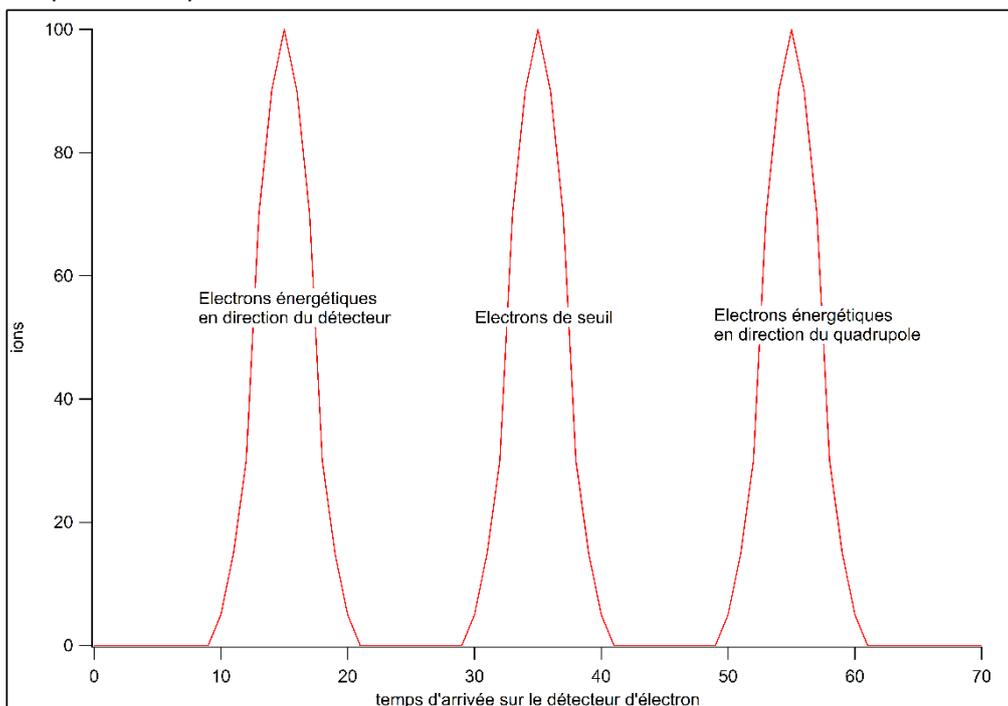


Figure II-11: Les trois populations d'électrons détectés

Cette source n'est cependant pas compatible avec le jet moléculaire requis pour la création des radicaux car elle est inadaptée pour l'extraction des ions possédant une vitesse vers le bas. On utilise pour cela une autre source : la source MATI.

II.1.2.3.B La source MATI

Nous avons utilisé cette source avec la configuration Jet de CERISES. Cette source a déjà été utilisée pour réaliser des expériences MATI (Mass Analyzed Threshold Ionization)[9]. Cette méthode a été utilisée par le passé pour des études de réactivité avec sélection de l'état de l'ion parent comme par exemple l'étude de la réaction $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ [10]. Ces expériences visaient à étudier des ions formés à partir des états de Rydberg des neutres présents dans un jet effusif. Pour cela, le rayonnement synchrotron était envoyé dans la source MATI représentée dans la Figure II-13 (cercle violet photons). Certaines molécules passaient dans un état de Rydberg tandis que d'autres étaient directement ionisées. L'électrode de freinage (FR) permettait de freiner les ions mais n'avait pas d'influence sur les Rydberg neutres ce qui permettait de séparer les deux populations. Les Rydberg étaient ensuite ionisés par l'électrode d'ionisation par champ (IC) et les ions ainsi créés étaient ensuite déviés par un déflecteur électrostatique quadripolaire sur l'axe horizontal principal de CERISES. C'est cette propriété qui était intéressante pour nous ici : ramener sur l'axe horizontal les ions créés par photoionisation d'espèces neutres du jet vertical et non pas de préparer des ions sélectionnés par MATI.

La Figure II-12 représente un schéma simplifié de la source MATI afin d'observer le trajet du précurseur et des ions dans la source. La Figure II-13 est un schéma plus précis de la source MATI avec la dénomination des électrodes.

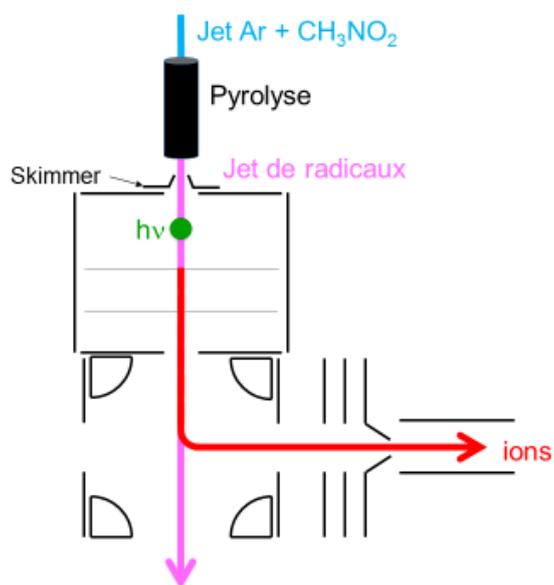


Figure II-12: Trajet des ions et du jet supersonique dans la source MATI

Dans la source MATI, le précurseur présent dans le jet moléculaire, créé dans la chambre du jet au-dessus de la chambre principale de CERISES (voir Figure II-3), est introduit verticalement dans la source MATI par un trou dans l'électrode Réservoir (RES). Les ions sont créés entre les électrodes EXG et EXD (Excitation Gauche et Droite) par photoionisation (le faisceau de photon est perpendiculaire au plan du schéma) et continuent leur trajet vers le bas. Les électrodes FR (Frein), IC (Ionisation par champ) et DefIE (Déflecteur entrée) permettent d'ajuster la vitesse des ions. Les quatre barreaux déflecteurs HG (Haut Gauche), HD (Haut Droit), BG (Bas Gauche) et BD (Bas Droit) permettent de changer la trajectoire des ions afin de les envoyer vers l'axe horizontal de CERISES. Ils sont extraits par l'électrode DefIS (Déflecteur Sortie) puis focalisés par les lentilles L1, L2 et L3=8PE avant d'entrer dans le préfiltre du quadripôle 1.

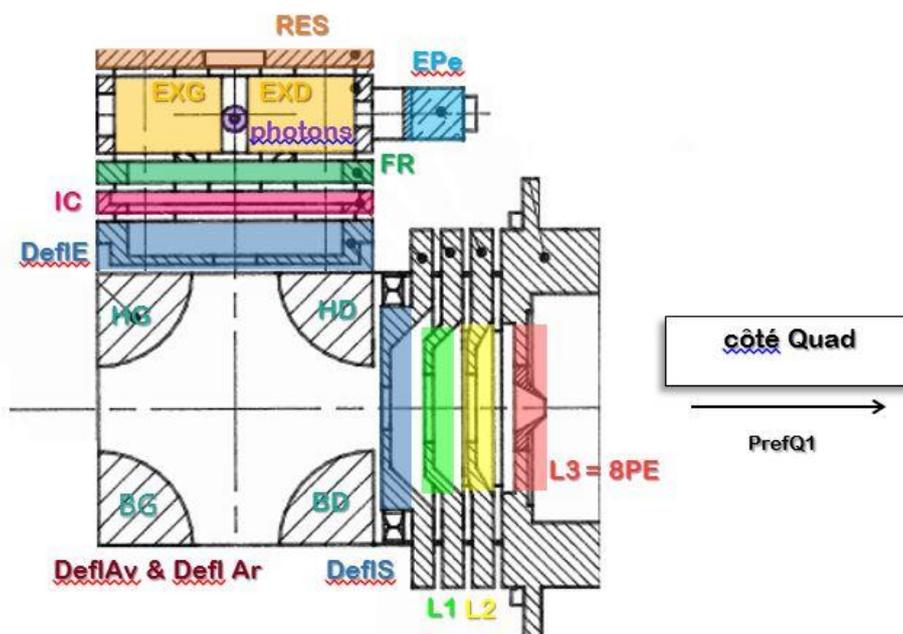
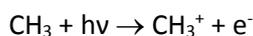


Figure II-13: Schéma de la source MATI

Comme vu dans la partie II.1.2.1 Précurseurs : les radicaux CH_3 sont créés par pyrolyse de CH_3NO_2 ensemencé dans un jet de Ar. Les radicaux CH_3 sont ensuite photoionisés par des photons d'énergie supérieure à 9.84 eV (potentiel d'ionisation de CH_3).



Ces ions CH_3^+ sont extraits de la cellule et envoyés vers la cellule de réaction comme expliqué plus tôt. L'utilisation de cette source permet donc l'étude de la réactivité d'ions provenant d'espèces instables comme les radicaux.

Une grande partie des études de réactivité dans cette thèse a été réalisée avec cette source dans le mode continu, où on fait varier l'excitation des ions CH_3^+ en changeant l'énergie de photon. Dans ce mode, on ne s'occupe pas des photoélectrons et les ions sont donc produits dans une distribution d'énergie interne.

Pour aller plus loin et étudier la réactivité d'ions CH_3^+ sélectionnés en énergie interne dans le mode coïncidence TPEPICO, il a fallu développer un détecteur d'électron adapté à cette source MATI. Cela a constitué un des objectifs de mon travail de thèse qui est détaillé ci-dessous.

II.1.2.3.C Un détecteur d'électron adapté à la source MATI

L'objectif était de modifier la source MATI existante afin de pouvoir la coupler avec un détecteur d'électrons. Il fallait également prendre en compte l'espace disponible dans la chambre de CERISES qui était une des contraintes les plus importantes.

Les électrons sont créés à l'endroit où le faisceau lumineux traverse le jet, indiqué par un point vert dans la Figure II-12. On a donc dû positionner le détecteur d'électron à gauche de la source de telle sorte que les électrons créés soient directement extraits de la source et impactent le détecteur rapidement. Cependant, les contraintes d'espace disponible ne permettaient pas une telle configuration. Nous avons donc dû placer le détecteur d'électron de biais et légèrement plus bas que la zone d'ionisation comme on peut le voir dans la Figure II-14. Les électrons sortant de la source par

un trou circulaire percé dans l'électrode ExG rentrent dans un tube où ils sont attirés par le fort potentiel présent sur la face d'entrée du détecteur d'électron.

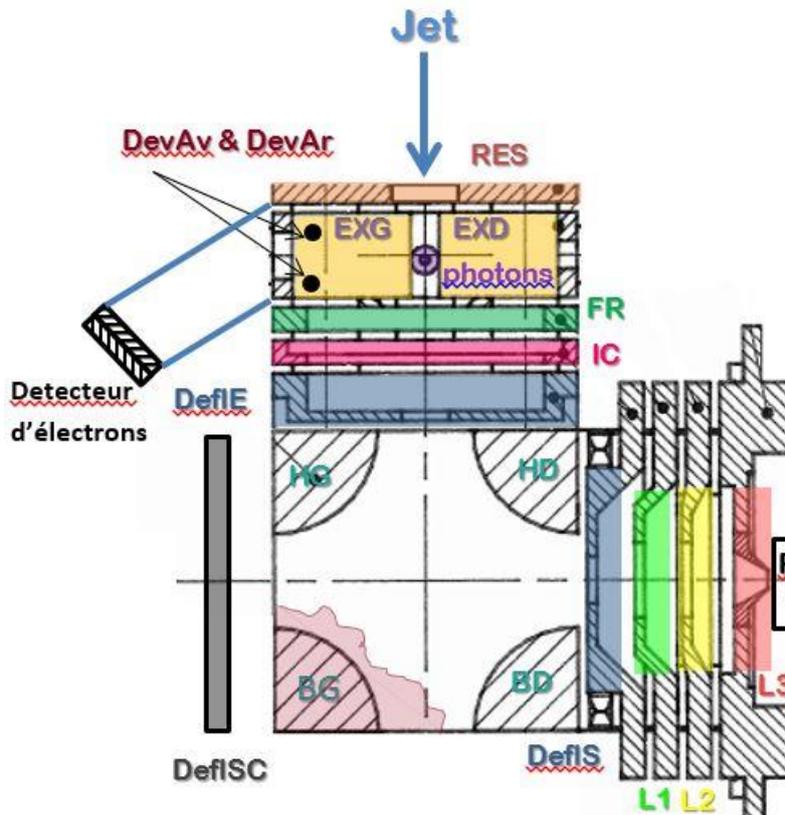


Figure II-14: Schéma de la source MATI avec le détecteur d'électron

Il a fallu déterminer l'angle d'inclinaison du détecteur ainsi que la longueur du tube en plus des potentiels à appliquer sur les électrodes de la source pour extraire les électrons de seuil. Pour cela, l'utilisation du logiciel SIMION® m'a permis de tester différentes géométries possibles. Ce logiciel permet de calculer des champs électriques et magnétiques dans l'espace. Il a fallu recréer les électrodes dans le logiciel et leur attribuer une valeur de potentiel. Les champs électriques et magnétiques sont alors calculés en chaque point de l'espace défini. J'ai alors pu tester différents jeux de potentiels et observer l'impact sur les trajectoires des électrons dans la source et jusqu'au détecteur. Il a fallu trouver des valeurs de potentiels permettant d'extraire les électrons de seuil (et ceux de faible énergie cinétique) sans extraire les électrons énergétiques. C'est pour cela que je me suis orienté vers de faibles valeurs de potentiels, suffisamment élevés pour extraire des électrons de faible énergie mais trop faibles pour dévier des électrons d'énergie cinétique élevée. La Figure II-15 présente la géométrie finale choisie pour la combinaison source MATI et détecteur d'électron.

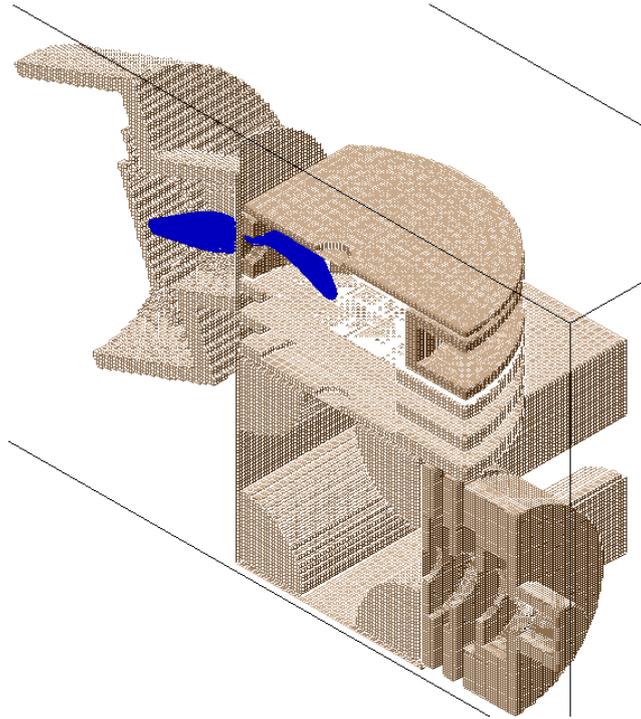


Figure II-15 : Schéma en coupe de la source MATI avec le détecteur d'électrons

Dans un premier temps, il était impossible de récupérer la majorité des électrons même de faible énergie. Cela était dû à un élargissement horizontal du faisceau d'électrons qu'il était impossible de refocaliser pour le faire passer à travers le trou de sortie des électrons comme on le voit dans la Figure II-16 avec des électrons de 5 meV d'énergie cinétique. Les électrodes RES et FR permettent d'éviter une dispersion verticale du faisceau d'électron mais les électrodes EXG et EXD ne peuvent créer un champ horizontal que principalement dans l'axe de sortie des électrons et ne peuvent pas empêcher une dispersion horizontale perpendiculairement à cet axe (d'avant en arrière).

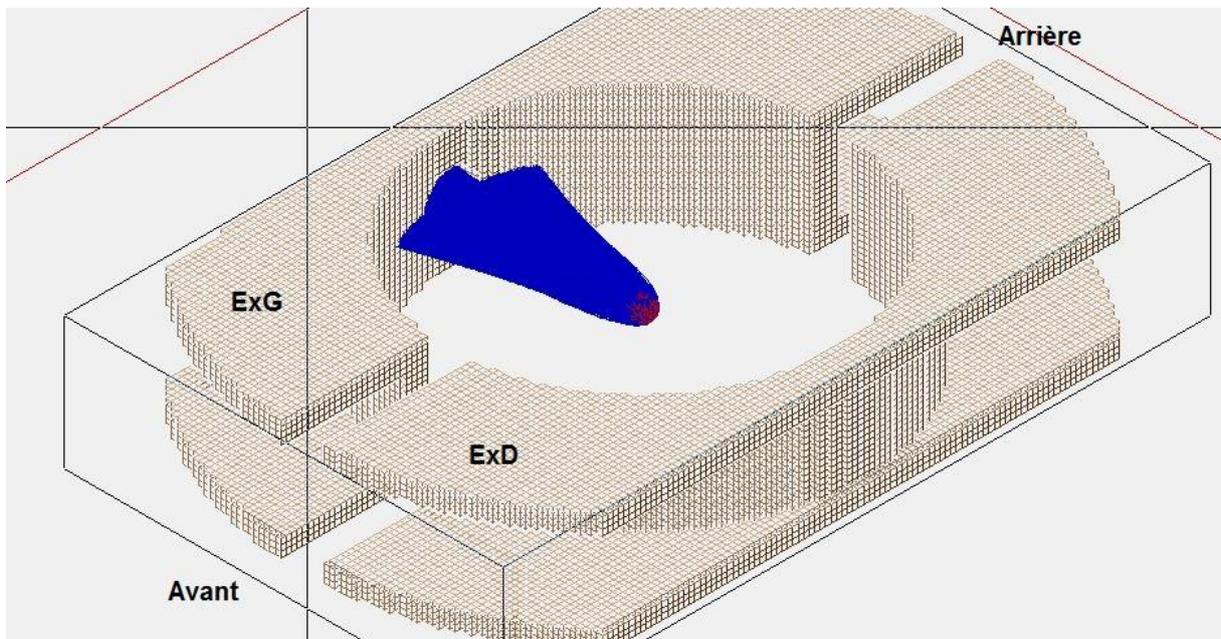


Figure II-16: Coupe de la source MATI initiale dans SIMION. Les traits bleus représentent les trajectoires d'électrons de 5 meV d'énergie cinétique.

Nous avons alors eu l'idée d'introduire des petites électrodes, notées Dev Av (Déviation Avant) et Dev Arr (Déviation Arrière), à l'intérieur de la source afin de refocaliser les électrons peu énergétiques vers le trou de sortie des électrons. Une autre simulation sur SIMION avec des électrons de même énergie cinétique et la présence des électrodes à l'intérieur de la source est présentée en Figure II-17.

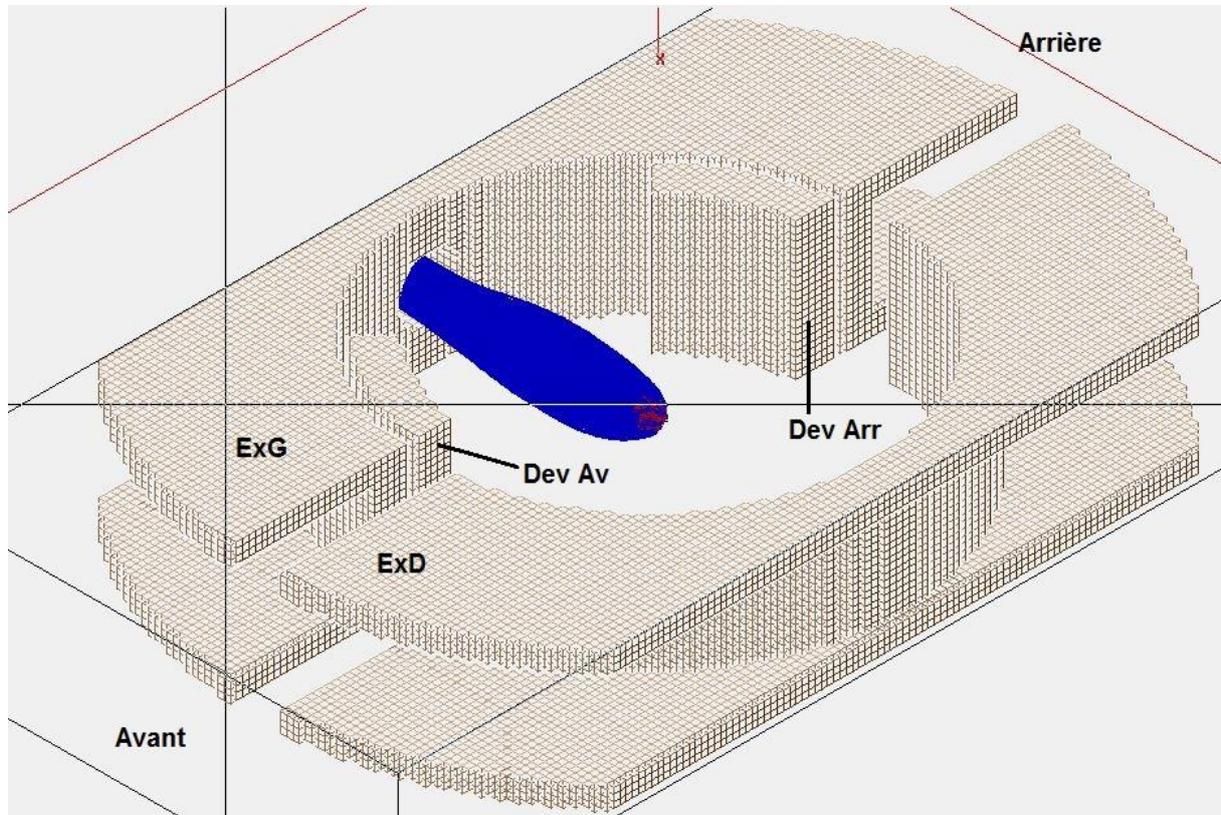


Figure II-17: Coupe de la source MATI avec ajout des petites électrodes internes dans SIMION. Les traits bleus représentent les trajectoires d'électrons de 5 meV d'énergie cinétique.

On constate que l'ajout de ces électrodes permet de focaliser horizontalement les électrons. Ces deux électrodes peuvent être fixées à des potentiels différents ce qui permettrait la déviation des électrons dans le cas où ils ne seraient pas formés au centre de la source. Ces électrodes ont été réalisées par Hugo Baudoin et Gilles Perilhous du service mécanique du laboratoire.

La trajectoire des électrons dépend également du champ magnétique dans la source. Les électrons étant très légers et lents, le champ magnétique terrestre est suffisant pour modifier leur trajectoire. Nous avons donc conçu une boîte en μ -métal (Figure II-18 et Figure II-19) afin d'isoler la source du champ magnétique terrestre.



Figure II-18: Photo de la boîte en μ -métal

On peut voir dans la photo en Figure II-19 la boîte installée dans la chambre principale de CERISES. La source est complètement à l'intérieur de la boîte.

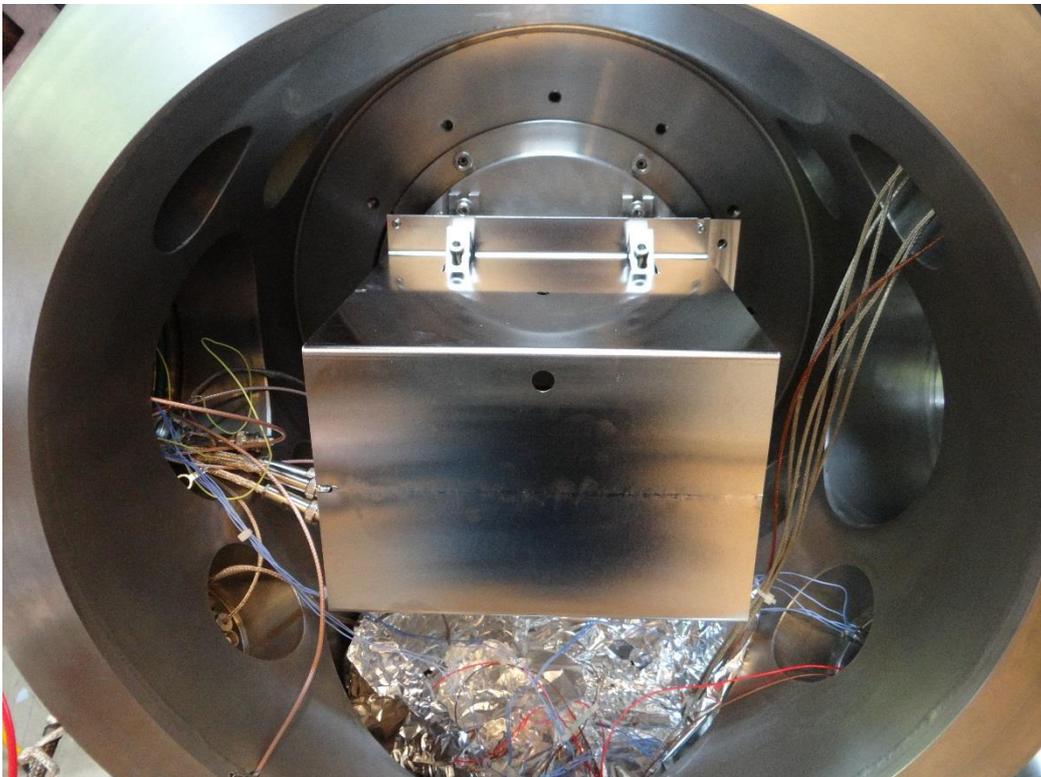


Figure II-19: Boîte en μ -métal dans la chambre de CERISES

La Figure II-15 montre la géométrie choisie telle qu'elle apparaît dans le logiciel SIMION. Les électrons (représentés en bleu sur le schéma) sont extraits sur le côté gauche de la source et entrent dans un tube incliné. Ils sont ensuite attirés par le fort potentiel appliqué sur la face d'entrée de la galette. L'électron étant extrait très rapidement de la source dû à sa faible masse, il atteint le détecteur en un temps de l'ordre de la centaine de nanosecondes. De ce fait, l'ion créé lors du même évènement ne s'est quasiment pas déplacé lors de ce laps de temps. Il est donc possible de changer les potentiels de la source une fois l'électron détecté afin de pouvoir extraire l'ion. Une fois l'ion extrait de la source les potentiels sont rebasculés sur les valeurs permettant d'extraire les électrons. Il faut donc déterminer deux jeux de potentiels, un jeu pour extraire les électrons et un pour extraire les ions, contrairement à la source standard où les mêmes potentiels permettent l'extraction simultanée des ions et des électrons.

Pour les premières expériences avec ce dispositif nous ne cherchions pas à obtenir une résolution trop importante pour ne pas être trop limité en intensité de signal. La Figure II-20 présente la courbe de transmission obtenue à la suite des simulations sur SIMION. On observe 50% de transmission pour des électrons d'environ 20 meV d'énergie cinétique.

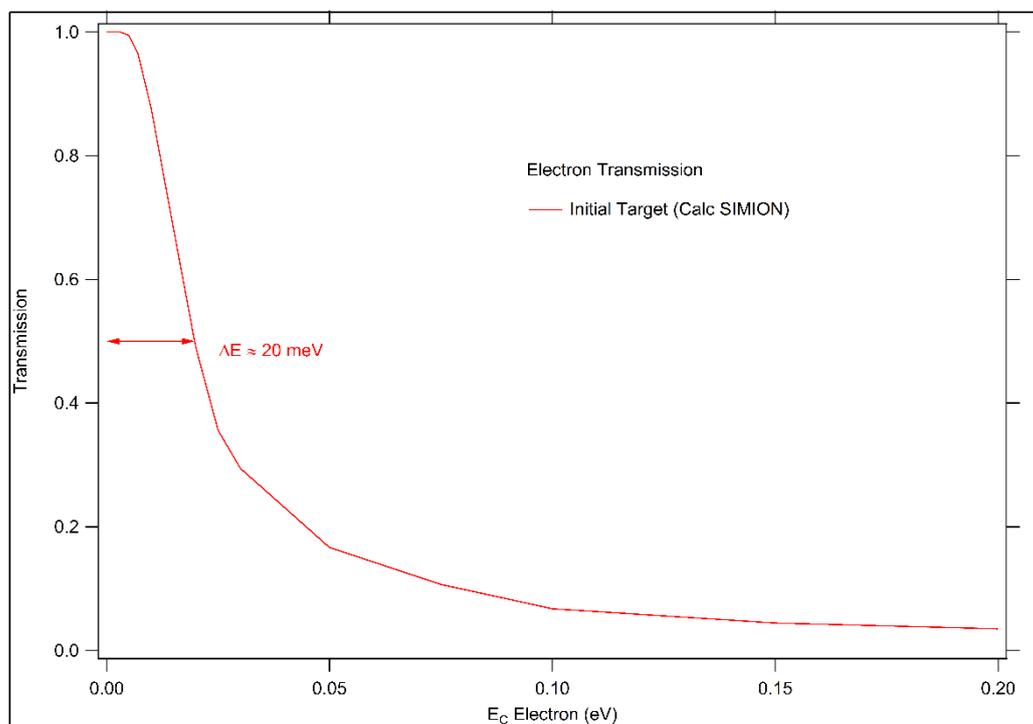


Figure II-20: Transmission des électrons en fonction de l'énergie cinétique des électrons.

A la discrimination géométrique due à la taille du trou de sortie des électrons et aux potentiels appliqués aux électrodes s'ajoute la discrimination temporelle liée au temps de vol de l'électron.

Pour obtenir un temps de vol d'électron, il faut déterminer un temps de départ. Le temps de vol de l'électron est la durée séparant la création de l'électron par photoionisation et sa détection par le détecteur d'électron. En théorie, on pourrait déclencher à chaque impulsion de lumière un chronomètre mesurant le temps de vol d'un électron éventuellement produit par cette impulsion. Cependant, seule une faible proportion des impulsions lumineuses entraîne une ionisation. On aurait donc un grand nombre de start sans électrons pour servir de stop. En pratique, on décide donc que c'est la détection d'un électron qui agira comme temps de départ (start) et le chronomètre sera arrêté par l'impulsion de lumière suivante (stop). Ces expériences sont réalisées au synchrotron SOLEIL lors

du mode 8 paquets. Dans ce mode, on connaît parfaitement le temps séparant deux impulsions de lumière qui vaut 148 ns. On peut donc facilement en déduire le temps de vol de l'électron. Pour être plus précis, on ne connaît pas avec exactitude le moment où une impulsion lumineuse pénètre dans la source. Cependant, un signal électrique périodique de période 148 ns lié au temps entre chaque impulsion est fourni par SOLEIL. Ce signal est nommé Timble et c'est celui-ci qui sert de stop. On ne connaît donc pas le temps de vol absolu des électrons mais le temps de vol décalé d'une quantité toujours égale car ce signal est extrêmement stable.

La Figure II-21 permet d'illustrer la mesure. Sur ce schéma, les impulsions B, C et E ont entraîné une ionisation et la production d'un électron e^-_B , e^-_C et e^-_E respectivement. Prenons l'électron B comme exemple. La détection d' e^-_B sert de start t_0 . L'impulsion suivante C sert de stop t_{stop} . On mesure le temps t_{mes} entre la détection de l'électron et l'impulsion suivante. On sait que toutes les impulsions sont séparées de 148 ns donc le temps de vol de l'électron e^-_B vaut $148 - t_{\text{mes}}$ à une constante près.

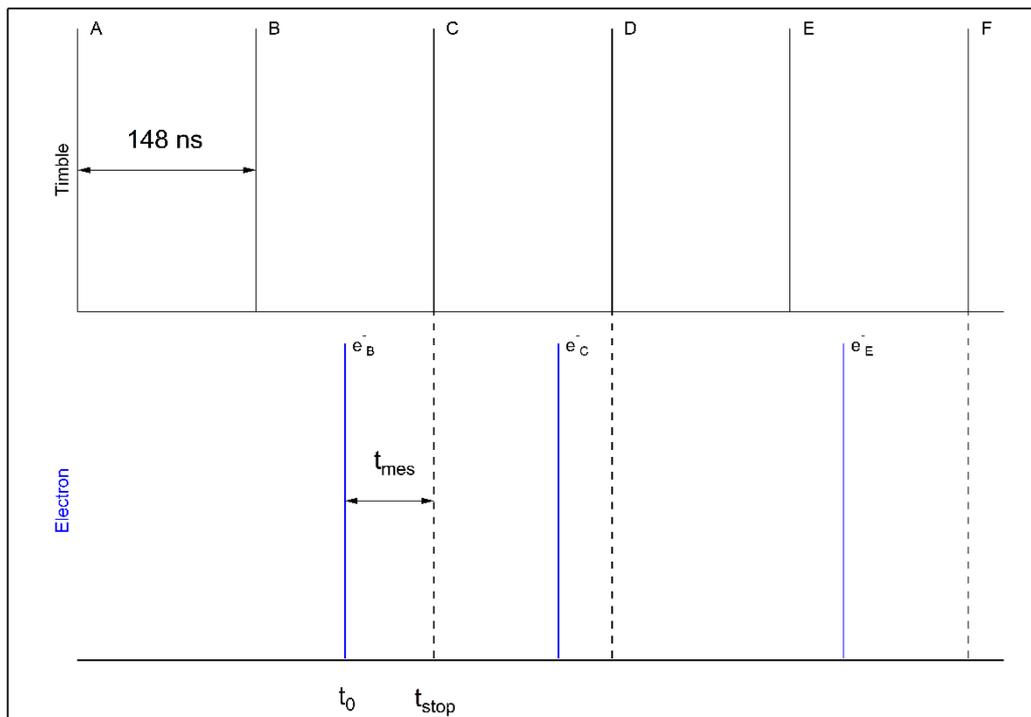


Figure II-21: Structure temporelle du timble et des électrons

Il faut donc que le temps de vol du photoélectron soit inférieur à 148 ns afin d'être relié à l'impulsion qui l'a créé.

La Figure II-22 présente la distribution de temps de vol d'électrons de 0, 20 et 50 meV d'énergie cinétique. On constate dans un premier temps que plus l'énergie cinétique des électrons augmente, plus la distribution des temps de vol est large. Le temps de vol d'électrons d'énergie cinétique nulle vaut 90 ± 5 ns. Afin d'améliorer la résolution, c'est-à-dire afin de discriminer un maximum d'électrons énergétiques, on applique une porte temporelle. Cette porte temporelle permet d'éliminer tous les électrons arrivant en dehors de celle-ci. Les bornes de la porte temporelle théorique sont représentées par des lignes verticales noires dans la Figure II-22. De ce fait, seuls les électrons représentés par des barres foncées entre ces deux bornes seront pris en compte tandis que ceux plus clair, en dehors de la porte temporelle, ne seront pas détectés. La ligne pointillée verticale représente le signal Timble.

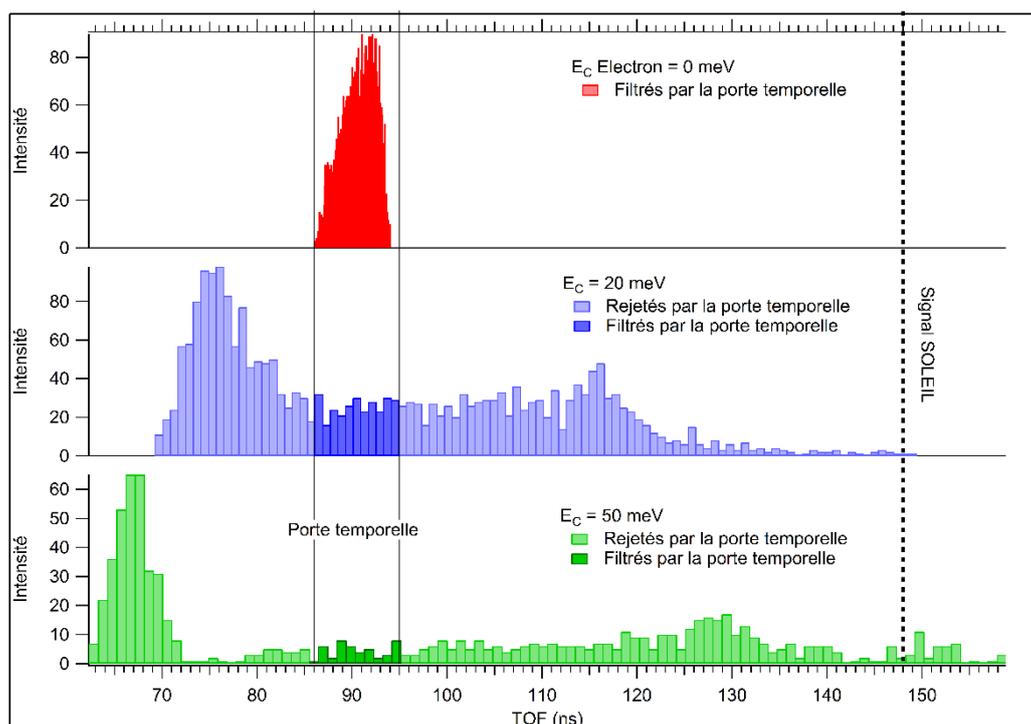


Figure II-22: Temps de vol des électrons à plusieurs énergies cinétiques initiales.

II.1.3 La réaction avec le gaz cible

II.1.3.1 Filtrage en masse de l'ion parent

De nombreux ions peuvent être créés dans la source selon le précurseur et la méthode d'ionisation utilisés. Par exemple si on ionise le méthane par IE, on forme des ions CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ et CH^+ . Il faut donc sélectionner l'ion dont on veut étudier la réactivité. On utilise pour cela un filtre quadripolaire de masse. Ce quadripole possède deux modes de fonctionnement :

- Un mode de transmission totale dans lequel tous les ions formés dans la source sont transmis vers la cellule de collision. C'est le mode qui laisse passer le plus d'ions et est donc utilisé pour le réglage des potentiels à appliquer aux différentes électrodes ainsi que pour l'alignement du jet.
- Un mode filtre de masse où seuls les ions d'un rapport m/z donné sont transmis. C'est le mode utilisé pour réaliser un spectre de masse des ions générés dans la source et ainsi sélectionner l'ion d'intérêt.

II.1.3.2 Contrôle de l'énergie de collision

Pour observer l'effet de l'énergie de collision sur la réactivité, il faut être en mesure de contrôler cette énergie. L'énergie de collision est liée à l'énergie cinétique de l'ion parent dans le premier octopôle où a lieu la réaction. La quantité d'énergie cinétique donnée à l'ion va dépendre du potentiel de l'octopôle et du potentiel de création de l'ion dans la source. Les ions étant créés dans l'espace entre les deux électrodes SI et SE dans la source standard, et ExtG, ExtD, RES et FR dans la source MATI, leur potentiel de création va dépendre des potentiels de ces électrodes. La création des ions se produit dans un certain volume de la source. De ce fait, les ions ne seront pas tous créés au même potentiel en fonction de l'endroit de leur création. On définit un potentiel moyen de création des ions que l'on symbolise par V_s . Pour faire varier l'énergie de collision des ions, on fait varier le potentiel du premier octopôle V_{oct1} . Lorsque V_{oct1} est très positif, les cations créés dans la source ne peuvent être transmis par l'octopôle. Lorsque V_{oct1} diminue, de plus en plus d'ions vont pouvoir être transmis, d'abord ceux créés au potentiel le plus élevé puis les autres jusqu'à ce que tous les ions soient transmis. V_s étant le potentiel moyen de la source, on peut dire que lorsque $V_{oct1} = V_s$ la moitié des ions seront transmis. On peut donc définir V_s comme le potentiel V_{oct1} pour lequel 50 % des ions sont transmis (voir Figure II-23).

Par commodité, on décide de travailler avec les opposés des valeurs V_s et V_{oct1} . On fixe donc :

- $E_k = -V_{oct1}$
- $dU = -V_s$

On peut obtenir l'énergie de translation des ions parents dans le référentiel du laboratoire T_{LAB} par la conservation de la somme des énergies cinétique et potentielle :

- $T_{LAB} = -q(V_{oct1} - V_s)$ avec $q = e$
- $(T_{LAB})_{eV} = E_k - dU$ pour des ions simplement chargés

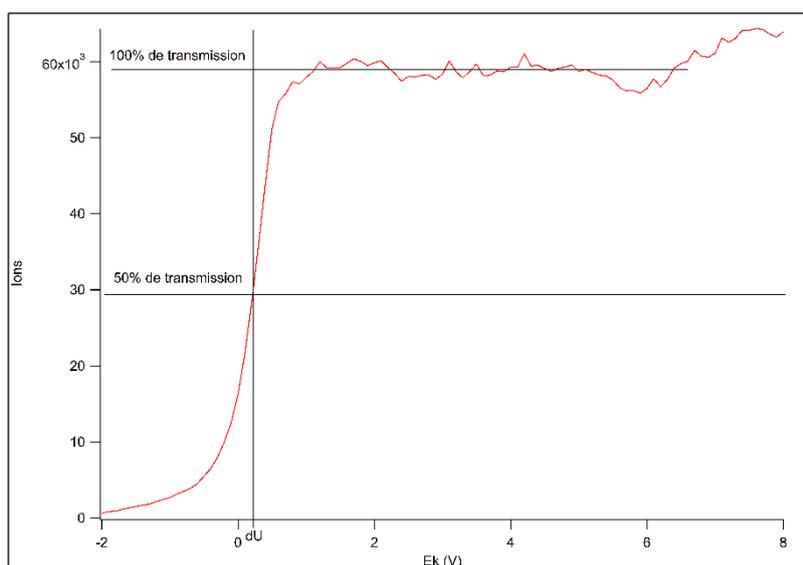


Figure II-23: Transmission des ions CH_3^+ en fonction du potentiel du premier octopôle

Afin de pouvoir efficacement comparer la quantité d'énergie de collision apportée au système réactif d'une cible à l'autre, on choisit de travailler avec l'énergie de collision dans le référentiel du centre de masse. Dans le schéma ci-dessous, le disque bleu représente l'ion parent de masse m_1 et de vitesse v_1 et le disque rouge la molécule cible de masse m_2 au repos dans le référentiel du laboratoire.



Dans le laboratoire, la conservation de la quantité de mouvement donne :

$$m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2 = M \cdot V_{CM}$$

avec V_{CM} la vitesse du centre de masse dans le laboratoire et $M = m_1 + m_2$.

Or $v_2 \approx 0$ car la molécule cible est au repos si on peut négliger leur vitesse thermique

$$\text{Donc } m_1 \cdot v_1 = M \cdot V_{CM}$$

L'énergie de collision dans le laboratoire E_{LAB} est donnée par :

$$E_{LAB} = \frac{1}{2} m_1 \cdot v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \cdot v_2^2$$

Or $v_2 = 0$ donc :

$$E_{LAB} = \frac{1}{2} m_1 \cdot v_1^2$$

Si u_1 et u_2 sont les vitesses dans le référentiel du centre de masse, on a par conservation de la quantité de mouvement dans ce référentiel et par définition de ce référentiel :

$$m_1 \cdot u_1 + m_2 \cdot u_2 = 0 \text{ et :}$$

$$v_1 = u_1 + V_{CM} \quad v_1 = u_1 - u_2$$

$$v_2 = u_2 + V_{CM} \quad u_2 = -V_{CM}$$

D'où :

$$m_1 \cdot u_1 - m_2 \cdot V_{CM} = 0$$

$$u_1 = \frac{m_2}{m_1} V_{CM}$$

$$\text{Or } V_{CM} = \frac{m_1}{M} v_1 \text{ donc } u_1 = \frac{m_2}{m_1} \frac{m_1}{M} v_1, \text{ c'est à dire } u_1 = \frac{m_2}{M} v_1$$

$$\text{et } u_2 = -\frac{m_1}{M} v_1$$

L'énergie de collision dans le référentiel du centre de masse E_{CM} est :

$$E_{CM} = \frac{1}{2} m_1 u_1^2 + \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

$$E_{CM} = \frac{1}{2} m_1 \frac{m_2^2}{M^2} v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \frac{m_1^2}{M^2} v_1^2$$

$$E_{CM} = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M^2} v_1^2 (m_1 + m_2) = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \cdot \frac{m_2}{M}$$

$$\text{D'où } E_{CM} = E_{LAB} \cdot \frac{m_2}{M}$$

II.1.3.3 Pression du gaz dans la cellule

Le gaz cible avec lequel on veut faire réagir l'ion parent est introduit dans la cellule de collision. On mesure la pression absolue du gaz dans la cellule à l'aide d'un baratron. Le baratron détermine la pression à l'aide d'une membrane, cette mesure est indépendante de la nature du gaz. On travaille à des pressions de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Dans ces conditions de pression, on limite la formation de produits secondaires que l'on ne souhaite pas étudier car on cherche à travailler en régime de collision unique. Lorsque l'on injecte le gaz dans la cellule, celui-ci s'écoule hors de la cellule vers l'enceinte. Ce gaz va pouvoir réagir avec les ions parents dans les octopôles, même si c'est à une pression bien moindre que dans la cellule, et former des produits. Ces produits seront confondus avec ceux produits dans la cellule de collision. On peut cependant mesurer cette contribution et la soustraire pour ne conserver que les produits formés dans la cellule de réaction. Cette procédure est détaillée dans la partie II.1.4.2 plus loin.

II.1.3.4 Filtrage en masse et détection des produits

A la sortie de la cellule, un deuxième quadripole permet de sélectionner l'ion à détecter en fonction de son rapport m/z . Ce quadripole possède les mêmes modes de fonctionnement que le premier quadripole : transmission totale pour laisser passer tous les ions ou bien filtre de masse pour sélectionner un rapport m/z .

La détection des ions est réalisée grâce à deux galettes à microcanaux montées en chevron. L'impact de l'ion sur la galette va entraîner la création d'électrons dans les canaux de la galette. L'impact de ces électrons dans les canaux va également provoquer la création d'électrons. Ce procédé résulte en la génération d'un signal électrique mesurable sur une anode après les deux galettes. Ce signal est amplifié par un préamplificateur puis est envoyé vers un discriminateur pour filtrer le bruit sur les galettes, puis vers un compteur ORTEC ou vers l'entrée d'une carte d'acquisition de temps de vol. Le signal du compteur est ensuite envoyé vers le PC pour acquisition du signal par interfacement GPIB. On peut ainsi obtenir le nombre d'ions ayant impacté les galettes par unité de temps pour faire du comptage d'ions parents et produits ou bien mesurer leur temps d'arrivée.

II.1.4 Types de mesures effectuées

II.1.4.1 Les quatre types de mesures

On peut effectuer quatre types de mesures différentes en fonction de l'information que l'on cherche à obtenir.

- Scans en masse : On balaye une gamme de m/z sur le deuxième quadripole afin de repérer tous les produits formés par la réaction à une énergie interne et de collision d'ion parent fixée.
- Scan en fonction de l'énergie de collision : On choisit un ion de rapport m/z donné. On fait ensuite varier le potentiel du premier octopôle et donc l'énergie cinétique apportée à l'ion parent. On observe la variation du nombre d'ions en fonction de l'énergie de collision pour en déduire l'impact de l'énergie de collision sur la réactivité.
- Scan en fonction de l'énergie de photon : On choisit un ion de rapport m/z donné. On fait varier l'énergie des photons afin de varier la quantité d'énergie interne apportée à l'ion parent. On observe ensuite le nombre d'ions en fonction de l'énergie pour en déduire l'impact de l'énergie interne de l'ion parent sur la réactivité.
- Mesure des temps de vol des ions pour obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel de formation d'un produit.

II.1.4.2 La section efficace absolue de réaction

La section efficace de réaction, exprimée en Å², permet de rendre compte de la probabilité d'effectuer une réaction. Plus elle est importante, plus la réaction est probable. On la détermine à partir de la mesure du nombre d'ions parents N_{par} , d'ions produits N_{pro} , de la densité du gaz cible (ou de sa pression) et de la longueur de la cellule de réaction. On peut donc suivre la section efficace absolue de réaction en fonction de l'énergie cinétique ou interne de l'ion parent. Chaque mesure du nombre d'ions, parents ou produits, est effectuée dans deux configurations de gaz cible différentes. Dans le premier cas, le gaz cible est concentré dans la cellule de collision. Dans cette configuration le taux de réaction sera maximum car la densité de gaz cible sera élevée au centre de la cellule. Cependant le gaz s'écoule hors de la cellule et des réactions peuvent donc se produire à l'extérieure de celle-ci. C'est pour cette raison que l'on effectue une seconde mesure du nombre d'ions. Pour cette seconde mesure, le gaz cible se répand dans l'enceinte sans se concentrer à l'intérieur de la cellule. Cela permet de quantifier la quantité de produits formés hors de la cellule. Par différence entre les deux configurations on obtient un spectre ne dépendant que des réactions ayant eu lieu dans la cellule de collision où la pression, et donc la quantité de molécules cibles, est connue en valeur absolue.

II.1.4.2.A Mesure de la section efficace totale de réaction

C'est la section efficace d'atténuation des ions parents lors de leur passage dans la cellule de réaction. C'est aussi la somme des sections efficaces de formation de chacun des produits, d'où l'appellation section efficace totale de réaction.

Pour toute notion de section efficace, c'est par définition la surface traversée par un ion parent dans laquelle doit se trouver une molécule cible pour réagir. Si l'ion parcourt une distance dx , le nombre de cibles pouvant réagir sont donc celles qui se trouvent dans le volume $\sigma_{tot}.dx$ (avec σ_{tot} la section efficace de réaction des parents en m²). La probabilité de réaction dans ce volume est donc $\sigma_{tot}.dx.n_{ciblepar}$ (avec $n_{ciblepar}$ la densité de gaz cible dans la cellule réactionnelle lors de la mesure des parents en molécules par m³).

L'atténuation des parents est donc régie par l'équation différentielle liée à la variation du nombre de parents :

$$dN_{par} = -N_{par}\sigma_{tot}n_{ciblepar}dx$$

avec $N_{par}(x) = N_{parents}$ à la distance x .

$N_{parents}$ est la mesure du nombre d'ions parents lorsque le gaz cible est concentré dans la cellule de réaction et x la distance parcourue dans la cellule de réaction de longueur l . Le nombre de molécules neutres cibles étant en très large excès devant le nombre d'ions parents, c'est une équation cinétique de pseudo ordre 1 qui se résout facilement.

On trouve donc
$$\sigma_{tot} = \frac{1}{n_{ciblepar}l} \ln \left(\frac{N_{par0}}{N_{par}(l)} \right)$$

Avec N_{par0} le nombre d'ions parents lorsque le gaz cible est dans la configuration enceinte et $N_{par}(l)$ le nombre d'ions parents lorsque le gaz cible est dans la cellule au bout de la cellule de réaction.

Nous pouvons convertir la densité en pression par la formule $P = nkT$

Dans les unités appropriées pour nous, la formule devient
$$\sigma_{tot} = \frac{cste}{P_{ciblepar}} \ln \left(\frac{N_{par0}}{N_{par}(l)} \right)$$

avec σ_{tot} en Å² et P_{cible} en 10⁻⁴mbar.

La constante obtenue après calibration de la longueur de la cellule vaut 914.

II.1.4.2.B Mesure de la section efficace d'un produit de réaction

De la même manière que précédemment, la croissance du nombre de produits est régie par l'équation différentielle liée à la variation du nombre de produits :

$$dN_{pro} = N_{par}\sigma_{pro}n_{ciblepro}dx$$

Avec N_{pro} le nombre d'ions produits dans la cellule auquel on retranche le nombre d'ions produits hors de la cellule. On a donc :

$$N_{pro} = N_{pro}(cell) - N_{pro}(enc) \times \frac{P_{pro}(cell)}{P_{pro}(enc)}$$

- $N_{pro}(cell)$ le nombre d'ions produits mesuré avec le gaz cible dans la cellule
- $N_{pro}(enc)$ le nombre d'ions produits mesuré avec le gaz cible dans l'enceinte
- $P_{pro}(cell)$ la pression de gaz cible dans la cellule lorsque celui-ci est dans la cellule
- $P_{pro}(enc)$ la pression de gaz cible dans la cellule lorsque celui-ci est dans l'enceinte

σ_{pro} la section efficace de réaction du produit en m^2

$n_{ciblepro}$ la densité de gaz cible dans la cellule réactionnelle lors de la mesure des produits

Pour voir les choses simplement, on peut se placer dans un premier temps dans l'hypothèse de la cible mince.

Dans cette hypothèse, on considère que l'atténuation des parents est quasiment nulle.

$$N_{par}(l) \approx N_{par}(0) \approx \text{constante}$$

avec $N_{par}(0)$ le nombre de parents à l'entrée de la cellule

$N_{par}(l)$ le nombre de parents à la sortie de la cellule

$$\text{d'où } N_{pro} = N_{par}\sigma_{pro}n_{ciblepro}l$$

$$\sigma_{pro} = \frac{1}{n_{ciblepro}l} \frac{N_{pro}}{N_{par}}$$

$$\text{Ou } \sigma_{pro} = \frac{cste}{P_{cible}} \frac{N_{pro}}{N_{par}}$$

avec σ_{pro} en \AA^2 et P_{cible} en 10^{-4} mbar et la *cste* égale à 914

On se place maintenant dans le cas de la cible épaisse qui tient compte de l'atténuation des ions parents le long de la cellule

$$dN_{pro} = N_{par}(0)e^{-n_{ciblepar}\sigma_{tot}x}\sigma_{pro}n_{ciblepro}dx$$

$$N_{pro}(x) = N_{par}(0)\sigma_{pro}n_{ciblepro} \frac{1 - e^{-n_{ciblepar}\sigma_{tot}l}}{n_{ciblepar}\sigma_{tot}}$$

$$\text{d'où } \sigma_{pro} = \frac{N_{pro}n_{ciblepar}\sigma_{tot}}{N_{par}(0)n_{ciblepro}(1 - e^{-n_{ciblepar}\sigma_{tot}l})}$$

Pour σ_{pro} la formule en fonction de la pression est

$$\sigma_{pro} = \frac{N_{pro}P_{ciblepar}\sigma_{tot}}{N_{par}(0)P_{ciblepro} \left(1 - e^{-l\sigma_{tot} \frac{P_{ciblepar}}{kT}} \right)}$$

$$\sigma_{pro} = \frac{N_{pro} P_{ciblepar} \sigma_{tot}}{N_{par}(0) P_{ciblepro} \left(1 - e^{-\sigma_{tot} \frac{P_{ciblepar}}{cste}} \right)}$$

$$\sigma_{pro} = \frac{cste}{P_{ciblepro}} \frac{N_{pro}}{N_{par}(0)} \frac{\sigma_{tot} \frac{P_{ciblepar}}{cste}}{\left(1 - e^{-\sigma_{tot} \frac{P_{ciblepar}}{cste}} \right)}$$

En pratique, le faisceau des ions parents est atténué de quelques % à 15% selon la réactivité. On limite la pression du gaz cible pour cela et pour éviter les réactions secondaires (produits primaires qui réagissent avec le gaz cible).

II.1.4.3 Mesure en mode coïncidence

Même si le changement de l'énergie de photon permet potentiellement d'accroître l'excitation des ions parents CH_3^+ , l'énergie interne des ions reste mal définie. Nous souhaitons être capable d'étudier la réactivité d'ions CH_3^+ d'énergie cinétique et interne complètement contrôlée. On utilise pour cela la méthode de mesure en coïncidences TPEPICO. Pour ces expériences, nous utilisons la source MATI couplée au détecteur d'électrons présentée plus haut. Les potentiels appliqués sur les électrodes de la source permettent d'extraire les électrons possédant peu d'énergie cinétique, les électrons énergétiques seront discriminés géométriquement et temporellement (cf II.1.2.3.A La source standard). Une fois l'électron détecté, on envoie une pulse sur chaque électrode de la source afin de modifier son potentiel pour extraire l'ion créé coïncidant avec l'électron détecté. Une fois l'ion extrait de la source on applique à nouveau le jeu de potentiels initial pour empêcher d'autres ions de sortir de la source. Comme on ne détecte que les électrons de seuil ou de basse énergie cinétique, on est capable de déterminer l'énergie interne de l'ion transmis grâce à l'équation $E_{int}(M^+) = h\nu - IP(M)$ (cf II.1.2.2.B.b Sélection de l'état du cation).

II.1.4.3.A Temps de vol d'ions en mode coïncidence

Dans ce mode, on enregistre systématiquement le temps de vol des ions parents et produits. Pour cela, on déclenche l'enregistrement par un start, ici l'arrivée du photoélectron. On arrête l'enregistrement par un stop qui est l'arrivée de l'ion sur le détecteur. Ce temps de vol peut prendre quelques centaines de μs voire 1 ms, on fixe donc le cycle d'acquisition à 2 ms. Pour cela, dès qu'un cycle a démarré, on empêche le démarrage d'un autre cycle en imposant un véto sur la détection des électrons dont la durée est égale à 2.05 ms.

La détermination des aires de ces temps de vol est la mesure du nombre d'ions parents ou produits en coïncidence.

Après une procédure de calibration des longueurs et des potentiels de chaque élément principal, on peut aussi déduire de ces temps de vol d'ions les distributions de vitesse des ions produits ou parents. Ceci est utile pour l'interprétation des résultats en terme de dynamique réactionnelle.

II.1.4.3.B Les fausses coïncidences dans le mode Jet

Dans le cas idéal, seul l'ion correspondant à l'électron de seuil détecté est présent dans la source. Il n'y aura donc pas de superposition de plusieurs événements dans le temps. Cependant, le temps de vol des ions produits peut être de l'ordre de la ms. De ce fait, on fixe le cycle de détection d'un ion à 2 ms ce qui implique de travailler avec 500 starts/s au maximum. Si la section efficace de réaction est faible,

ce qui est le cas pour certains des systèmes étudiés, l'acquisition d'un scan en temps de vol d'ions va prendre plusieurs heures pendant lesquelles il ne sera pas toujours facile de maintenir des conditions expérimentales identiques (notamment la pression du gaz cible dans la cellule de réaction même si l'on tient compte de sa variation). On est donc tenté de travailler à un taux de comptage maximum afin d'accumuler plus rapidement. Cependant, plus le taux de comptage est élevé, plus la probabilité d'avoir plusieurs ions simultanément dans la source augmente. On risque alors de compter ce que l'on nomme des fausses coïncidences (FC) c'est-à-dire des ions qui ne sont pas issus de l'évènement correspondant à l'électron détecté mais à un autre évènement d'ionisation et donc d'énergie interne inconnue.

Dans le mode Jet, les ions ne peuvent pas sortir de la source quand le jeu de potentiel des électrons est appliqué. Donc les faux ions ne peuvent sortir que pendant le temps où on applique le jeu de potentiel d'extraction des ions, ce qui limite fortement leur nombre.

Cependant, on ne parvient jamais à éliminer toutes les fausses coïncidences, notamment si la section efficace d'ionisation de l'ion est forte et que le pourcentage d'ions créés dans des niveaux d'énergie interne inférieurs à l'énergie de photons est très importante (c'est-à-dire que les ions formés en coïncidence avec des électrons de seuil représentent une faible proportion du nombre total d'ions formés dans la source). Il faut donc déterminer pour chaque système et pour chaque énergie interne le meilleur compromis entre nombre de starts par seconde et taux de fausses coïncidences. De plus on peut mesurer leur nombre afin de les soustraire. Pour cela, on enregistre, pour les parents et les produits, dans les mêmes conditions que pour les vraies coïncidences (même nombre de starts/s, mêmes potentiels...), des spectres expérimentaux de fausses coïncidences. Pour ces mesures, les starts ne proviennent plus de la détection d'un électron de seuil mais d'un générateur d'impulsions électriques, donc de façon aléatoire par rapport aux évènements d'ionisation. Ces spectres sont alors soustraits aux spectres de vraies coïncidences après normalisation par le même nombre de starts. On détermine ainsi le nombre de vraies coïncidences par la relation suivante :

$$I(VC) = I(VC + FC) - I(FC) \times \frac{N_{st}(VC + FC)}{N_{st}(FC)}$$

Avec :

- $I(VC)$ le nombre de vraies coïncidences
- $I(VC + FC)$ le nombre d'ions mesuré en coïncidences avec des électrons
- $I(FC)$ le nombre d'ions mesuré en fausses coïncidences uniquement
- $N_{st}(VC + FC)$ le nombre de starts mesuré dans la mesure des coïncidences avec des électrons
- $N_{st}(FC)$ le nombre de starts mesuré dans la mesure des fausses coïncidences

II.1.4.3.C Les fausses coïncidences dans CERISES standard

Dans le cadre de mon travail de thèse, j'ai eu peu d'occasions d'effectuer des mesures en mode coïncidence dans la version standard de CERISES. Néanmoins, on souhaite comparer les caractéristiques de la nouvelle source avec celles de la source standard. De ce fait, il est nécessaire de présenter brièvement le fonctionnement du mode coïncidence dans la version standard de CERISES.

La méthode reste identique, on souhaite détecter un ion en coïncidence avec un électron de seuil afin de connaître précisément l'énergie interne de l'ion. Dans la version standard de CERISES, les mêmes potentiels de la source sont utilisés pour extraire simultanément les ions et les électrons. Nous ne reviendrons pas ici sur la discrimination géométrique et temporelle permettant de ne détecter que des électrons de seuil. Les ions créés en coïncidence avec les électrons, de seuil ou non, sont présents dans

la source et sont extraits grâce aux potentiels appliqués. Deux moyens différents sont mis en œuvre pour limiter la possibilité d'extraire un ion non lié à un électron de seuil.

- La première méthode vise à éliminer de la source les ions non sélectionnés en énergie interne. Pour cela un « pulse de balayage », créant un champ perpendiculaire à l'axe de sortie des ions (ce pulse est appliqué à l'une des deux demi-électrodes SI (voir Figure II-9)), est déclenché à chaque impulsion de lumière. Si un électron de seuil est détecté, on arrête cette « balayette » pendant une dizaine de μs pour laisser sortir l'ion en coïncidence, puis on la remet en route pour empêcher d'autres ions de sortir de la source.
- Malgré ce pulse de balayage, certains ions indésirables parviennent à passer. Pour s'en débarrasser, on maintient à un potentiel nul la demi-électrode de la source nommée DV_D tout en maintenant l'autre demi-électrode DV_U à son potentiel constant et non nul. Cela crée donc de nouveau un champ perpendiculaire à l'axe de détection déviant les ions. Ceci constitue une barrière de potentiel qui ne s'ouvre qu'après la détection d'un électron de seuil, avec un délai ajusté par rapport à l'instant de l'ionisation.

Cette « balayette » a un rôle important pour limiter les fausses coïncidences mais, comme on le verra dans la présentation des résultats, a un effet négatif sur l'efficacité de détection des électrons par suite du bruit qu'elle génère.

II.1.4.3.D Mesure d'efficacités de détection

L'efficacité de détection des ions et des électrons par les galettes à microcanaux décroît avec l'âge des galettes. Or nous avons besoin d'une efficacité de détection élevée pour les mesures en coïncidence afin de détecter un maximum d'ions et d'électrons. Nous devons donc mesurer cette efficacité afin de savoir s'il faut remplacer les galettes.

II.1.4.3.D.a CERISES standard

Les efficacités de détection des ions χ_i et des électrons χ_e ne sont pas de 100%. On peut cependant les mesurer par la méthode suivante. On se place au seuil d'ionisation du gaz étudié, par exemple au seuil $^2P_{3/2}$ d' Ar^+ . De cette façon, tous les ions sont formés dans leur état fondamental et donc tous les électrons formés sont des électrons de seuil. On accumule pendant un temps T un spectre de temps de vol d'ions sans pulser aucune électrode. Pendant ce temps T , un nombre N_0 d'ionisations ont lieu conduisant à la formation de N_0 ions et donc à l'éjection de N_0 électrons de seuil. Nous sommes capables de mesurer indépendamment :

- Le nombre total N_i d'ions détectés
- Le nombre total N_e d'électrons détectés
- Le nombre total N_c de coïncidences mesurées sur l'aire du temps de vol déclenchée par un photoélectron et stoppé par un ion

Les efficacités de détection sont définies de la façon suivante :

- $N_i = \chi_i \cdot N_0$
- $N_e = \chi_e \cdot N_0$
- $N_c = \chi_i \cdot \chi_e \cdot N_0$

On peut donc en déduire les efficacités de détection :

- $\chi_i = N_c / N_e$
- $\chi_e = N_c / N_i$

Typiquement, on obtient $\chi_e \approx 10 - 20 \%$ et $\chi_i \approx 5 - 10 \%$

II.1.4.3.D.b CERISES Jet

La détermination des efficacités de détection dans la configuration jet de CERISES est différente car, contrairement à la version standard, il est impossible de mesurer simultanément N_i et N_e . Ceci est dû au fait que les jeux de potentiels utilisés pour extraire les ions et les électrons sont différents. On procède donc en plusieurs étapes.

Dans un premier temps on compte le nombre d'ions N_c détectés en coïncidence avec les électrons de seuil N_e (Comme on ne détecte que des ions en coïncidence avec un électron, on a $N_c = N_i$). On obtient donc l'efficacité de détection des ions χ_i par la même formule que précédemment :

- $\chi_i = N_c / N_e$

En revanche on ne peut pas obtenir l'efficacité de détection des électrons par la formule $\chi_e = N_c / N_i$ car ici on ne détecte un ion que si un électron a été détecté au préalable. Il faut donc réaliser une seconde expérience pour déterminer χ_e qui passe par la mesure de χ_e/χ_i .

Dans cette seconde expérience, on se place en mode DC électron et on mesure le nombre total d'électrons N'_e détectés pendant un temps T sans extraire les ions en coïncidence. On change ensuite les potentiels de la source afin de passer en mode DC ion puis on mesure le nombre total d'ions N'_i détectés pendant ce même temps T. Comme expliqué précédemment, pendant ce temps T, un nombre N'_0 d'ionisations ont lieu ce qui conduit à la formation de N'_0 électrons et N'_0 ions. Par la définition des efficacités de détection donnée précédemment on obtient :

- $N'_e = \chi_e \cdot N'_0$
- $N'_i = \chi_i \cdot N'_0$

De cette relation nous pouvons déduire :

- $\chi_e = \chi_i \cdot (N'_e / N'_i)$

Les mesures d'efficacité obtenues dans la version Jet de CERISES seront présentées dans la partie résultats.

II.1.4.4 Temps de vol d'ions en mode pulsé sans coïncidences

Ce mode est utile pour obtenir des informations sur la distribution de vitesse des produits pour des réactions d'ions parents produits avec une distribution d'énergie interne comme dans le mode continu. On déclenche dans ce mode l'extraction des ions pendant une durée d'une dizaine de μs à une périodicité plus grande que 2 ms (temps typique d'un cycle de temps de vol d'ion). La méthode utilisée est la même pour les deux sources de CERISES, seules les électrodes à pulser sont différentes. Dans le cas de la source standard, on pulse l'une des deux demi-électrodes de la source (SI') permettant de laisser passer les ions. On fixe le potentiel de SI' à -5V. A cette valeur, les ions subissent une déviation latérale et ne peuvent sortir de la source. On pulse la tension de SI' à -0.6V pendant 10 μs . Pendant ce laps de temps les ions peuvent traverser SI'. Dans la source Jet, on fait comme pour un enregistrement de fausses coïncidences, c'est-à-dire on pulse l'extraction des ions pendant quelques μs en appliquant le jeu de potentiel optimisé pour les ions.

II.2 SAPHIRS

II.2.1 Principe

SAPHIRS est un montage expérimental installé sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL. Ce montage permet entre autre la photoionisation de molécules et de radicaux pour étudier leur spectroscopie et la signature des neutres par VMI (Velocity Map Imaging), PEPICO et TPEPICO.

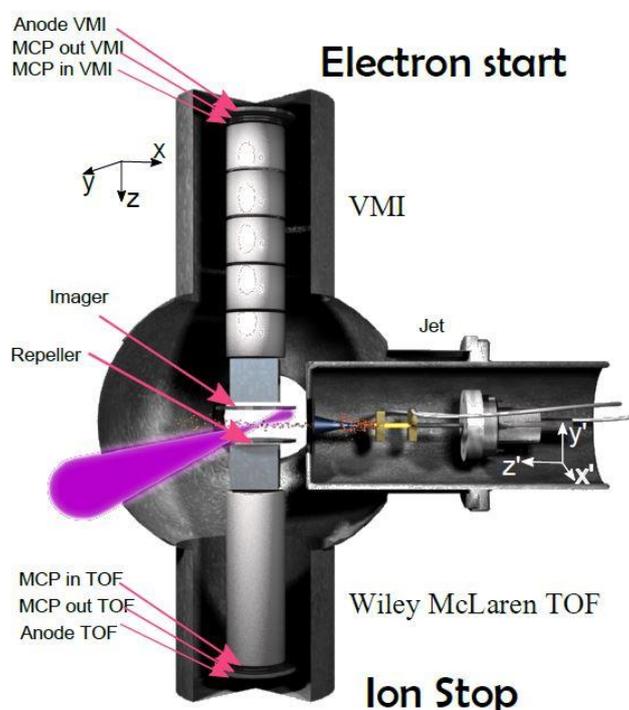


Figure II-24 : Schéma du montage SAPHIRS[5]

L'appareil est constitué de deux chambres. Dans la première chambre représentée à droite sur le schéma de la Figure II-24, on va pouvoir créer l'espèce à ioniser. Cette chambre peut contenir un jet moléculaire et un tube de pyrolyse pour la création de radicaux identique à celui utilisé dans le montage CERISES. Les caractéristiques de la pyrolyse obtenues par SAPHIRS sont donc également valables dans CERISES. Les radicaux peuvent également être produits dans un réacteur chimique. Des détails sur ce réacteur seront donnés plus loin. La deuxième chambre est celle dans laquelle a lieu l'ionisation et contient également le spectromètre DELICIOUS III [11]. Je ne reviendrai pas sur le mécanisme de photoionisation qui a été présenté dans la partie II.1.2.2.B Photoionisation. Comme on peut le voir dans la figure ci-dessus, au moment de la photoionisation les électrons sont extraits vers le haut de la chambre et les ions vers le bas. Etant plus rapides, les électrons seront détectés en premier ce qui déclenchera le start pour la mesure du temps de vol de l'ion créé par le même événement lors d'expérience en mode coïncidence. Les ions seront séparés grâce à un spectromètre de masse à temps de vol de type Wiley McLaren. La vitesse des ions dans le spectromètre va dépendre de leur rapport masse sur charge ce qui permet leur séparation.

Contrairement à CERISES, l'expérience SAPHIRS ne permet pas d'étudier la réactivité entre un ion et une molécule. Cependant, elle permet d'obtenir des informations sur la distribution en énergie des ions créés. Le spectromètre DELICIOUS III permet une analyse en position des particules qui impactent le détecteur, électrons ou ions. La position de l'impact va dépendre de l'énergie cinétique initiale de la particule. Les particules de basses énergies vont se concentrer au centre et plus l'énergie cinétique de

la particule augmente, plus elle sera éloignée du centre. On a accès ainsi à une mesure de la distribution d'énergie cinétique des électrons et des ions au moment de leur création.

II.2.2 Mesure de la distribution en énergie interne de CH_3^+

Nous avons utilisé l'expérience SAPHIRS pour mesurer la distribution en énergie interne des cations CH_3^+ formés dans CERISES. De ce fait, nous avons utilisé la même méthode de création des radicaux pour être en mesure d'appliquer les résultats obtenus sur SAPHIRS aux ions créés dans CERISES. On forme un jet d'argon et de nitrométhane, puis la pyrolyse permet la formation des radicaux CH_3 . Ces radicaux CH_3 sont photoionisés par les photons VUV de la ligne DESIRS. On détecte tous les électrons formés en coïncidence avec les ions. On ne se limite pas seulement aux électrons de seuil, on parle donc de PEPICO. La mesure de l'énergie cinétique des électrons permet de déterminer l'énergie interne de l'ion en coïncidence. On a donc pu accéder à la distribution en énergie interne des ions CH_3^+ pour toute énergie de photon donnée entre 10 et 13 eV.

II.2.3 TPES et SPES

Le montage SAPHIRS permet l'étude de la spectroscopie des radicaux CH_3^+ . Deux méthodes sont à notre disposition : la méthode TPES (Threshold PhotoElectron Spectroscopy) [6, 12] et la méthode SPES (Slow PhotoElectron Spectroscopy) [13, 14].

Dans la méthode TPES, on collecte les électrons de seuil provenant de l'ionisation du radical (CH_3 par exemple) à une énergie de photon donnée. On peut collecter les ions en coïncidences avec ces électrons afin de réaliser des expériences TPEPICO présentées précédemment.

Dans la méthode SPES, on collecte des électrons de seuil et des électrons énergétiques correspondant à une certaine énergie interne de l'ion étudié. Prenons l'exemple de l'ion CH_3^+ . Le potentiel d'ionisation du radical CH_3 est de 9.84 eV [15]. Si on se place à 9.84 eV d'énergie de photon, on peut détecter des électrons de seuil correspondant à l'ion CH_3^+ formé à l'état fondamental. A $9.84 + \Delta x$ eV d'énergie de photon (avec Δx faible jusqu'à 50 meV typiquement), les électrons possédant Δx eV d'énergie cinétique seront associés à des ions CH_3^+ à l'état fondamental (par la relation $h\nu - \text{IP}(\text{M}) = E_{\text{int}}(\text{M}^+) + E_{\text{cin}}(e^-)$). La méthode consiste donc à sommer sur plusieurs mesures enregistrées à différentes énergies de photon tous ces événements associés à un seul état électronique ou vibrationnel de l'ion, puis on fait de même pour tous les états de l'ion dans la gamme d'énergie d'intérêt. Cela permet de mettre en évidence certains états de l'ion difficiles à voir en mode TPES sans perdre beaucoup en résolution.

II.2.4 Réacteur chimique et formation de radicaux

Une méthode alternative au duo jet moléculaire et pyrolyse a été développée et adaptée au rayonnement synchrotron par J-C. Loison par exemple pour la formation des radicaux tels que OH, NH, NH_2 [16-18]. Dans notre cas, les radicaux sont formés dans un réacteur de type tube à écoulement (flow tube reactor) par abstraction successive des atomes d'hydrogène du méthane (2.0×10^{14} molécules/ cm^3 diluées dans de l'hélium pour une pression totale de l'ordre de 1 mbar) par des atomes de fluor (1.0×10^{14} atomes/ cm^3). Ces atomes de fluor sont produits par une décharge microonde dans F_2 (voir Figure II-26).

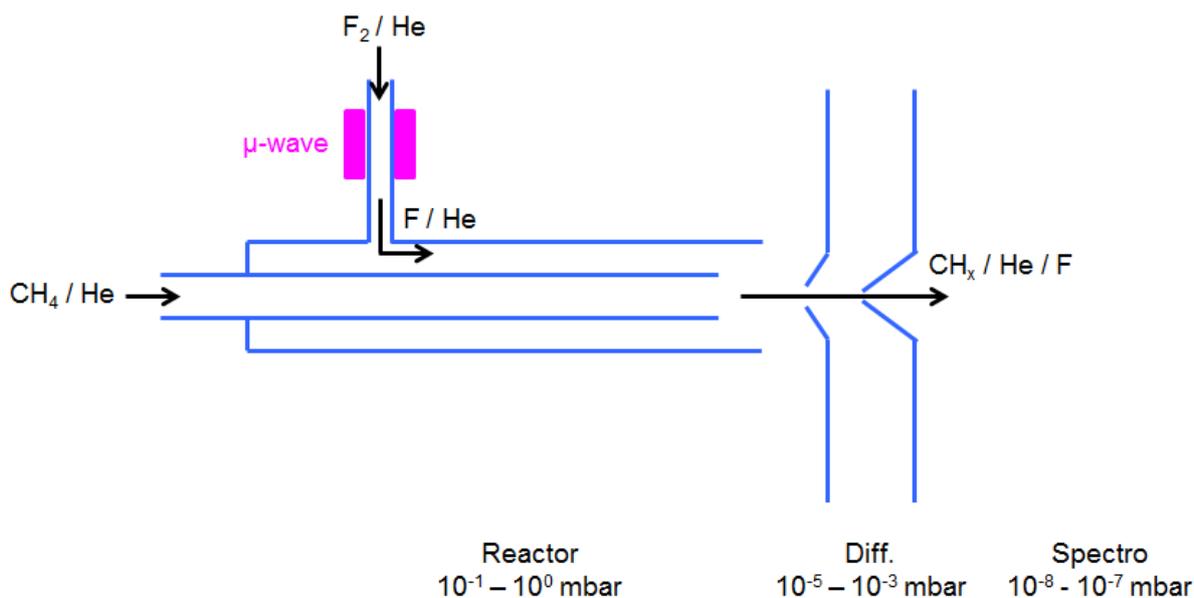


Figure II-25: Schéma du réacteur de type tube à écoulement

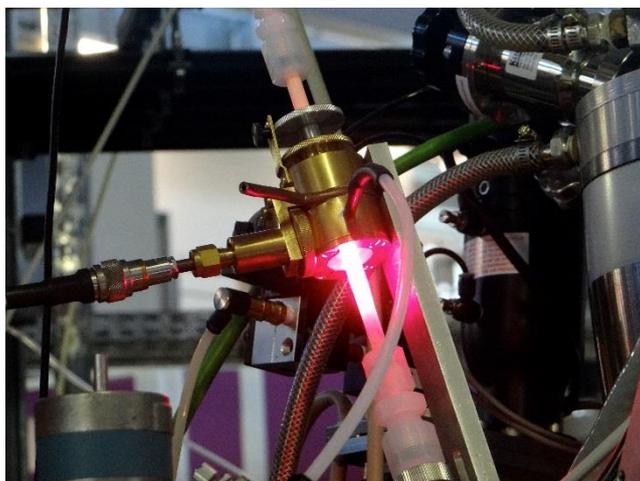
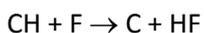
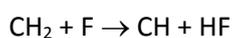
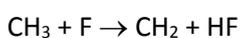
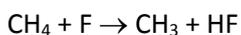


Figure II-26: Photo de la décharge microonde sur F_2

Les radicaux sont formés par les réactions successives suivantes :



Les radicaux sont photoionisés par les photons VUV de la ligne DESIRS. Le spectre de masse obtenu grâce au réacteur est présenté en Figure II-27 pour des énergies de photon de 9.8 à 12 eV. L'ion majoritairement formé est l'ion CH_3^+ ($m/z = 15$) mais on constate que les ions CH_2^+ ($m/z = 14$), CH^+ ($m/z = 13$) et C^+ ($m/z = 12$) sont également formés. L'utilisation du réacteur chimique permet donc de former des radicaux difficiles à obtenir et permet donc d'étudier la spectroscopie et la réactivité des ions issus de ces radicaux. L'étude de la photoionisation des radicaux CH [19] et C_2H [20] formés grâce au réacteur a d'ailleurs fait l'objet de deux articles scientifiques.

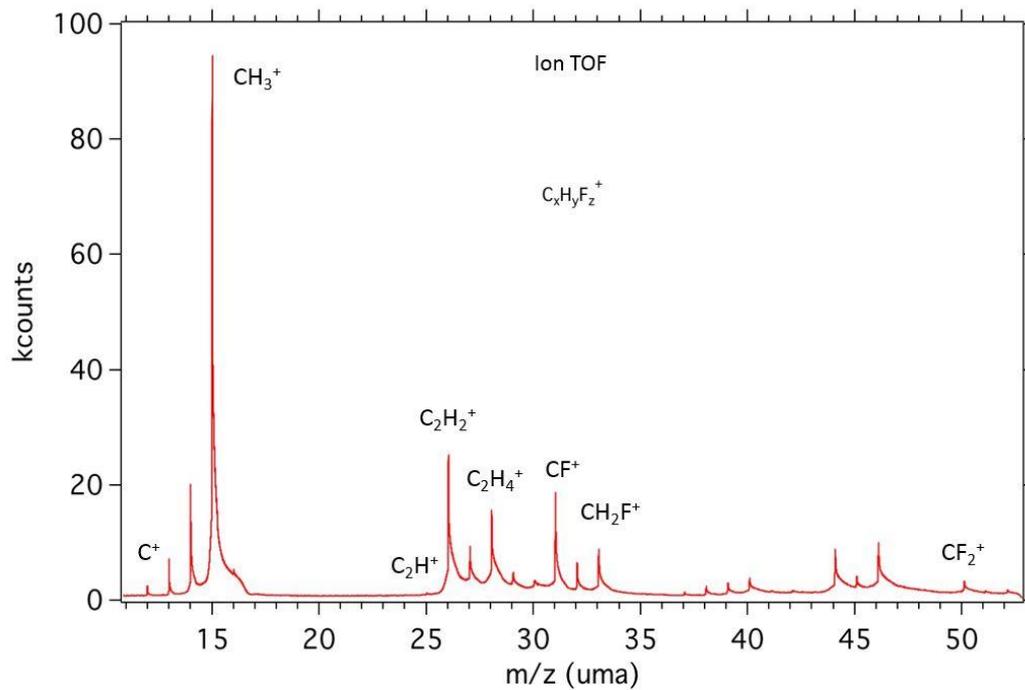


Figure II-27: Spectre de masse de la réaction $\text{CH}_4 + \text{F}$ dans le réacteur chimique pour l'intégralité des énergies de photon variant de 9.8 à 12 eV.

L'objectif de ces expériences est d'étudier les états électroniques excités des ions CH_3^+ obtenus et de comparer deux méthodes de formation des radicaux : la pyrolyse et le réacteur.

II.3 Bibliographie de la partie méthodes expérimentales

1. Alcaraz, C., et al., *¹⁵N⁺ + CD₄ and O⁺ + ¹³CO₂ State-Selected Ion-Molecule Reactions Relevant to the Chemistry of Planetary Ionospheres*. The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(45): p. 9998-10009.
2. Cunha de Miranda, B., et al., *Reactions of State-Selected Atomic Oxygen Ions O⁺(⁴S, ²D, ²P) with Methane*. The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(23): p. 6082-6098.
3. Teloy, E. and Gerlich, D., *INTEGRAL CROSS-SECTIONS FOR ION-MOLECULE REACTIONS .1. GUIDED BEAM TECHNIQUE*. Chemical Physics, 1974. **4**(3): p. 417-427.
4. Kohn, D.W., Clauberg, H., and Chen, P., *FLASH PYROLYSIS NOZZLE FOR GENERATION OF RADICALS IN A SUPERSONIC JET EXPANSION*. Review of Scientific Instruments, 1992. **63**(8): p. 4003-4005.
5. Cunha de Miranda, B.K., *Etudes de la photoionisation de radicaux et de réactions ion-molécule d'intérêt planétaire avec du rayonnement VUV synchrotron et laser*. 2011.
6. Baer, T. and Tuckett, R.P., *Advances in threshold photoelectron spectroscopy (TPES) and threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO)*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(15): p. 9698-9723.
7. Metayer-Zeitoun, C., *Etude de la réaction C₂H₂⁺+CH₄ en phase gazeuse, avec des ions reactants selectionnes en energie interne*. 1992.
8. Metayer-Zeitoun, C., et al., *State-Selected C₂H₂⁺ Reactions with Methane at High Internal Energies. H⁺ and H Transfer Reactions, Two New Channels in the C₂H₂⁺ A State Region*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(42): p. 15523-15531.
9. Zhu, L.C. and Johnson, P., *MASS ANALYZED THRESHOLD IONIZATION SPECTROSCOPY*. Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(8): p. 5769-5771.
10. Mackenzie, S.R. and Softley, T.P., *New experimental method for studying rotationally state-selected ion-molecule reactions*. The Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(12): p. 10609-10617.
11. Garcia, G.A., et al., *DELICIOUS III: A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies*. Review of Scientific Instruments, 2013. **84**(5): p. 053112.
12. Villarejo, D., Herm, R.R., and Inghram, M.G., *MEASUREMENT OF THRESHOLD ELECTRONS IN PHOTOIONIZATION OF Ar Kr AND Xe*. Journal of Chemical Physics, 1967. **46**(12): p. 4995-+.
13. Pouilly, J.C., et al., *Photoionization of 2-pyridone and 2-hydroxypyridine*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(14): p. 3566-3572.
14. Briant, M., et al., *Ar-2 Photoelectron Spectroscopy Mediated by Autoionizing States*. Physical Review Letters, 2012. **109**(19): p. 5.
15. Berkowitz, J., Ellison, G.B., and Gutman, D., *3 METHODS TO MEASURE RH BOND-ENERGIES*. Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(11): p. 2744-2765.
16. Garcia, G.A., et al., *Threshold photoelectron spectroscopy of the imidogen radical*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2015. **203**: p. 25-30.
17. Garcia, G.A., et al., *Synchrotron-based double imaging photoelectron/photoion coincidence spectroscopy of radicals produced in a flow tube: OH and OD*. Journal of Chemical Physics, 2015. **142**(16): p. 8.
18. Holzmeier, F., et al., *Assignment of high-lying bending mode levels in the threshold photoelectron spectrum of NH₂: a comparison between pyrolysis and fluorine-atom abstraction radical sources*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(29): p. 19507-19514.
19. Gans, B., et al., *Synchrotron-based valence shell photoionization of CH radical*. The Journal of Chemical Physics, 2016. **144**(20): p. 204307.
20. Gans, B., et al., *Communication: On the first ionization threshold of the C₂H radical*. Journal of Chemical Physics, 2017. **146**(1): p. 6.

III Résultats

Je présenterai dans un premier temps les résultats des expériences réalisées avec le montage SAPHIRS de la ligne DESIRS qui nous ont permis de mesurer la distribution d'énergie interne des ions CH_3^+ formés par la photoionisation des radicaux CH_3^\bullet . Nous verrons ensuite les résultats obtenus sur le montage CERISES sur la réactivité des systèmes CH_3^+ + hydrocarbures étudiés. Enfin, je décrirai la caractérisation du nouveau spectromètre TPEPICO adapté à la configuration Jet de CERISES.

III.1 SAPHIRS : Distribution d'énergie interne et états électronique excités

III.1.1 Distribution en énergie interne des ions CH_3^+

Le montage SAPHIRS nous a permis de mesurer la distribution d'énergie interne des ions CH_3^+ créés par la photoionisation des radicaux CH_3^\bullet . Les radicaux CH_3^\bullet sont formés par la pyrolyse du CH_3NO_2 comme dans le montage CERISES. Nous avons enregistré les spectres de tous les photoélectrons en coïncidence avec les ions CH_3^+ (méthode PEPICO) à plusieurs énergies de photons entre 10 et 13 eV. Nous n'avons pas pu réaliser cette expérience dans la gamme d'énergie de photon allant de 13 à 15 eV par manque de temps.

Ceci nous a permis d'obtenir la distribution en énergie interne des ions CH_3^+ formés aux énergies de photons étudiées entre 10 et 13 eV présentée en Figure III-1. Sur cette figure l'échelle des abscisses représente l'énergie de photon étudiée à laquelle on retranche l'énergie cinétique des électrons mesurée et le potentiel d'ionisation de CH_3^\bullet . On rappelle l'équation 1 vue dans la partie expérimentale

$$h\nu - \text{IP}(\text{M}) = E_{\text{int}}(\text{M}^+) + E_{\text{cin}}(\text{e}^-)$$

$$\text{Donc } E_{\text{int}}(\text{M}^+) = h\nu - \text{IP}(\text{M}) - E_{\text{cin}}(\text{e}^-)$$

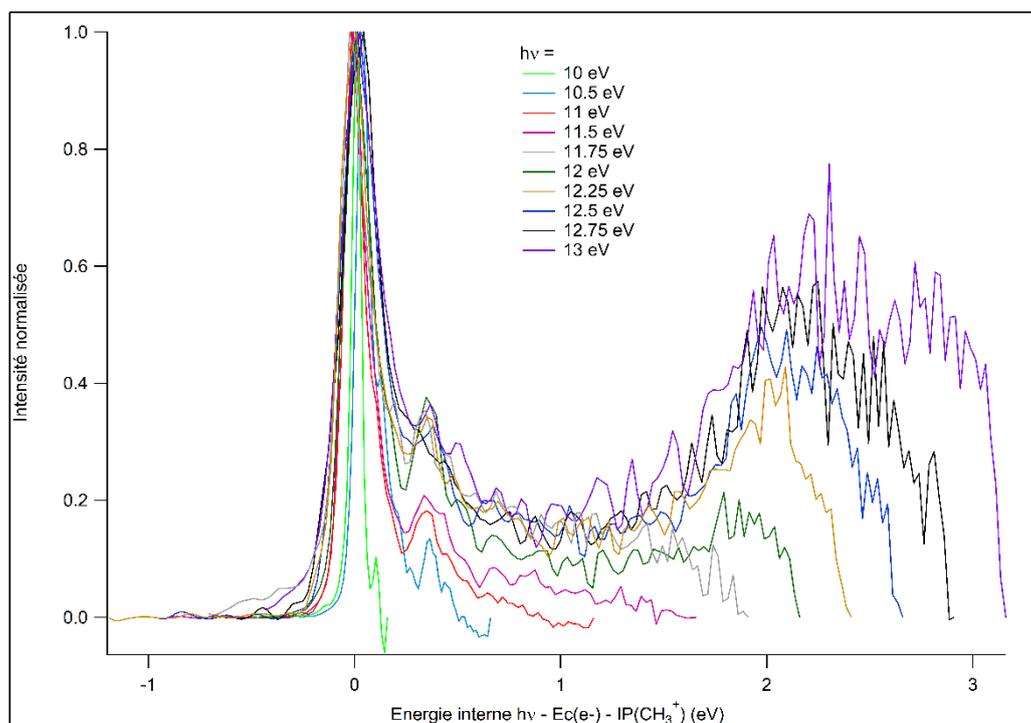


Figure III-1: Distribution en énergie interne des ions CH_3^+ formés aux différentes énergies de photons entre 10 et 13 eV.

On constate qu'à toutes les énergies de photons étudiées, le CH_3^+ à l'état fondamental est toujours formé. Quand on augmente l'énergie de photons, on forme de plus en plus d'ions CH_3^+ excités et ces

ions sont de plus en plus énergétiques. On constate que plus l'énergie de photons augmente plus la largeur en énergie de la population excitée augmente. A 12.25 eV, la population excitée supérieure à 0.2 d'intensité s'étend de 1.7 à 2.2 eV d'excitation. A 13 eV, cette même population s'étend de 1.6 à 3 eV. La Figure III-2 représente le pourcentage de CH_3^+ à l'état fondamental aux différentes énergies de photon étudiées (on a intégré l'aire du pic des CH_3^+ à l'état fondamental que l'on a divisé par l'intégrale de l'aire totale du spectre). On constate donc que plus l'énergie de photon augmente, plus la population de CH_3^+ à l'état fondamental diminue.

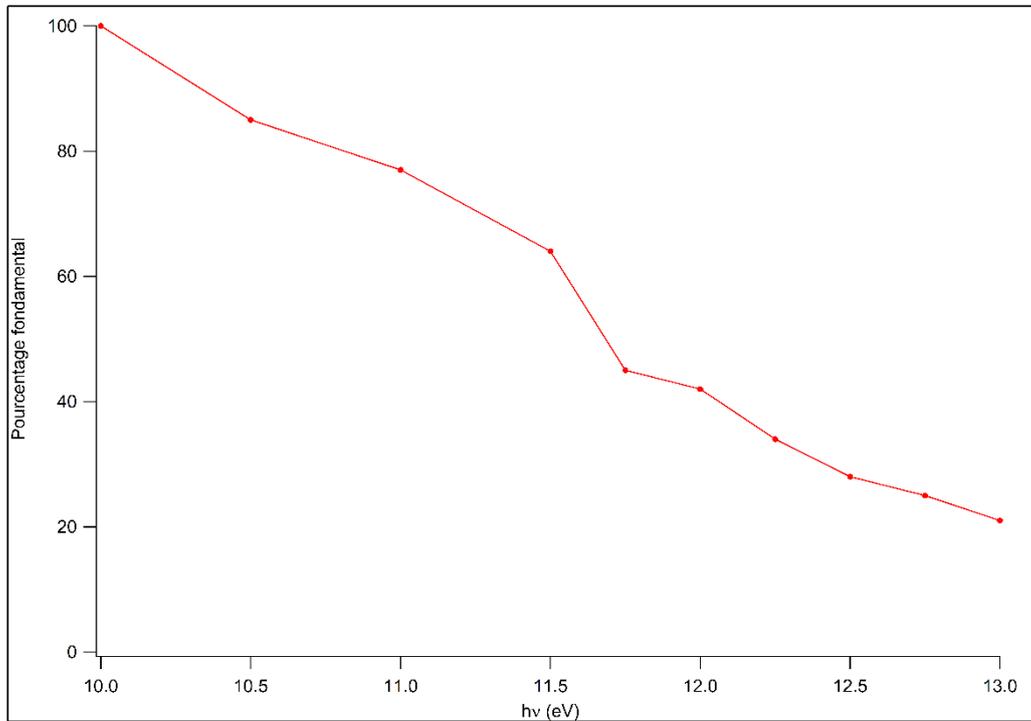


Figure III-2: Pourcentage de CH_3^+ à l'état fondamental en fonction de l'énergie de photon

La Figure III-3 présente l'énergie interne moyenne des ions CH_3^+ formés (échelle de droite) en fonction de l'énergie de photon. L'échelle de gauche permet de suivre l'évolution de l'énergie d'ionisation moyenne c'est-à-dire $h\nu - E_{\text{cin}}(e^-)$. L'énergie interne moyenne reste donc faible, environ 0.1 eV jusqu'à 11 eV d'énergie de photons puis augmente quasi linéairement ensuite. Il ne faut cependant pas oublier que cette courbe représente l'énergie moyenne des ions. Il y a toujours des ions CH_3^+ à l'état fondamental et les ions peuvent être formés avec des énergies internes supérieures à celles indiquées sur le graphe.

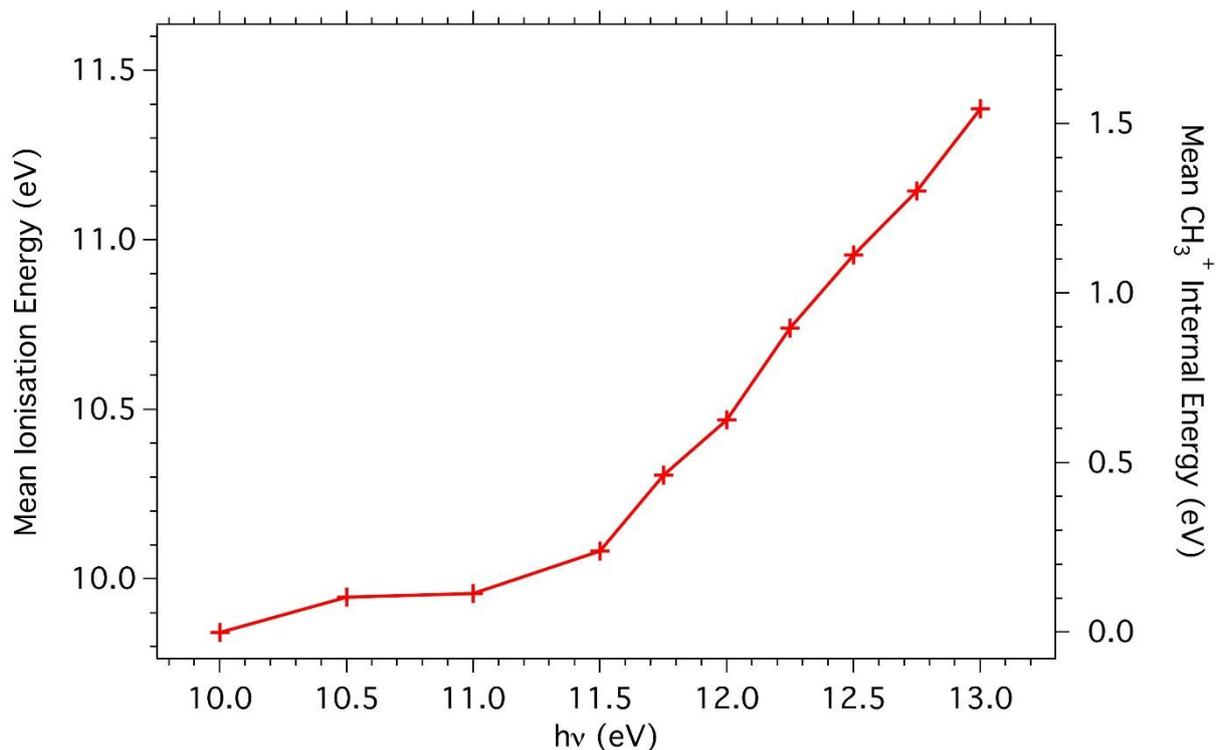


Figure III-3: Evolution de l'énergie moyenne des ions CH_3^+ en fonction de l'énergie de photon

III.1.2 Spectroscopie des états électroniques excités de CH_3^+

Pour sonder la zone des états électroniques excités au-delà de 13 eV, nous avons enregistré le TPES (Threshold PhotoElectron Spectroscopy) de CH_3 produit par deux techniques complémentaires : la pyrolyse et l'abstraction par le fluor décrites dans la partie expérimentale. Nous avons également enregistré le SPES (Slow PhotoElectron Spectroscopy) de CH_3 , CH_4 et CH_3NO_2 . On peut également réaliser des expériences SPEPICO où les ions sont collectés en coïncidence avec les électrons lents.

Dans un premier temps, on a comparé le TPES obtenu avec le réacteur avec celui obtenu en 2010 avec la pyrolyse [1] dans la zone 9.5 – 10.4 eV (excitation vibrationnelle) pour évaluer les qualités des deux sources. Les deux spectres sont présentés en Figure III-4.

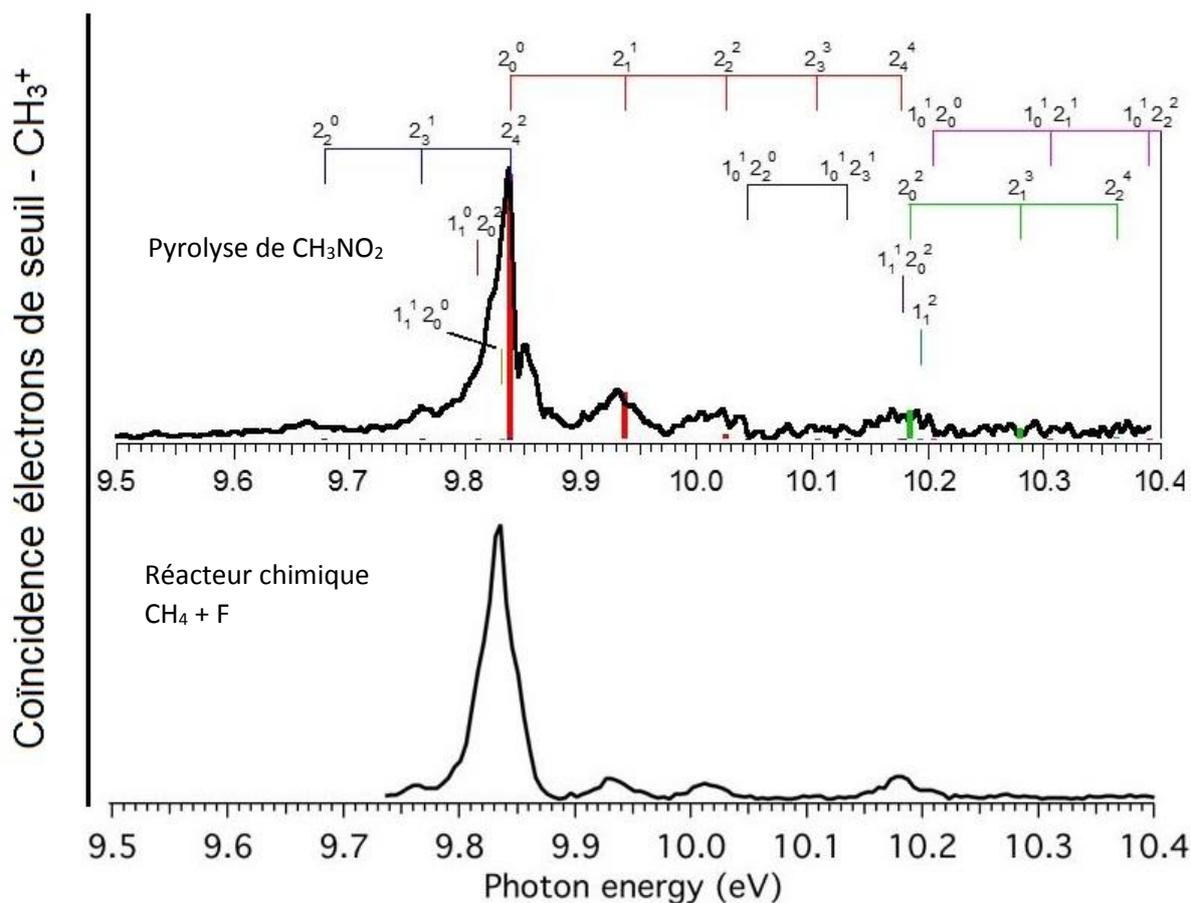


Figure III-4: TPES de CH_3 en haut les radicaux CH_3^\bullet proviennent de la pyrolyse, en bas ils proviennent du réacteur.

On s'aperçoit que le TPES du réacteur est moins bruité que celui de la pyrolyse. En revanche, le TPES de la pyrolyse possède une meilleure résolution. On parvient en effet à distinguer la structure rotationnelle de CH_3 (petit pic à 9.85 eV). On retrouve les mêmes structures dans les deux TPES notamment le pic centré sur le potentiel d'ionisation du radical CH_3^\bullet à 9.84 eV correspondant à la transition 2_0^0 et les transitions 2_3^1 , 2_1^1 , 2_2^2 et 2_0^2 sont également visibles.

Les bâtons colorés sur le spectre du haut représentent les différentes transitions observables. Leurs énergies ont été calculées à partir des fréquences expérimentales de la littérature pour le radical CH_3 et des fréquences calculées dans la ref [1] pour le cation CH_3^+ . La hauteur des bâtons est proportionnelle au facteur Franck-Condon (FCF) par la relation $\text{FCF} \times \exp(-E_{\text{init}}/kT_{\text{vib}})$. Cette expression pondère le FCF entre l'état initial (n_1, n_2) du neutre CH_3 et l'état final (n_1^+, n_2^+) du cation CH_3^+ , par un facteur de Boltzmann représentant la population vibrationnelle thermique initiale de (n_1, n_2) à une température T_{vib} . Dans ce modèle, on suppose que la photoionisation directe domine l'autoionisation même si on sait que cette dernière joue un rôle important dans la spectroscopie d'électron de seuil. Ce modèle permet simplement d'obtenir un point de départ quant à l'intensité des transitions et d'estimer l'effet de l'autoionisation. La température des ions CH_3^+ formés par pyrolyse a été estimée à environ 550 K en comparant les intensités du pic principal à 9.84 eV et du pic suivant à 9.93 eV qui correspondent aux transitions 2_0^0 et 2_1^1 . La température des ions CH_3^+ formés dans le réacteur a été estimée de la même façon à 365 K. C'est pour cela que le rapport de l'intensité des pics $2_1^1/2_0^0$ et $2_2^2/2_0^0$ est plus important dans le TPES de la pyrolyse que dans celui du réacteur. La pyrolyse étant plus chaude, les états vibrationnellement excités sont plus peuplés dans la pyrolyse que dans le réacteur.

La Figure III-5 présente les spectres TPES et SPES de CH_3 produit dans le réacteur entre 9.7 et 12 eV. Les deux spectres ont été corrigés par le flux de photon. On retrouve les structures observées dans la Figure III-4 entre 9.7 et 10.3 eV. On constate que de nombreuses structures sont présentes entre 10.3 et 12 eV même si le signal est bien plus faible que celui des premières structures. On observe clairement une diminution de l'intensité jusqu'à environ 11 eV puis une croissance jusqu'à 12 eV. Ces spectres confirment la présence de structures entre 9.7 et 12 eV ce qui signifie que l'on pourra obtenir des électrons de seuil, même en faibles quantités, sur toute cette gamme d'énergie de photon. Des expériences TPEPICO sont donc réalisables dans cette gamme d'énergie.

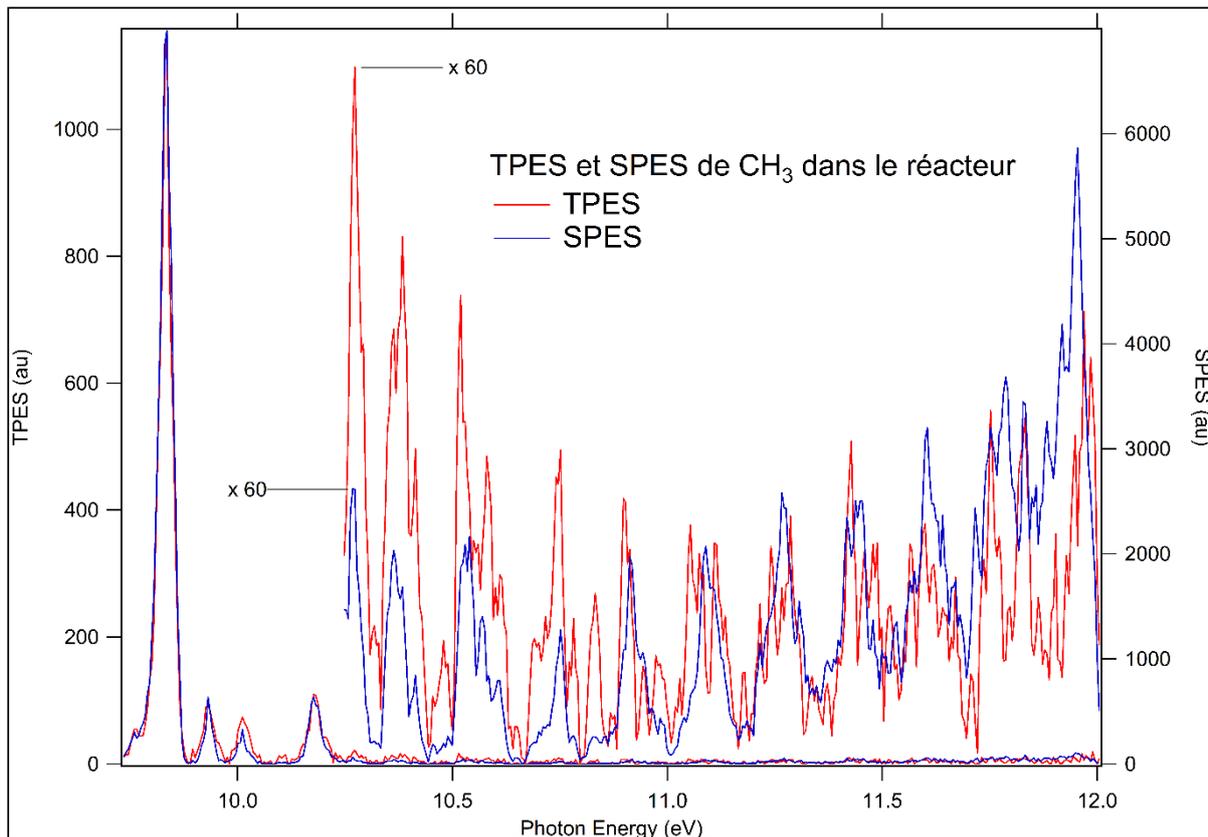


Figure III-5 : Spectres TPES et SPES de CH_3 produits dans le réacteur entre 9.7 et 12 eV d'énergie de photon.

Mis à part CH_3 , de nombreux autres radicaux sont formés dans le réacteur comme on peut le voir dans la Figure III-6. En plus des ions CH_3^+ , le réacteur permet de former des radicaux à l'origine des ions CH_2^+ , CH^+ , C^+ ... Pendant les spectres TPES et SPES de CH_3 , nous avons enregistré en même temps les spectres TPES des radicaux CH et C_2H ce qui a fait l'objet de deux articles ([2] et [3]).

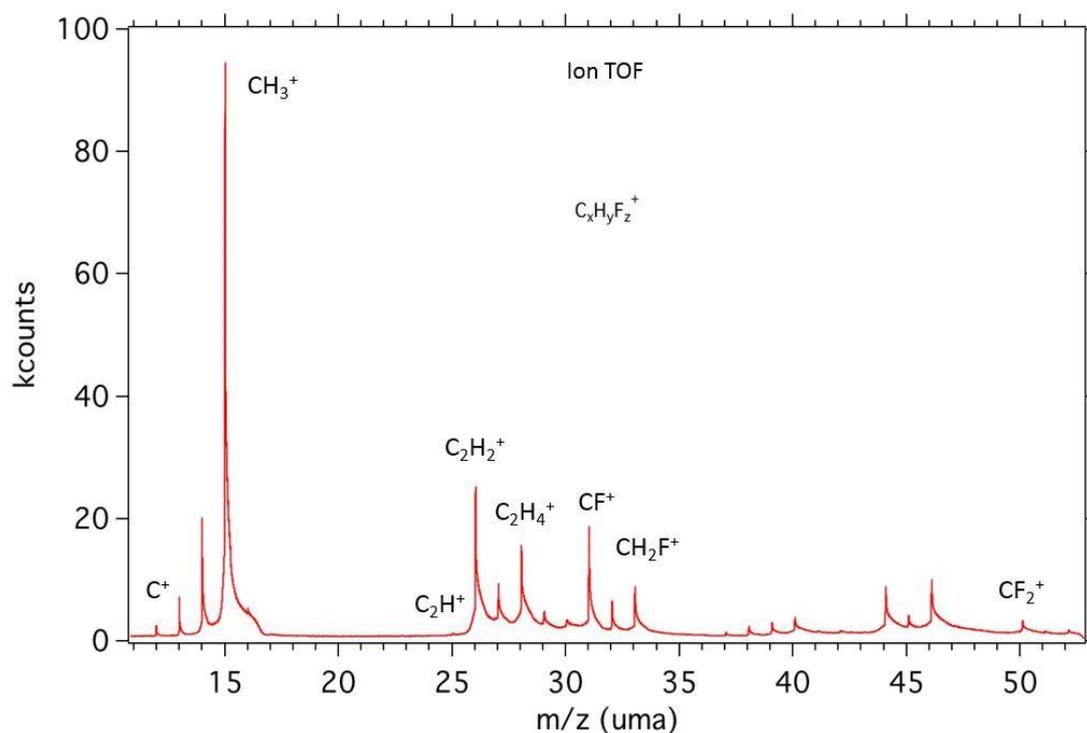


Figure III-6 : Spectre de masse obtenu à partir du réacteur entre 9.5 et 12 eV d'énergie de photon.

Les deux sources utilisées pour la production de radicaux, la pyrolyse et le réacteur chimique, permettent d'obtenir des radicaux CH_3 . Ces deux sources sont complémentaires : nous avons montré que la pyrolyse permet d'obtenir des spectres plus résolus en énergie mais bruités alors que le réacteur permet d'obtenir un bon rapport signal sur bruit au détriment de la résolution. La pyrolyse permet la formation de radicaux plus chauds, peuplant ainsi les niveaux vibrationnels excités alors que le réacteur forme des radicaux plus froids. La pyrolyse favorise la formation des radicaux CH_3 tandis que le réacteur permet de former des radicaux plus difficiles à obtenir comme CH ou C_2H en plus ou moins grande quantité par rapport aux radicaux CH_3 en fonction du flux de F utilisé.

Nous avons ensuite étudié les ions CH_3^+ en coïncidence avec des électrons de seuil pour des radicaux CH_3 formés grâce au réacteur dans la gamme d'énergie s'étendant entre 12.7 et 14.5 eV. Nous avons étudié cette gamme seulement car la ionisation dissociative de CH_4 en $\text{CH}_3^+ + \text{H}$ a lieu à 14.32 eV. Le spectre est présenté en Figure III-7. Les ions CH_3^+ sont représentés en rouge et les ions CH_4^+ en bleu. En dessous de 14.32 eV d'énergie de photon, les ions CH_4^+ sont formés majoritairement par la photoionisation des molécules CH_4 n'ayant pas réagi avec F dans le réacteur. Les ions CH_3^+ proviennent quant à eux de la photoionisation des radicaux CH_3^\bullet . A 14.32 eV, on constate la disparition des ions CH_4^+ et une forte augmentation des ions CH_3^+ . Ceci est dû à l'ionisation dissociative du CH_4 . Cela signifie qu'au-dessus de 14.32 eV d'énergie de photon, les ions CH_3^+ peuvent être formés de deux façons différentes mais surtout à deux énergies internes différentes. Les ions CH_3^+ formés par l'ionisation dissociative de CH_4 seront formés à l'état fondamental pour des photons proches du seuil, tandis que les ions CH_3^+ formés par l'ionisation des radicaux CH_3^\bullet seront associés à des ions énergétiques (car en coïncidence avec des électrons de seuil). Nous sommes confrontés à une population d'électrons de

seuil associée à deux populations d'ions CH_3^+ , une à l'état fondamental et l'autre dans un état excité, sans possibilité de différencier les deux populations. C'est pour cette raison que le réacteur chimique ne peut pas être utilisé pour étudier la réactivité des ions CH_3^+ au-dessus de 14.32 eV.

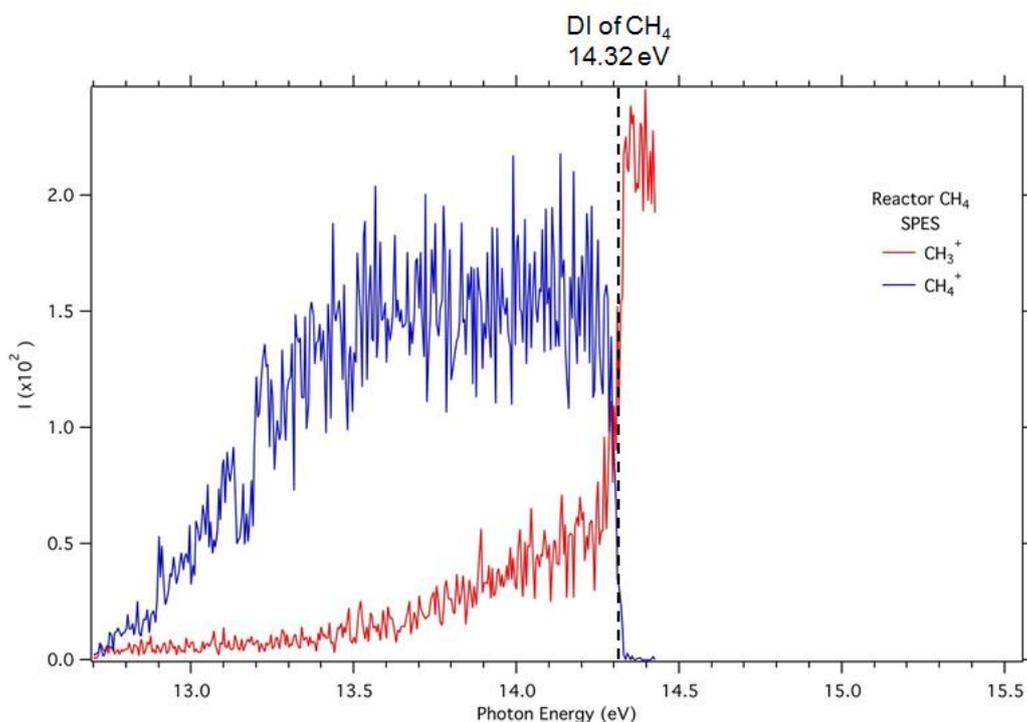


Figure III-7: SPES de CH_3^+ produit par le réacteur entre 12.7 et 14.5 eV.

Nous avons réalisé la même expérience sur les radicaux CH_3 formés par pyrolyse de CH_3NO_2 . Le spectre est présenté en Figure III-8. Les ions CH_3^+ sont représentés en rouge et les ions CH_3NO_2^+ en bleu. Comme vu dans le cas précédent, passé un certain seuil, l'ionisation dissociative du précurseur peut avoir lieu. Ici, au-dessus de 13.1 eV, la réaction $\text{CH}_3\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{NO}_2$ peut avoir lieu. On constate cependant que même sous le seuil de DI de CH_3NO_2 très peu d'ions CH_3NO_2^+ sont détectés. Cela signifie que le précurseur CH_3NO_2 n'est quasiment plus présent dans la zone d'ionisation, il a été presque complètement dissocié par pyrolyse, ou que la photoionisation de CH_3NO_2 est associée à peu d'électrons de seuil dans cette région. Tous les ions CH_3^+ observés sont donc formés par la photoionisation du radical CH_3^\bullet . Cela permet donc d'étudier une plus grande gamme d'énergie de photon que celle accessible pour le réacteur chimique.

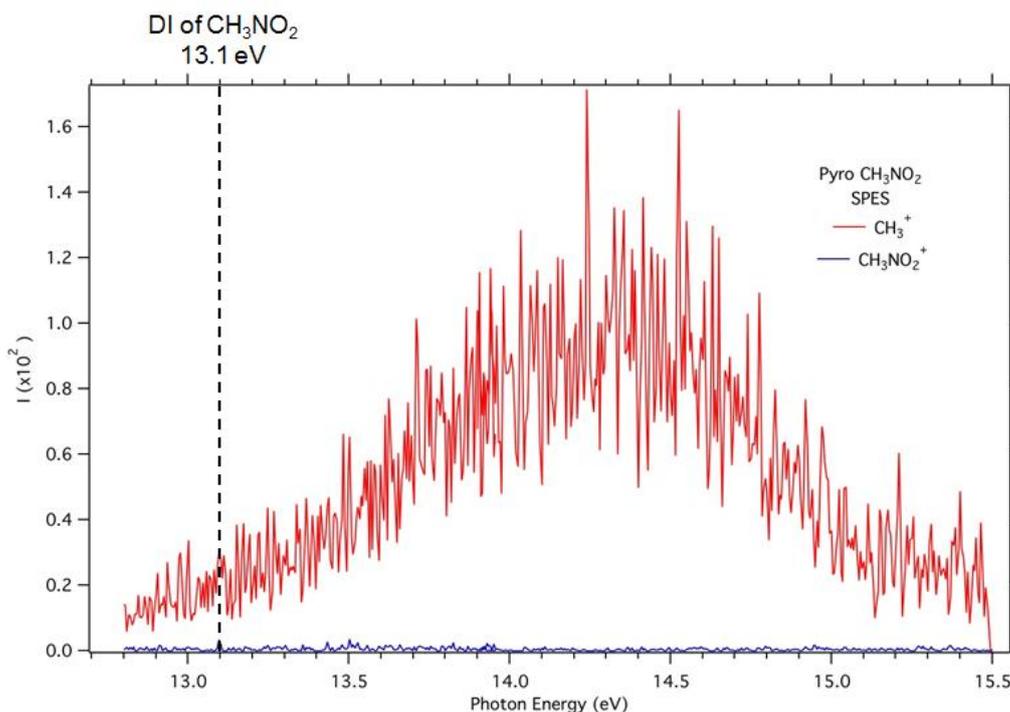


Figure III-8: SPES de CH_3^+ produit par la pyrolyse entre 12.7 et 15.5 eV

La Figure III-9 permet de comparer les deux spectres TPEPICO de CH_3^+ obtenus avec le réacteur (en rouge) et la pyrolyse (en noir). La comparaison entre les deux ne peut se faire que jusqu'à 14.32 eV le potentiel de ionisation dissociative de CH_4 pour les raisons expliquées précédemment. Les deux courbes sont très proches. Les niveaux d'énergie de l'ion CH_3^+ calculés par M. Delsaut[4], (méthode CASSCF/MRCI) sont représentés sur le spectre par des lignes pointillées verticales.

L'état électronique fondamental du radical CH_3 est $^2A''_2$ (dans le groupe de symétrie D_{3h}), celui du cation CH_3^+ est $^1A'_1$ (dans le groupe de symétrie D_{3h} également). L'excitation électronique $1e' \rightarrow 1a_2''$ mène à deux états doublement dégénérés, $^1E''$ et $^3E''$, qui sont les premiers états excités du cation CH_3^+ . Ces deux états dégénérés subissent donc un effet Jahn – Teller. Selon cette théorie, une molécule non-linéaire dans un état électronique dégénéré subit une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui entraîne une stabilisation en énergie. La levée de dégénérescence d'un état E'' entraîne la formation de deux états : A'' qui est un minimum global et A' (dans le groupe de symétrie C_s qui est celui de ces 3 minima globaux).

IP_{AD} représente les potentiels d'ionisation adiabatiques. Le potentiel d'ionisation adiabatique est la différence d'énergie entre l'énergie électronique d'une molécule et de son cation dans leur géométrie d'équilibre respective. Cela signifie donc que l'ionisation est accompagnée d'une relaxation de la géométrie. Si l'on ajoute la différence entre les énergies de point zéro des deux états, on obtient les potentiels d'ionisation adiabatiques vibrationnellement corrigés. Les potentiels d'ionisation adiabatiques font donc référence aux états électroniques excités A'' et A' obtenus après relaxation de la géométrie et effet Jahn – Teller.

IP_V représente les potentiels d'ionisation verticaux. Le potentiel d'ionisation vertical est la différence entre l'énergie électronique d'une molécule et de son cation dans la géométrie non relaxée de la molécule à laquelle on retranche l'énergie de point zéro de la molécule. L'ionisation verticale est une conséquence du principe de Franck – Condon selon lequel les noyaux ne se déplacent pas lors d'une transition électronique. Le potentiel d'ionisation verticale est caractérisé par la transition possédant le

plus grand recouvrement, ou facteur de Franck-Condon (FCF), entre les fonctions d'onde vibrationnelle du neutre et du cation dans leur état électronique donné. Le potentiel d'ionisation verticale représente donc l'énergie à laquelle la transition a la plus grande probabilité de se produire. Les potentiels d'ionisation verticaux font référence aux états électroniques excités E'' obtenus avant la relaxation de la géométrie (donc toujours dans le groupe D_{3h}).

On constate que le seuil d'ionisation est proche de l'énergie $IP_{AD} \ ^3A''$ et que le rendement maximum d'ions a lieu proche du potentiel d'ionisation $IP_V \ ^3E''$ à 14.22 eV. Les ions CH_3^+ sont donc principalement formés dans l'état triplet (le premier état excité de CH_3^+) et non dans l'état singulet plus haut en énergie.

Il est également possible de former les ions CH_3^+ dans leur état électronique excité dans CERISES par photoionisation des radicaux CH_3 issus de la pyrolyse de CH_3NO_2 . Nous montrerons également plus loin que ces états survivent et réagissent différemment des états vibrationnels excités en ouvrant de nouvelles voies de réaction comme la formation des produits CH_4^+ et CH_5^+ dans le système $CH_3^+ + CH_4$.

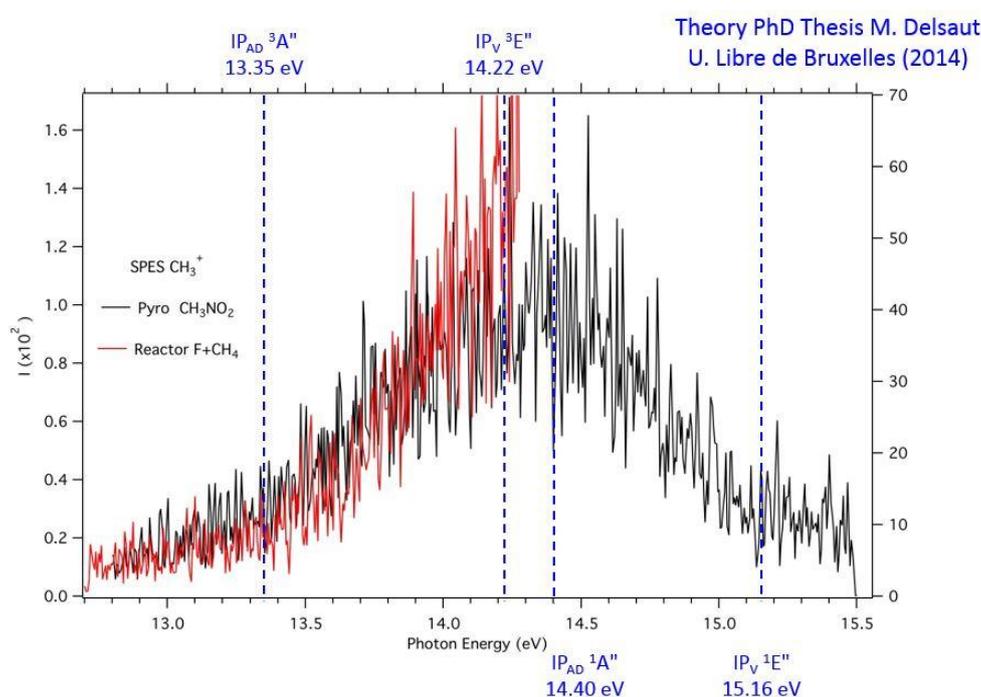


Figure III-9: Comparaison des SPES de CH_3^+ formés avec la pyrolyse et le réacteur chimique.

Nous possédons donc deux méthodes complémentaires pour former des radicaux CH_3 et les photoioniser pour préparer des cations sélectionnés:

- Le réacteur chimique : plus sensible et plus froid mais qui est limité à des photons de 14.3 eV d'énergie maximum
- La pyrolyse : les ions obtenus sont plus chauds mais elle permet d'aller au-delà de 14.3 eV d'énergie de photon jusqu'au seuil de $CH_2^+ + H$ proche de 15.5 eV.

Des états électroniques excités ont été observés par les deux méthodes. L'état observé est vraisemblablement l'état triplet. Des expériences TPEPICO sur CERISES sont donc envisageables pour étudier la réactivité des états électroniques excités.

III.2 CERISES : réactions de CH_3^+ avec des hydrocarbures

Dans cette partie, nous étudierons la réactivité des ions CH_3^+ avec des hydrocarbures saturés et insaturés. On observera l'évolution des sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision et de l'excitation de l'ion parent CH_3^+ . On fait varier ici cette distribution d'excitation (sans la sélectionner complètement avec la méthode de coïncidence) en changeant l'énergie de photon utilisée pour produire CH_3^+ à partir du radical CH_3 (photoionisation), ou bien en changeant le précurseur (CH_4 ou CH_3Cl) qui produit CH_3^+ par ionisation électronique (ionisation dissociative). Par souci de clarté, nous avons attribué une couleur à chaque mécanisme présumé (complexe et perte de H_2 , transfert de charge...). Cette couleur sera la même dans tous les systèmes étudiés. Les valeurs d'enthalpies de formation utilisées pour les diagrammes énergétiques sont présentées en annexe.

III.2.1 $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$

L'étude de la réactivité de CH_3^+ avec les hydrocarbures a débuté avec le plus petit de ceux-ci, le méthane. Comme on peut le voir dans la Figure III-10, plusieurs produits peuvent être formés lors de la réaction. Certains produits nécessitent la formation d'une nouvelle liaison C-C pour être formés. On peut supposer qu'un complexe C_2H_7^+ se forme puis se décompose en perdant une molécule de H_2 pour former C_2H_5^+ , deux molécules de H_2 pour former C_2H_3^+ ou une molécule de H_2 et un atome H pour former C_2H_4^+ . D'autres produits peuvent être formés par des mécanismes plus directs comme CH_4^+ qui peut être formé par transfert de charge et CH_5^+ par transfert de H^+ ou par des mécanismes plus complexes comme le transfert de charge dissociatif formant $\text{CH}_3^+ + \text{H} + \text{CH}_3$. Il est également possible que le système revienne à son état initial $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ après avoir effectué un ou plusieurs échanges de H. Les ions CH_3^+ ainsi produits ne peuvent pas être différenciés des ions CH_3^+ parents provenant de la source et traversant la cellule de collision sans réagir. On lèvera cette impossibilité avec des produits isotopiquement marqués (D) dans la partie III.2.2.

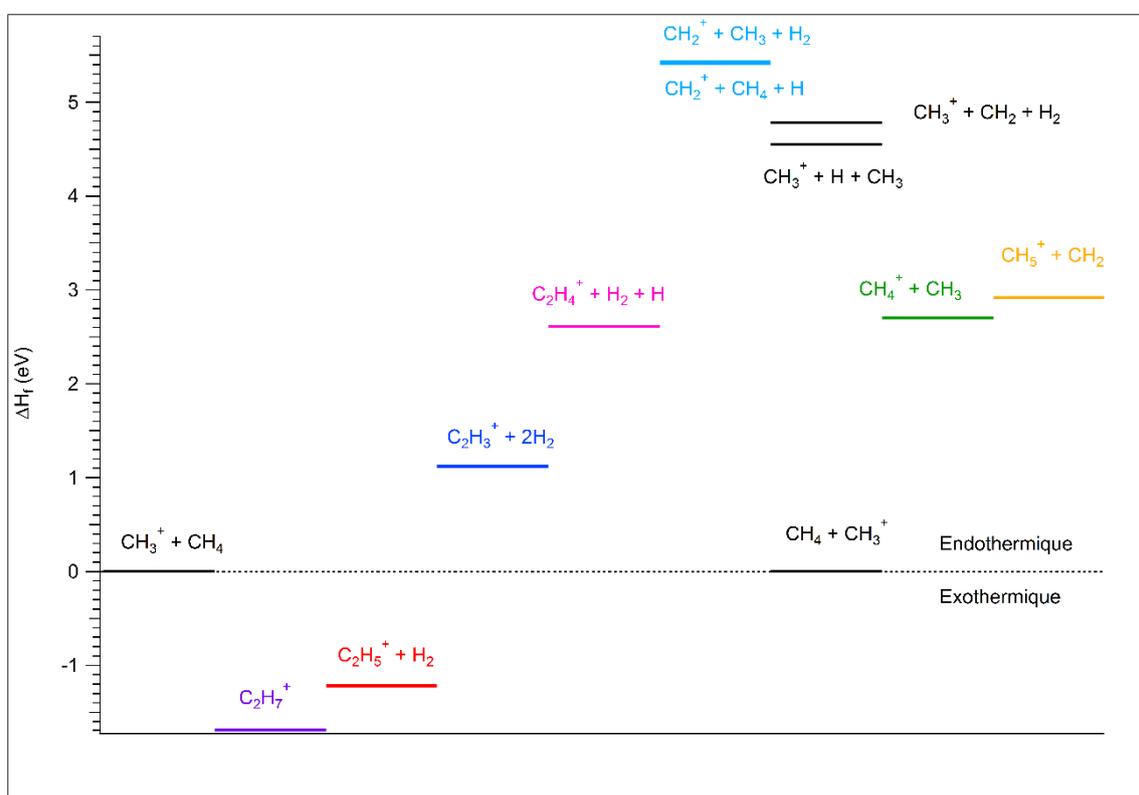


Figure III-10: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$

III.2.1.1 Réactivité de CH_3^+ dans son état fondamental en fonction de l'énergie de collision

Nous avons dans un premier temps étudié la réactivité de l'ion CH_3^+ à l'état fondamental. Pour cela, les ions CH_3^+ ont été formés par photoionisation du radical CH_3^\bullet à l'aide de photons d'énergie 10 eV au synchrotron SOLEIL, ce qui garantit que l'excitation des CH_3^+ produits est inférieure à 0.16 eV (états 2_3^1 , 2_0^0 et 2_1^1 de la Figure III-4). Nous avons observé la formation de deux produits : le produit C_2H_5^+ , dont la formation est exothermique, et le produit C_2H_3^+ , dont la formation est endothermique. Pour ces deux produits nous avons observé l'évolution de la section efficace absolue de formation en fonction de l'énergie de collision. Les sections efficaces sont présentées dans la Figure III-11.

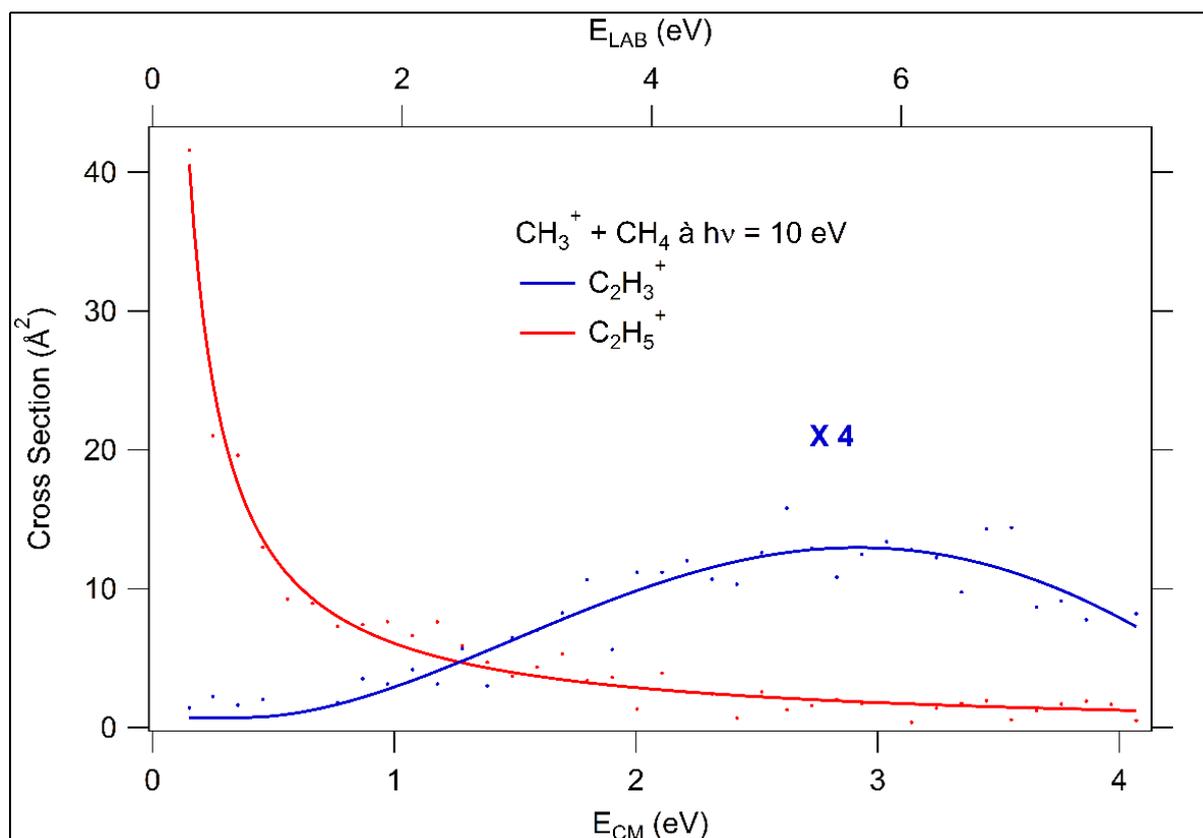


Figure III-11: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision à 10 eV d'énergie de photon.

Pour faciliter la lecture, la section efficace absolue de formation du produit C_2H_3^+ a été multipliée par un facteur 4.

L'évolution de la section efficace de formation du produit C_2H_5^+ avec l'énergie de collision est caractéristique d'un mécanisme de formation d'un complexe. Lors de la réaction entre l'ion CH_3^+ et la molécule cible CH_4 , un complexe C_2H_7^+ peut se former. Cette forme représente un puits de potentiel assez profond (171 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit 1.77 eV par rapport au système initial $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ d'après la littérature [5] et [6]) ce qui implique une certaine durée de vie du complexe. Le système possède une énergie initiale qui permet la décomposition du complexe par perte de H_2 pour former l'ion C_2H_5^+ . Cependant si l'ion CH_3^+ possède trop d'énergie cinétique, il va passer rapidement à côté du CH_4 et ne pourra pas être capturé par le méthane pour former le complexe, ce qui explique la faible valeur de la section efficace aux hautes énergies de collision. C'est la section efficace de capture de Langevin dont la dépendance avec l'énergie de collision varie avec $E_{\text{cm}}^{-1/2}$.

La voie de formation de l'ion $C_2H_3^+$ étant endothermique (environ 1.1 eV), celui-ci n'est pas formé aux faibles énergies de collision. Il faut que le système possède suffisamment d'énergie pour dépasser l'endothermicité de la réaction avant de voir apparaître le produit $C_2H_3^+$ autour de 1 eV.

L'évolution observée des sections efficaces est comparable à ce qui peut être observé dans la littérature pour la réactivité d'ions CH_3^+ à l'état fondamental. Par exemple, Clow et Futrell [7] ont mesuré les constantes de vitesse de formation de ces deux produits en fonction de l'énergie cinétique. Leurs résultats sont présentés dans la Figure III-12. Nos résultats sont en accord avec les leurs, l'apport d'énergie cinétique au système entraîne la diminution de la formation du produit $C_2H_5^+$ et favorise la formation du produit $C_2H_3^+$.

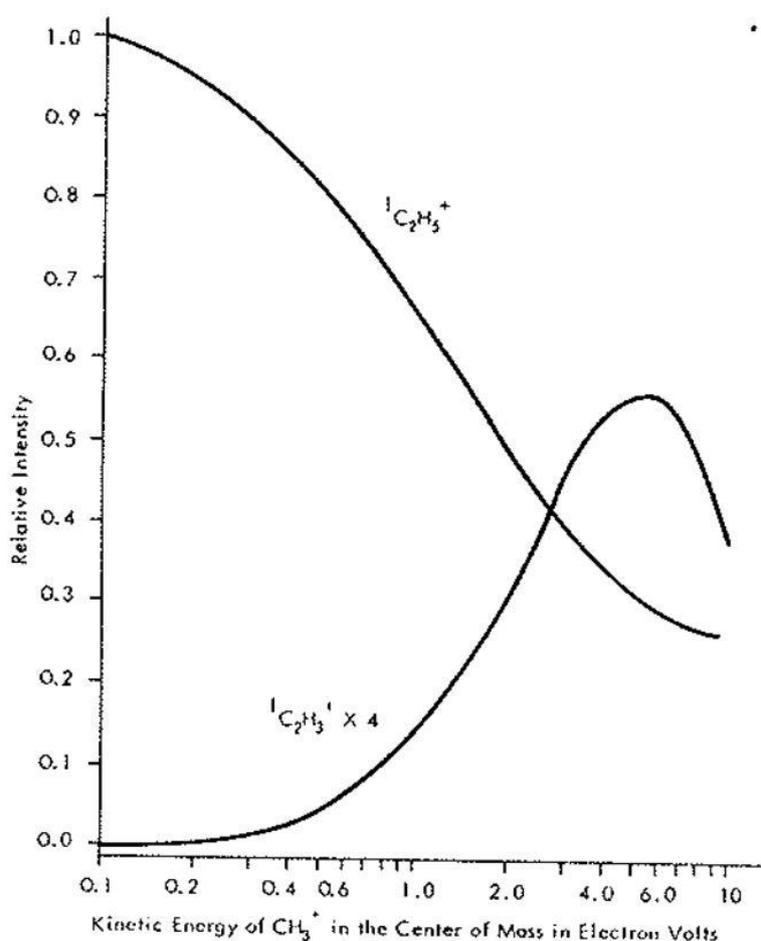


Figure III-12: Intensité relative des produits $C_2H_5^+$ et $C_2H_3^+$ en fonction de l'énergie cinétique. Graphe tiré de la référence [7].

Nous avons également obtenu des résultats comparables au laboratoire où les ions CH_3^+ sont formés par impact électronique d'électrons de 100 eV sur le méthane. Les résultats obtenus sont présentés en Figure III-13. Les sections efficaces des deux produits $C_2H_5^+$ et $C_2H_3^+$ sont très similaires à celles obtenues au synchrotron SOLEIL à partir de radicaux CH_3 et des photons d'énergie 10 eV. Il semblerait donc que l'utilisation du précurseur CH_4 au laboratoire pour la formation des ions par ionisation électronique permette d'obtenir des ions CH_3^+ principalement à l'état fondamental.

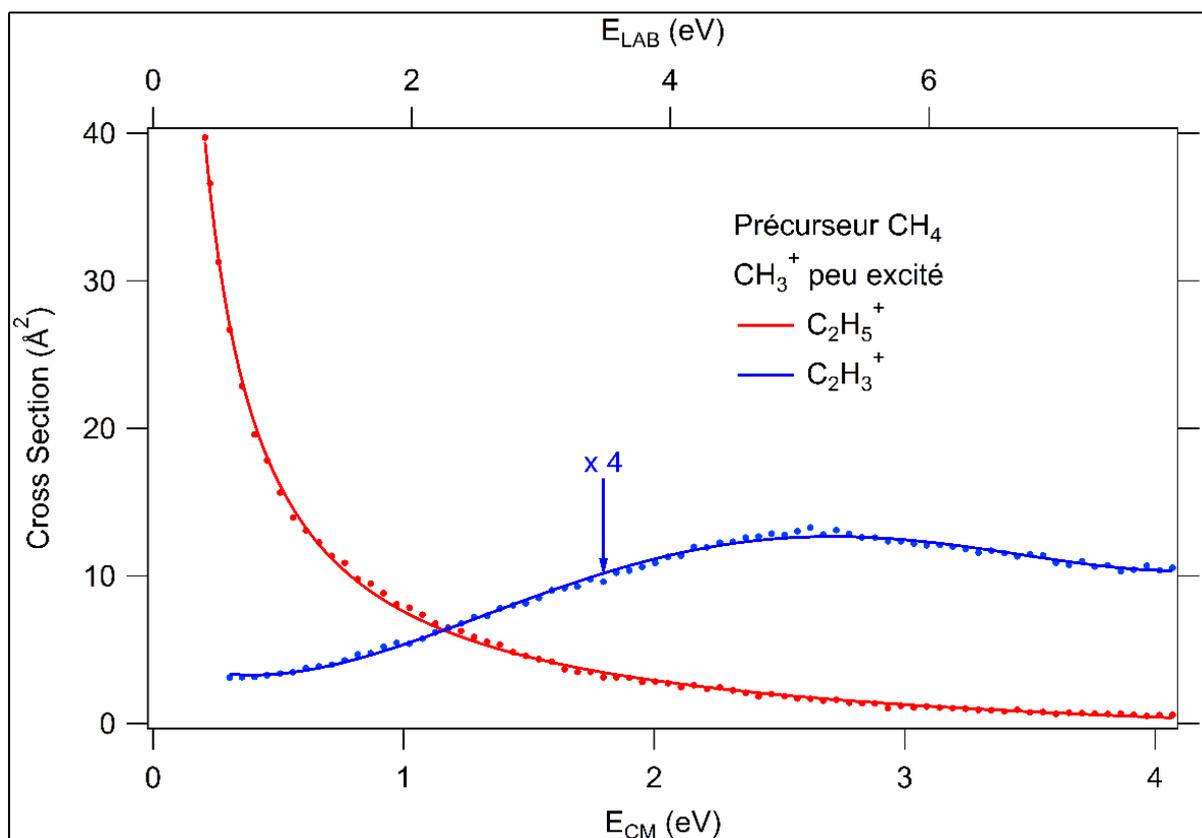


Figure III-13: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision obtenues au laboratoire. Les ions CH_3^+ sont formés par IE sur le méthane.

III.2.1.2 Réactivité de CH_3^+ vibrationnellement excité en fonction de l'énergie de collision

Nous avons ensuite étudié la réactivité des états vibrationnellement excités de l'ion CH_3^+ avec CH_4 . Pour cela nous avons mesuré les sections efficaces absolues de formation des produits pour des ions CH_3^+ formés par photoionisation par des photons de 12 eV d'énergie. Grâce aux expériences réalisées sur le montage SAPHIRS (voir III.1.1) nous connaissons la distribution en énergie interne des ions CH_3^+ à 12 eV. Deux populations de CH_3^+ sont présentes : une population à l'état fondamental (environ 40 %) et une dans des états vibrationnellement excités (environ 60 %). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III-14 en fonction de l'énergie de collision.

La section efficace de formation de C_2H_5^+ est similaire en forme et valeur à celle observée précédemment à 10 eV bien que légèrement plus faible en valeur absolue. L'utilisation d'une énergie de photon plus élevée, et donc d'une énergie interne moyenne de CH_3^+ plus importante, ne semble pas avoir d'effet sur l'évolution de la section efficace en fonction de l'énergie cinétique.

En revanche, l'évolution de la section efficace de formation de C_2H_3^+ est très différente de celle à 10 eV. Le produit C_2H_3^+ est formé à basse énergie de collision contrairement à ce qui avait été observé à 10 eV. La section efficace absolue de formation diminue avec l'énergie cinétique, de manière assez similaire à la section efficace de formation de C_2H_5^+ , jusqu'à environ 1 eV d'énergie de collision. Elle reste ensuite relativement stable. La formation de l'ion C_2H_3^+ est endothermique (voir Figure III-10). S'il est formé sans ajout d'énergie cinétique, cela signifie que l'énergie nécessaire à sa formation est apportée par le photon lors de la photoionisation du radical CH_3^\bullet . C'est donc l'énergie interne des ions CH_3^+ excités qui permet la formation de C_2H_3^+ aux basses énergies de collision. La seconde partie de la

courbe, aux énergies cinétiques supérieures à 1 eV, est semblable à l'évolution observée pour la réactivité du CH_3^+ à l'état fondamental, bien que légèrement plus intense. La deuxième partie de la courbe serait donc principalement due à la réactivité de la partie de la population des ions CH_3^+ dans l'état fondamental. Les valeurs plus intenses de section efficace dans cette zone seraient dues à la réactivité de la partie de la population d'ions excités.

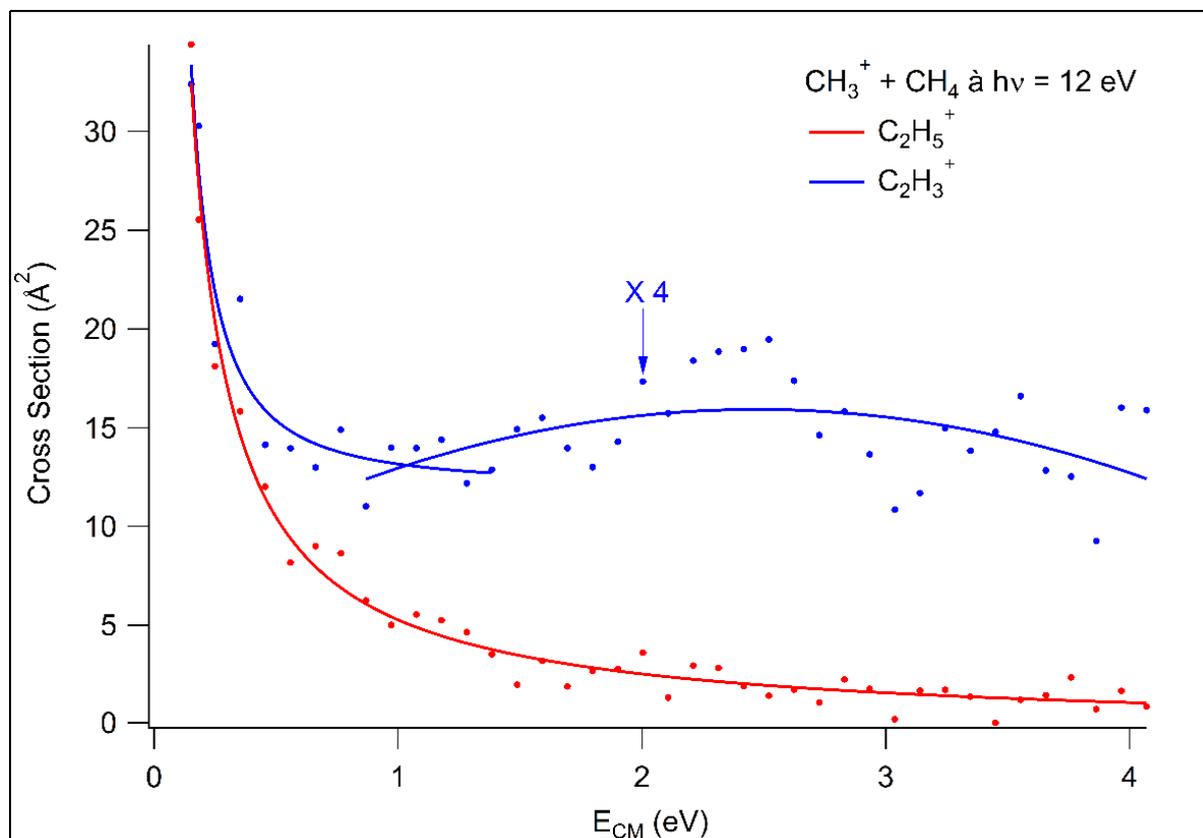


Figure III-14: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision à 12 eV d'énergie de photon.

Les résultats obtenus à SOLEIL à 12 eV d'énergie de photons peuvent être comparés là aussi à ceux que nous avons obtenus au laboratoire en utilisant le précurseur CH_3Cl pour former les ions CH_3^+ par IE avec des électrons de 100 eV. Les sections efficaces obtenues avec cette méthode sont présentées en Figure III-15 en fonction de l'énergie de collision. La Figure III-16 présente la comparaison de ces deux séries de mesures.

On constate que les allures des courbes sont semblables, bien que les valeurs soient différentes. La section efficace de formation de C_2H_5^+ est légèrement plus faible avec le précurseur CH_3Cl qu'à 12 eV d'énergie de photon. En revanche, la section efficace de formation du produit C_2H_3^+ est plus élevée lorsque CH_3^+ est produit par IE du CH_3Cl . Malgré ces différences, les allures des courbes sont assez proches. On pourrait donc émettre l'hypothèse que l'utilisation du précurseur CH_3Cl pour obtenir des ions CH_3^+ par IE permet d'obtenir deux populations d'ions CH_3^+ : une population d'ions à l'état fondamental et une population dans des états excités.

Le choix du précurseur utilisé pour l'obtention d'ions CH_3^+ par IE a donc une influence sur la distribution en énergie des ions obtenus. Le méthane CH_4 permet d'obtenir des ions CH_3^+ principalement dans l'état fondamental alors que le chlorométhane CH_3Cl permet d'obtenir un mélange d'ions à l'état fondamental et à l'état excité. Grâce à cette différence d'excitation de l'ion parent en fonction du précurseur utilisé, nous pouvons préparer les expériences réalisées au synchrotron SOLEIL. En utilisant

le précurseur CH_3Cl , nous pouvons avoir un aperçu de la réactivité des ions CH_3^+ excités. Cela nous permet d'explorer une grande gamme de m/z au laboratoire afin de déterminer quels produits sont formés par la réaction des CH_3^+ à l'état fondamental et des CH_3^+ possédant une certaine quantité d'énergie interne et cela en fonction de l'énergie de collision.

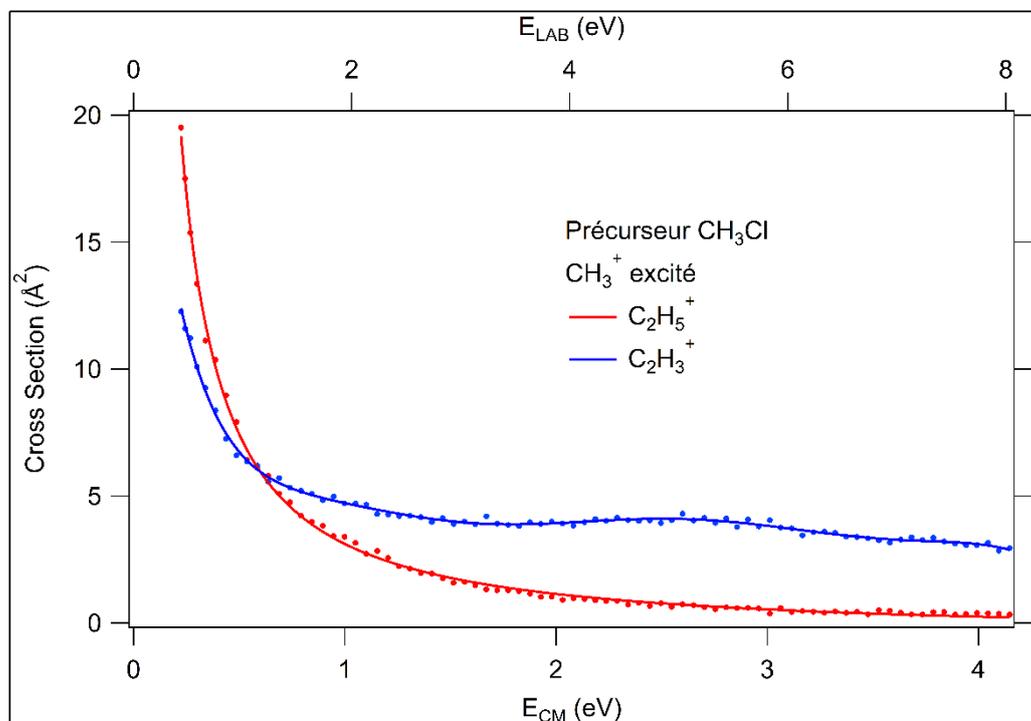


Figure III-15: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision obtenues au laboratoire. Les ions CH_3^+ sont formés par IE du chlorométhane.

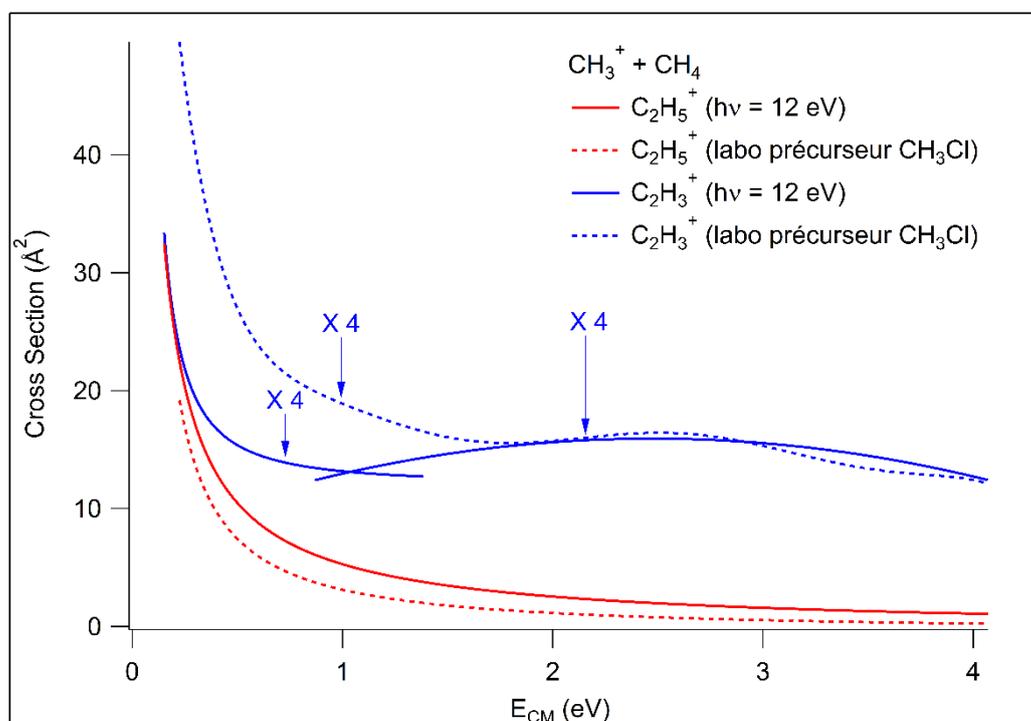


Figure III-16 : Comparaison des sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision entre les expériences réalisées à SOLEIL (photoionisation) et celles réalisées au laboratoire (IE).

Les produits nécessitant plus d'énergie pour être formés comme $C_2H_4^+$, CH_4^+ et CH_5^+ n'ont pas été observés en apportant de l'énergie de collision pour des photons de 10 et 12 eV. Nous avons donc mesuré les sections efficaces en fonction de l'énergie de collision à une énergie de photon de 14 eV. Cette énergie permet potentiellement de former des ions CH_3^+ avec 4 eV d'excitation. Parmi les produits qui pourraient être formés avec cet apport d'énergie, deux ont été observés :

- CH_4^+ , formé par la réaction de transfert de charge, dont la formation est endothermique par 2.7 eV d'après le diagramme énergétique de la Figure III-10.
- CH_5^+ formé par la réaction de transfert de proton dont la formation est endothermique par 2.9 eV.

Les sections efficaces de formation des produits pour des photons de 14 eV sont présentées dans la Figure III-17 en fonction de l'énergie de collision. Les sections efficaces de CH_4^+ et CH_5^+ sont assez proches en valeur absolue et diminuent avec l'énergie de collision mais moins fortement que celle de $C_2H_5^+$. La section efficace de formation de $C_2H_5^+$ suit la même évolution en fonction de l'énergie de collision pour des photons de 14 eV que pour des photons de 10 et 12 eV. Cependant, elle paraît plus faible en valeur absolue ce qui peut être dû à l'ouverture de nouvelles voies réactionnelles. La section efficace de formation de $C_2H_3^+$ est plus intense à basse énergie de collision pour des photons de 14 eV que pour des photons de 12 eV. Cela peut être dû au fait que l'énergie interne moyenne des ions parents CH_3^+ est plus grande à 14 eV et que la population d'ions excités est plus importante (voir Figure III-2). De ce fait on distingue moins la réactivité due aux CH_3^+ à l'état fondamental (observée au-dessus d'un eV d'énergie de collision à 10 et 12 eV).

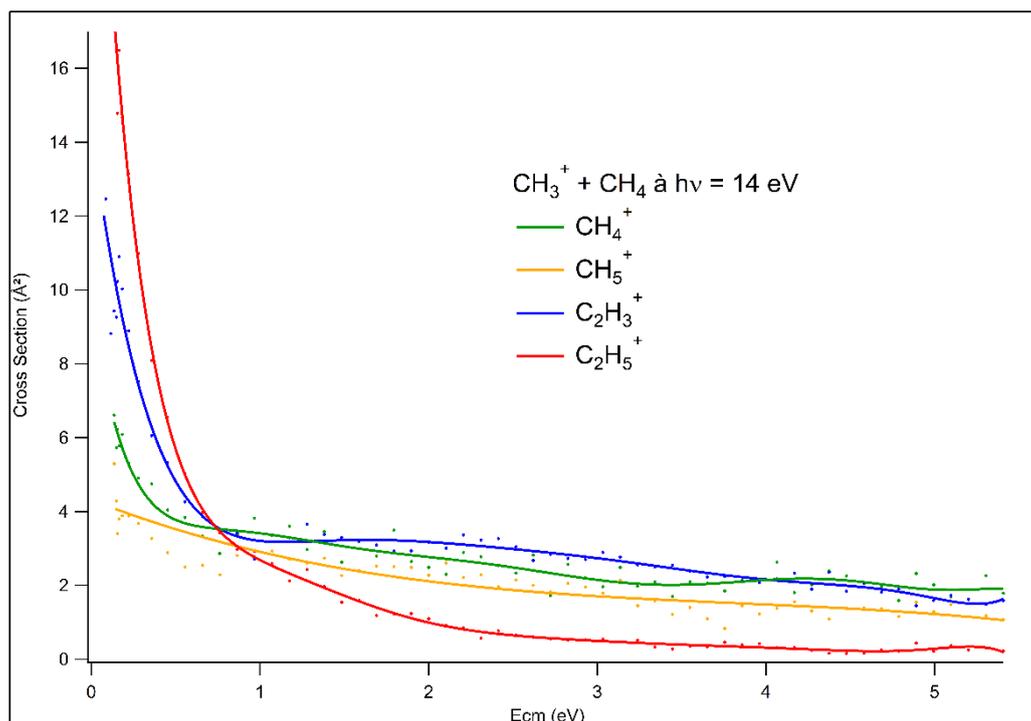


Figure III-17: Sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de collision à 14 eV d'énergie de photon.

III.2.1.3 Réactivité en fonction de l'énergie de photon à énergie de collision donnée

Comme il était difficile, par manque de temps, de répéter ces expériences à d'autres énergies de photon en fonction de l'énergie de collision, nous avons préféré mesurer les sections efficaces

absolues de formation des ions $C_2H_3^+$ et $C_2H_5^+$ en fonction de l'énergie de photon à une énergie de collision fixée à une valeur relativement faible de 0.18 eV afin d'observer uniquement l'effet de l'énergie interne sur la réactivité. La Figure III-18 présente les résultats obtenus. A basse énergie de photons, seul le produit exothermique $C_2H_5^+$ est formé. Sa section efficace de formation diminue avec l'augmentation de l'énergie de photons. A l'inverse, la section efficace de formation de $C_2H_3^+$ augmente avec l'énergie des photons. On remarque également que la somme des sections efficaces est quasiment constante et vaut environ 38 \AA^2 . On peut donc supposer que le produit $C_2H_3^+$ est formé par la réaction suivante $C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_3^+ + H_2$. Plus l'énergie de photons est élevée, plus l'ion $C_2H_5^+$ possède d'énergie lors de sa formation. Plus il possède d'énergie et plus il est susceptible de libérer une molécule de H_2 pour former $C_2H_3^+$, ce qui expliquerait la diminution de la section efficace de $C_2H_5^+$ au profit de celle de $C_2H_3^+$.

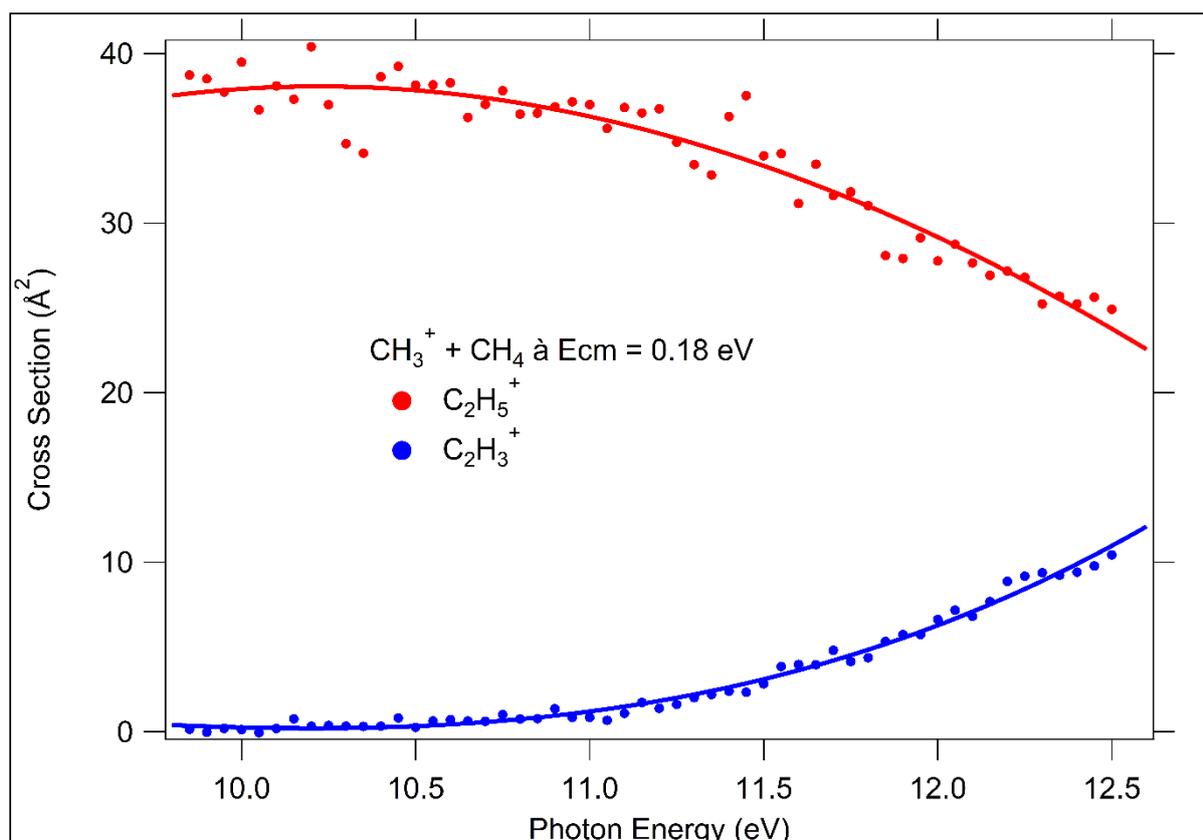


Figure III-18: Evolution des sections efficaces en fonction de l'énergie de photons à $E_{CM} = 0.18 \text{ eV}$

Les sections efficaces des produits CH_4^+ (formé par transfert de charge) et CH_5^+ (formé par transfert de proton) ont également été enregistrées et sont présentées en Figure III-19. Le produit CH_5^+ pourrait éventuellement être formé par la réaction secondaire $CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$ cependant, les conditions expérimentales utilisées (pression de CH_4 dans la cellule de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$) limitent les réactions secondaires à environ 10% du produit primaire. Le CH_5^+ observé est donc principalement produit par la réaction $CH_3^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_2$ puisque l'abondance de CH_5^+ est presque égale à celle de CH_4^+ . On constate qu'aux deux énergies de collision étudiées les produits n'apparaissent que pour une énergie de photon supérieure à 13 eV, énergie pour laquelle on atteint l'excitation électronique de CH_3^+ . On constate également que les sections efficaces sont plus faibles à haute énergie de collision ce qui est en accord avec les observations effectuées sur la Figure III-17.

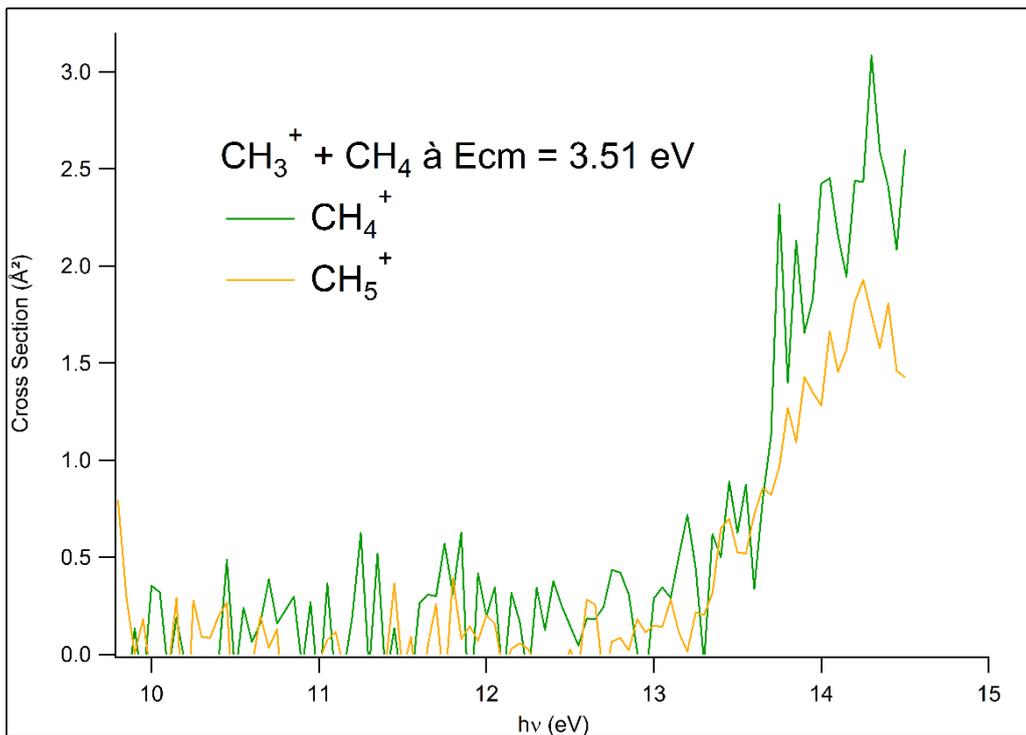
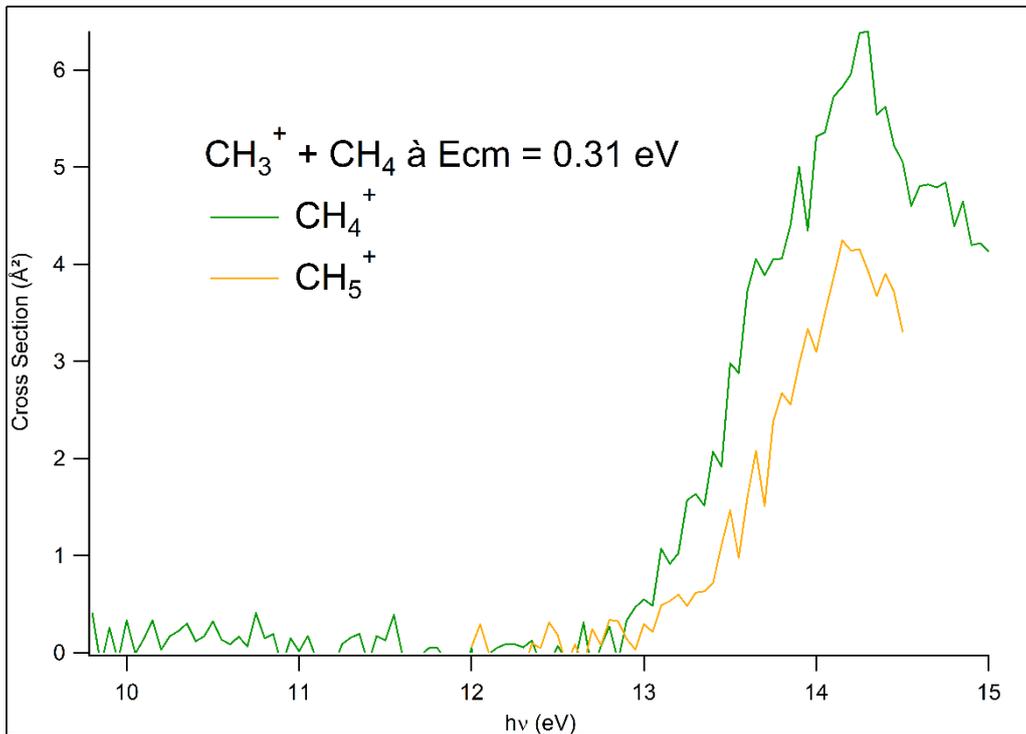


Figure III-19: Evolution des sections efficaces de formation de CH_4^+ et CH_5^+ en fonction de l'énergie de photons à $E_{CM} = 0.31 \text{ eV}$ et $E_{cm} = 3.51 \text{ eV}$.

On rappelle que les ions CH_3^+ produits par la réaction $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ ne sont pas distinguables des ions parents CH_3^+ . Leur production n'a donc pas pu être caractérisée ici. Nous avons donc utilisé le méthane deutéré afin d'observer ces produits ce qui fait l'objet de la partie suivante.

III.2.2 CH₃⁺ + CD₄

L'utilisation du CD₄ comme molécule cible donne des informations sur les échanges de H ayant lieu lors de la formation des produits C₂H₅⁺ et C₂H₃⁺ ce qui nous permettra de mieux comprendre le mécanisme de formation de ces produits. Cela permet également d'étudier les ions CH₃⁺ produits par la réaction CH₃⁺ + CH₄. Ces ions CH₃⁺ peuvent être formés par deux mécanismes différents :

- Transfert de H⁺ de CH₄ vers CH₃⁺ : CH₃⁺ + CH₄ → CH₃H + CH₃⁺
- Formation d'un complexe C₂H₇⁺ et retour au système initial CH₃⁺ + CH₄ avec échanges de H.

Nous avons également étudié la formation des produits CH₄⁺ et CH₅⁺ avec le méthane deutéré dans le but d'obtenir là encore des informations sur le mécanisme réactionnel.

L'utilisation du CD₄ permet d'éviter les recouvrements en masse entre les différents produits C₂X₃⁺ et C₂X₅⁺, nous le verrons en détail plus loin. Cependant, des recouvrements en masse sont toujours possibles entre les différents produits CX₃⁺, CX₄⁺ et CX₅⁺ pouvant être formés. La Table III-1 présente ces recouvrements.

Rapport m/z	CX ₃ ⁺	CX ₄ ⁺	CX ₅ ⁺
15	CH ₃ ⁺		
16	CH ₂ D ⁺		
17	CHD ₂ ⁺	CH ₃ D ⁺	
18	CD ₃ ⁺	CH ₂ D ₂ ⁺	
19		CHD ₃ ⁺	CH ₃ D ₂ ⁺
20		CD ₄ ⁺	CH ₂ D ₃ ⁺
21			CHD ₄ ⁺

Table III-1 : Rapports masse sur charge des différents produits CX₃⁺, CX₄⁺ et CX₅⁺ pouvant être formés.

III.2.2.1 CH₃⁺ + CD₄ → CX₃⁺ + CX₄

Lors de la réaction CH₃⁺ + CD₄ → CX₃⁺ + CX₄, X représentant un mélange de H et de D, quatre produits peuvent être formés. Les quatre produits sont présentés dans la Table III-2. Cette table présente également les rapports expérimentaux obtenus entre les 4 produits (obtenus grâce aux résultats présentés dans la Figure III-20) ainsi que les rapports obtenus par statistique combinatoire.

Il est intéressant de comparer les résultats expérimentaux à la statistique combinatoire afin de déterminer si les échanges de H et de D sont complets, dans ce cas la proportion de H et de D peut être déterminée de manière statistique (dans l'hypothèse où il n'y a pas d'effet isotopique), ou bien si d'autres facteurs rentrent en compte comme un processus direct de transfert de H, H⁺, H⁻ ou le passage par un complexe dans lequel le mélange des H et des D n'est pas complet.

Les rapports statistiques sont calculés comme étant le nombre de possibilités de prendre m H et n D pour former un CH_mD_n⁺. Prenons l'exemple du produit CH₂D⁺ : le nombre de possibilité pour choisir 2 atomes H parmi les 3 disponibles est $\binom{3}{2} = \frac{3!}{2!(3-2)!} = 3$ De même, le nombre de possibilité pour choisir un D parmi les 4 disponibles vaut 4. On a donc au total 3 X 4 = 12 combinaisons possibles de H et de D pour former CH₂D⁺ chacune ayant la même probabilité si l'on considère que tous les atomes sont transférables de la même manière et qu'il n'y ait pas d'effet isotopique. La proportion de CH₃⁺ produit expérimentalement est impossible à déterminer car les produits CH₃⁺ ne sont pas différenciables des parents CH₃⁺.

Produits	$\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$	$\text{CH}_2\text{D}^+ + \text{CHD}_3$	$\text{CHD}_2^+ + \text{CH}_2\text{D}_2$	$\text{CD}_3^+ + \text{CH}_3\text{D}$
Rapport m/z	15	16	17	18
Rapports Statistiques	1	12	18	4
Rapports Expérimentaux à $h\nu = 10 \text{ eV}$ et $E_{\text{cm}} = 1 \text{ eV}$	Non déterminé	2	1	4
Rapports Expérimentaux à $h\nu = 12 \text{ eV}$ et $E_{\text{cm}} = 1 \text{ eV}$	Non déterminé	2	1	4

Table III-2: Rapports statistiques et expérimentaux obtenus entre les quatre produits CX_3^+ formés.

La Figure III-20 ci-dessous présente les spectres de masse obtenus au synchrotron SOLEIL pour la réaction $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$ à 10 et 12 eV d'énergie de photon avec le gaz CD_4 en configuration cellule. On constate que trois des quatre isomères possibles sont formés (on ne peut pas distinguer les CH_3^+ parents des CH_3^+ produits).

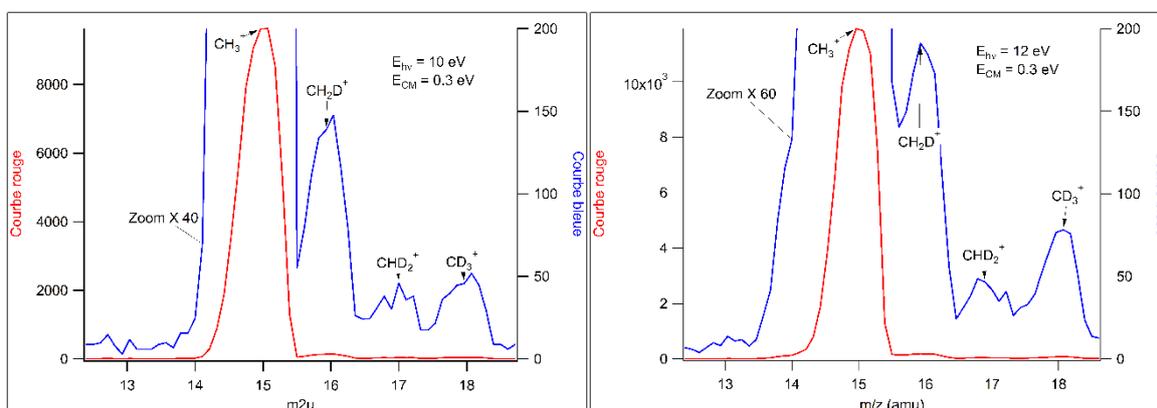


Figure III-20: Spectres de masse $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$ dans la région des CX_3^+ à deux énergies de photons différentes : 10 eV à gauche et 12 eV à droite et à $E_{\text{cm}} = 0.3 \text{ eV}$.

Aux deux énergies de photon, le pic le plus intense, hormis le pic d'ion parent CH_3^+ , est le pic correspondant à la masse 16 et donc au CH_2D^+ . Toutefois cette intensité importante est principalement due à la présence de $^{13}\text{CH}_3^+$ qui a la même masse que $^{12}\text{CH}_2\text{D}^+$. Le $^{13}\text{CH}_3^+$ est formé dans la source de la même manière que le $^{12}\text{CH}_3^+$. La résolution du premier quadrupole choisie pour ces expériences ne permet pas de filtrer complètement le $^{13}\text{CH}_3^+$. En effet, le signal de CH_3^+ lors de ces expériences était faible et la résolution du premier quadrupole a dû être diminuée afin de laisser passer plus d'ions CH_3^+ . Néanmoins, en enregistrant les scans du nombre d'ions CH_2D^+ en fonction de l'énergie de collision dans les deux configurations de gaz cible, cellule et enceinte, on peut soustraire la contribution du $^{13}\text{CH}_3^+$. En effet, le nombre d'ions $^{13}\text{CH}_3^+$ détecté ne dépend pas de la configuration du gaz cible car on considère le nombre d'ions $^{13}\text{CH}_3^+$ réagissant avec le gaz cible comme négligeable. De ce fait, le nombre d'ions $^{13}\text{CH}_3^+$ transmis sera constant entre les deux configurations de gaz tandis que le nombre d'ions CH_2D^+ sera plus fort quand le CD_4 sera dans la cellule. Le calcul de la section efficace de formation nécessitant de soustraire le scan obtenu avec le gaz dans l'enceinte au scan obtenu avec le gaz dans la cellule, la contribution du $^{13}\text{CH}_3^+$ sera supprimée et il ne restera uniquement que la section efficace de formation de CH_2D^+ . Ceci est illustré dans la Figure III-21.

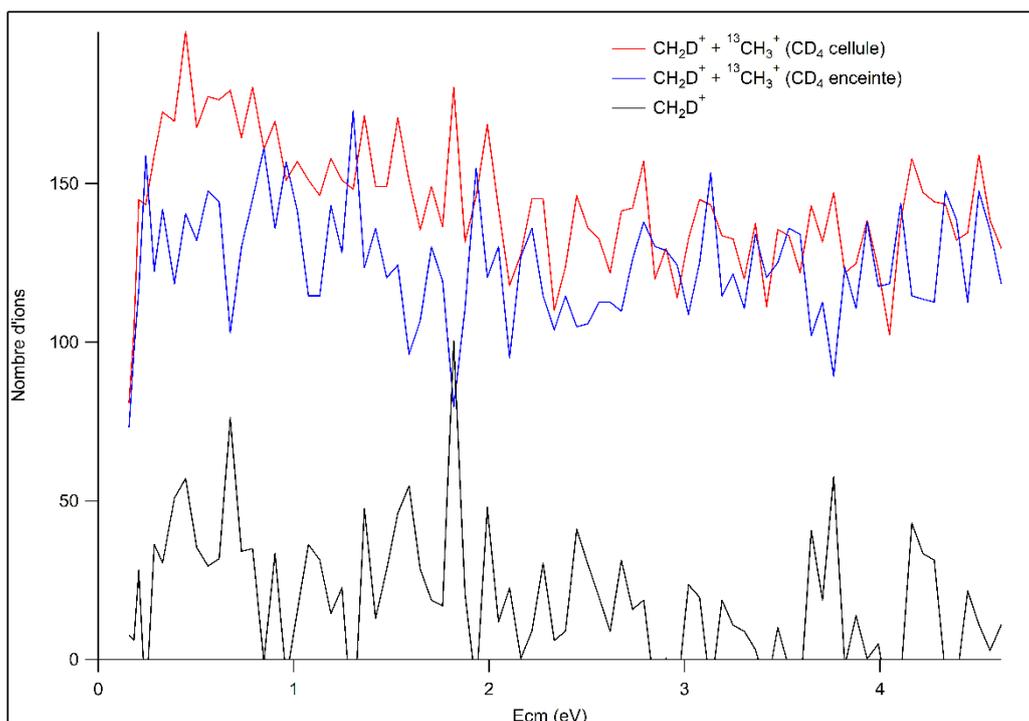


Figure III-21: Nombre d'ions CH_2D^+ et $^{13}\text{CH}_3^+$ mesuré en fonction de l'énergie de collision lorsque CD_4 est dans la cellule (courbe rouge) ou dans l'enceinte (courbe bleue) à 10 eV d'énergie de photon. La courbe noire représente la différence cellule – enceinte et donc uniquement les ions CH_2D^+

La même méthode a été employée (différence des nombres d'ions entre les deux configurations de gaz cible) pour déterminer le nombre d'ions CHD_2^+ et CD_3^+ , mais là, il n'y a pas de contribution d'ions à la même masse en provenance de la source à soustraire.

Les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de collision sont présentées dans la Figure III-22. Le produit majoritairement formé est CD_3^+ suivi de CH_2D^+ puis CHD_2^+ . On constate donc un écart très net par rapport à la statistique combinatoire qui annonçait CHD_2^+ comme produit majoritaire et CD_3^+ minoritaire parmi les trois produits observés. Cela signifie que la formation des produits CX_3^+ n'est pas uniquement régie par un mélange complet des H et des D dans les complexes intermédiaires, d'autres facteurs entrent en jeu dans la formation des différents produits. Par exemple, la formation de CD_3^+ peut également être due à un transfert direct de D^- ce qui pourrait expliquer que celui-ci est le produit majoritairement formé. Sa section efficace de formation augmente avec l'énergie de collision puis reste stable ce qui est compatible avec un tel transfert direct.

La section efficace de CHD_2^+ diminue avec l'énergie de collision. Cette évolution est caractéristique d'un mécanisme passant par un complexe de longue durée de vie. C'est également la section efficace la plus faible parmi les trois produits observés ce qui est l'inverse du rapport prévu par la statistique combinatoire.

La section efficace de CH_2D^+ diminue également avec l'énergie de collision mais plus lentement que CHD_2^+ . On peut se demander si la formation de CH_2D^+ peut provenir d'un autre mécanisme qu'un complexe. Le produit CH_2D^+ possède le même rapport m/z que le produit CD_2^+ . Cependant la formation du produit CD_2^+ nécessite 5.4 eV d'énergie ce qui est trop important pour pouvoir être observé dans nos conditions actuelles d'expérience. En revanche, si on pense à un complexe intermédiaire $[\text{CH}_3\cdots\text{CD}_4]^+$, la formation de CH_2D^+ ne nécessiterait qu'un échange d'un H avec un D entre les deux atomes de carbone. La formation de CHD_2^+ quant à elle nécessiterait au minimum un transfert de deux

D dans un sens et un H dans l'autre ce qui est plus complexe et pourrait nécessiter un complexe de plus longue durée de vie.

Même si CD_3^+ est le produit majoritairement formé, sa section efficace de formation est proche de celle des deux autres produits à basse énergie de collision. On peut émettre l'hypothèse qu'à basse énergie de collision, le complexe peut plus facilement se former ou est de nature différente pour laquelle les échanges H/D sont plus importants ce qui pourrait expliquer des sections efficaces plus proches les unes des autres.

Comme vu précédemment, le produit CH_4^+ peut être formé à partir de 13 eV d'énergie de photon et peut donc être formé à 15 eV d'énergie de photon. Il peut donc y avoir des recouvrements en masse dans les résultats obtenus à 15 eV (voir Table III-1). Le signal à la masse 17 peut correspondre au CHD_2^+ et au CH_3D^+ . De même, le signal à la masse 18 correspondant au produit CD_3^+ peut également contenir une contribution du produit $CH_2D_2^+$. Les produits CX_4^+ seront traités dans la partie suivante.

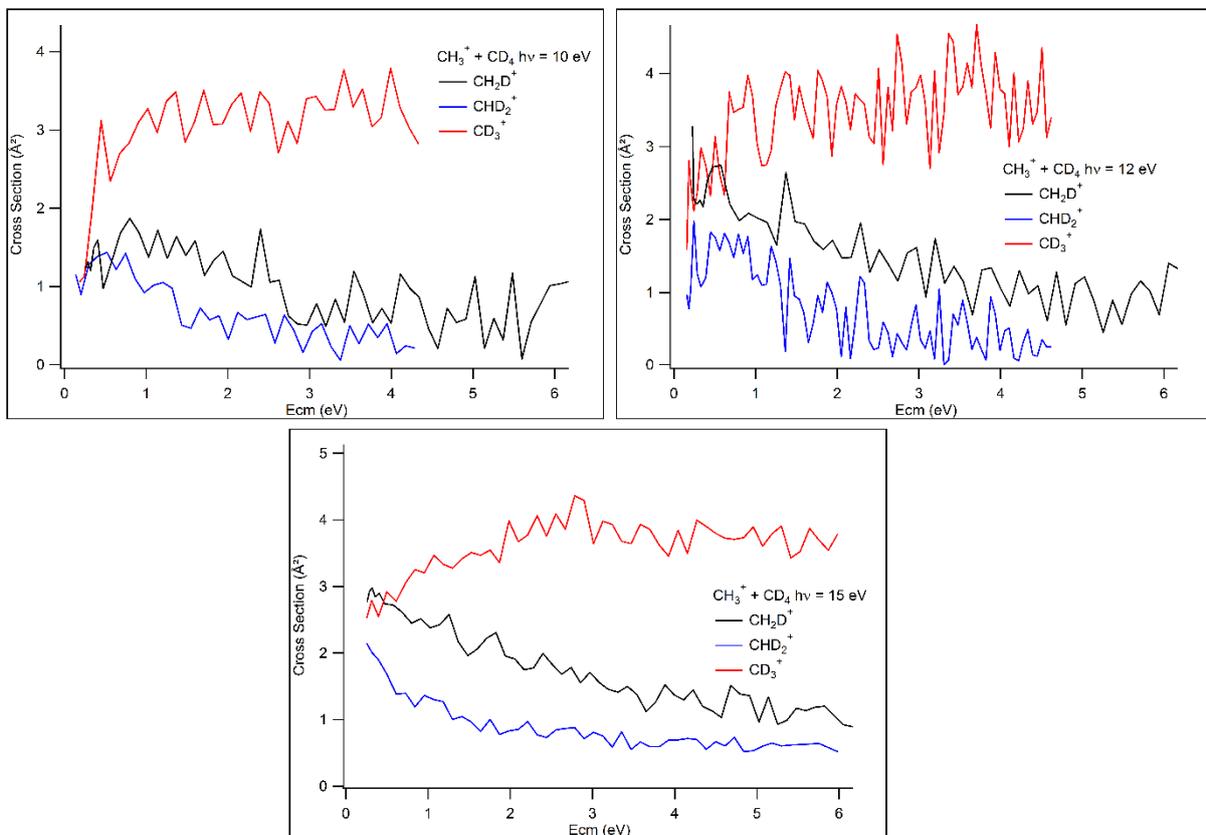


Figure III-22: Sections efficaces de formation des produits CX_3^+ du système $CH_3^+ + CD_4$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

Les sections efficaces de ces produits ont également été obtenues en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision différentes. Elles sont présentées en Figure III-23.

Dans le cas de CH_2D^+ , la section efficace augmente légèrement avec l'énergie de photon puis se stabilise et ce aux deux énergies de collision étudiées. L'ajout d'énergie interne semble avoir peu d'effet sur la formation du produit contrairement à ce qui a été observé pour l'ajout d'énergie de collision.

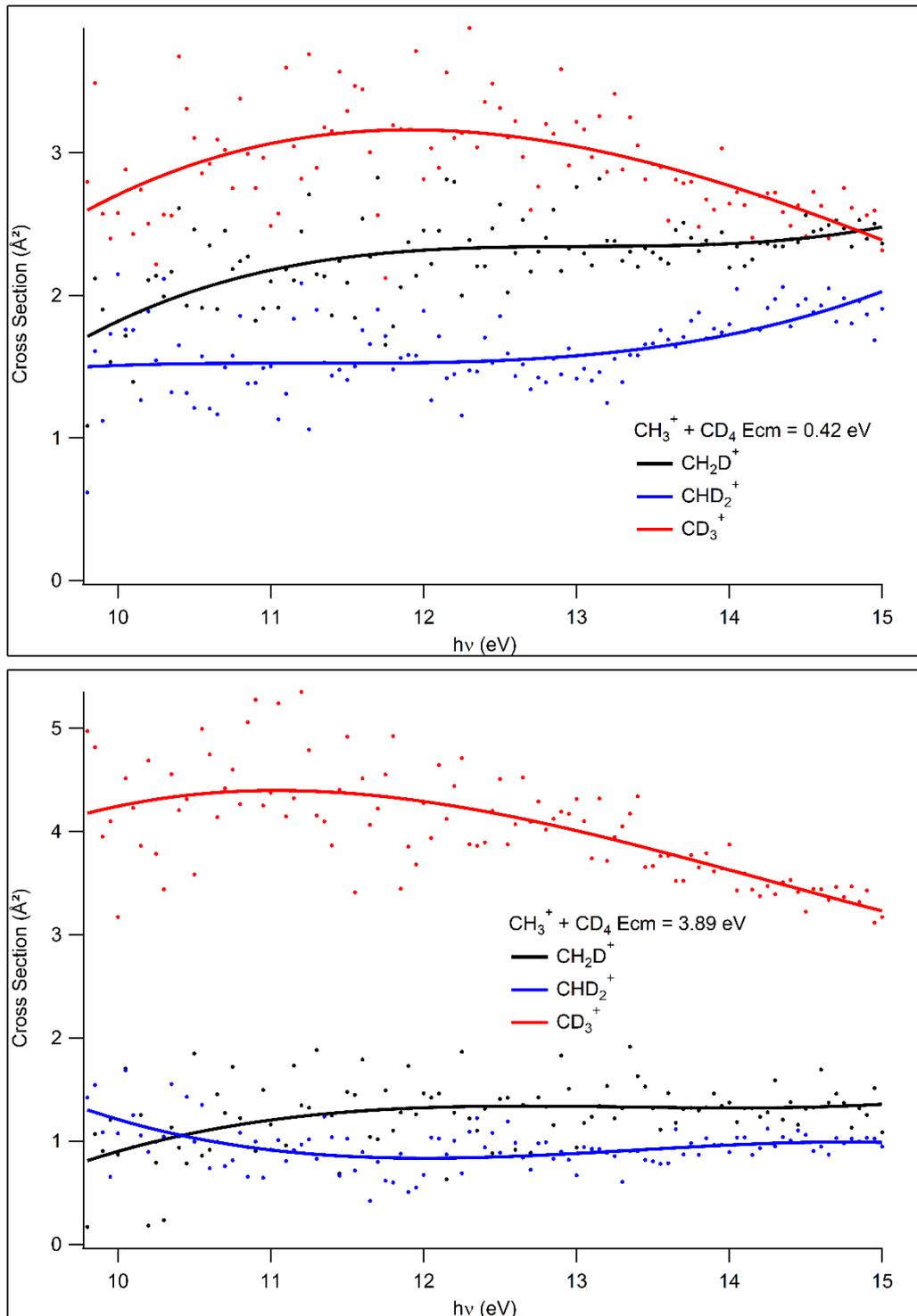


Figure III-23: Sections efficaces de formation des produits CX_3^+ du système $CH_3^+ + CD_4$ en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision

La section efficace de formation de CHD_2^+ augmente à partir de 13 eV à basse énergie de collision. A plus haute énergie de collision, elle diminue dans un premier temps jusqu'à 11 eV avant de rester stable. Comme pour CH_2D^+ , l'énergie interne ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur la formation du produit CHD_2^+ .

A basse énergie de collision, la section efficace de formation de CD_3^+ augmente jusqu'à 12 eV puis diminue. Il semblerait donc que l'apport d'énergie favorise la formation du CD_3^+ jusqu'à un certain

point. A plus haute énergie de collision, elle est stable entre 10 et 12 eV puis diminue. La diminution de la section efficace à haute énergie de photon peut être due à la compétition avec d'autres voies réactives qui deviennent énergétiquement permises à haute énergie de photon comme la formation de CX_4^+ et CX_5^+ .

III.2.2.2 $CH_3^+ + CD_4 \rightarrow CX_4^+ + CX_3$

Produits	$CH_3D^+ + CD_3$	$CH_2D_2^+ + CHD_2$	$CHD_3^+ + CH_2D$	$CD_4^+ + CH_3$
Rapports m/z	17	18	19	20
Rapports statistiques	4	18	12	1

Table III-3 : Rapports statistiques obtenus entre les quatre produits CX_4^+ formés.

La Figure III-24 présente les sections efficaces de formation des produits CHD_3^+ et CD_4^+ observés à 15 eV d'énergie de photon. Dans le système $CH_3^+ + CH_4$, la formation des produits CH_4^+ est endothermique par 2.78 eV. Si on néglige les énergies de point zéro, la formation des produits CHD_3^+ et CD_4^+ nécessite la même quantité d'énergie.

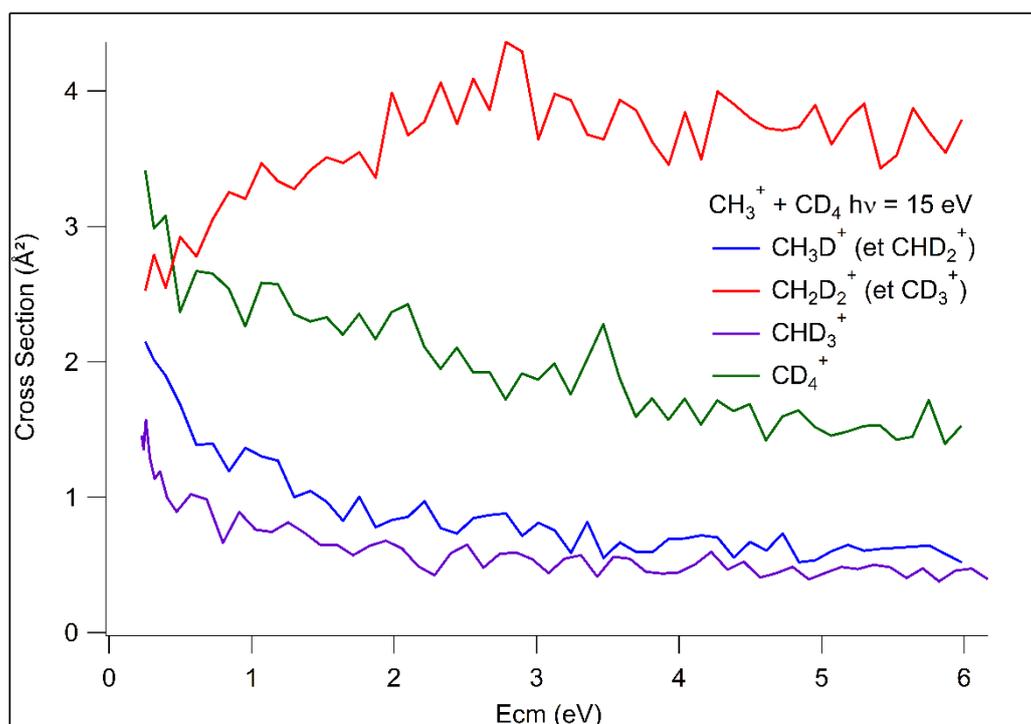


Figure III-24: Sections efficaces de formation des produits CX_4^+ en fonction de l'énergie de collision à une énergie de photon de 15 eV.

Le produit CD_4^+ peut être formé par l'intermédiaire d'un complexe mais aussi par transfert de charge. Le transfert de charge peut s'effectuer à grande distance ce qui explique que la section efficace ne devienne pas nulle à haute énergie de collision. La possibilité de former CD_4^+ par deux mécanismes distincts peut expliquer la valeur plus élevée de la section efficace en comparaison avec celle de CHD_3^+ .

La section efficace de formation des produits à la masse 17, CH_3D^+ et CHD_2^+ , diminue avec l'énergie de collision mais ne devient pas nulle. A 10 et 12 eV, la section efficace de formation de CHD_2^+ est nulle à haute énergie de collision donc on peut supposer un comportement similaire à 15 eV d'énergie de photon. De ce fait, l'évolution observée ici serait due uniquement au produit CH_3D^+ , formé par transfert de D, nécessitant la même quantité d'énergie que le transfert de charge. Ce mécanisme plus direct pourrait expliquer une section efficace non nulle à haute énergie de collision.

Nous pensons que le produit CHD_3^+ est formé par l'intermédiaire d'un complexe ce qui permet les échanges de H et de D nécessaires pour former $\text{CHD}_3^+ + \text{CH}_2\text{D}$. Cependant, la section efficace de formation du produit ne devient pas nulle à haute énergie de collision, ce qui devrait être le cas pour un produit formé par l'intermédiaire d'un complexe à longue durée de vie. On peut imaginer un mécanisme de transfert simultané à longue distance de H/D entre les deux réactifs selon la réaction suivante :



Ce transfert pourrait s'effectuer sans formation de complexe et donc être toujours réalisable à haute énergie de collision. Nous n'avons cependant aucun moyen de confirmer cette hypothèse.

La section efficace de formation des produits à la masse 18, CH_2D_2^+ et CD_3^+ , augmente avec l'énergie de collision à la différence des autres sections efficaces observées pour les produits CX_3^+ et CX_4^+ . Nous avons attribué cette augmentation de la section efficace à un mécanisme de transfert direct de D pour former CD_3^+ . Aucun mécanisme de ce genre ne peut permettre la formation de CH_2D_2^+ qui nécessite au minimum le transfert d'un H et de deux D. On peut émettre l'hypothèse que le produit CH_2D_2^+ est formé de la même façon que les produits CH_3D^+ et CHD_3^+ et que sa section efficace diminue avec l'énergie de collision. Elle est cependant masquée par la forte section efficace de formation de CD_3^+ .

La Figure III-25 présente les sections efficaces de formation des produits CHD_3^+ et CD_4^+ en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision.

A basse énergie de collision le produit CD_4^+ n'apparaît qu'à partir de 12.2 eV d'énergie de photon ce qui est cohérent avec les 2.78 eV d'énergie nécessaire pour la formation du produit. La section efficace augmente ensuite avec l'énergie de photon. A plus haute énergie de collision la section efficace augmente à partir de 12.8 eV. On constate qu'elle est plus faible qu'à basse énergie de collision comme observé dans la Figure III-24.

La section efficace de formation de CHD_3^+ est stable à basse énergie de photon puis augmente à partir de 13 eV. La section efficace est plus faible à haute énergie de collision comme observé précédemment. Elle n'est cependant pas nulle à basse énergie de photon alors que la formation du produit est endothermique. Le produit CHD_3^+ possède un rapport m/z de 19. Un autre produit peut être présent à ce rapport m/z : le CH_3D_2^+ qui est produit de type CX_5^+ qui sera présenté plus loin. Cependant la formation des produits CX_5^+ est endothermique par 2.92 eV ce n'est donc pas ce produit qui est responsable de la section efficace non nulle à basse énergie. On ne parvient pas à expliquer cette observation. Cependant la section efficace reste faible (inférieures à 0.5 \AA^2), on peut donc être dans les marges d'erreur de la mesure de la section efficace.

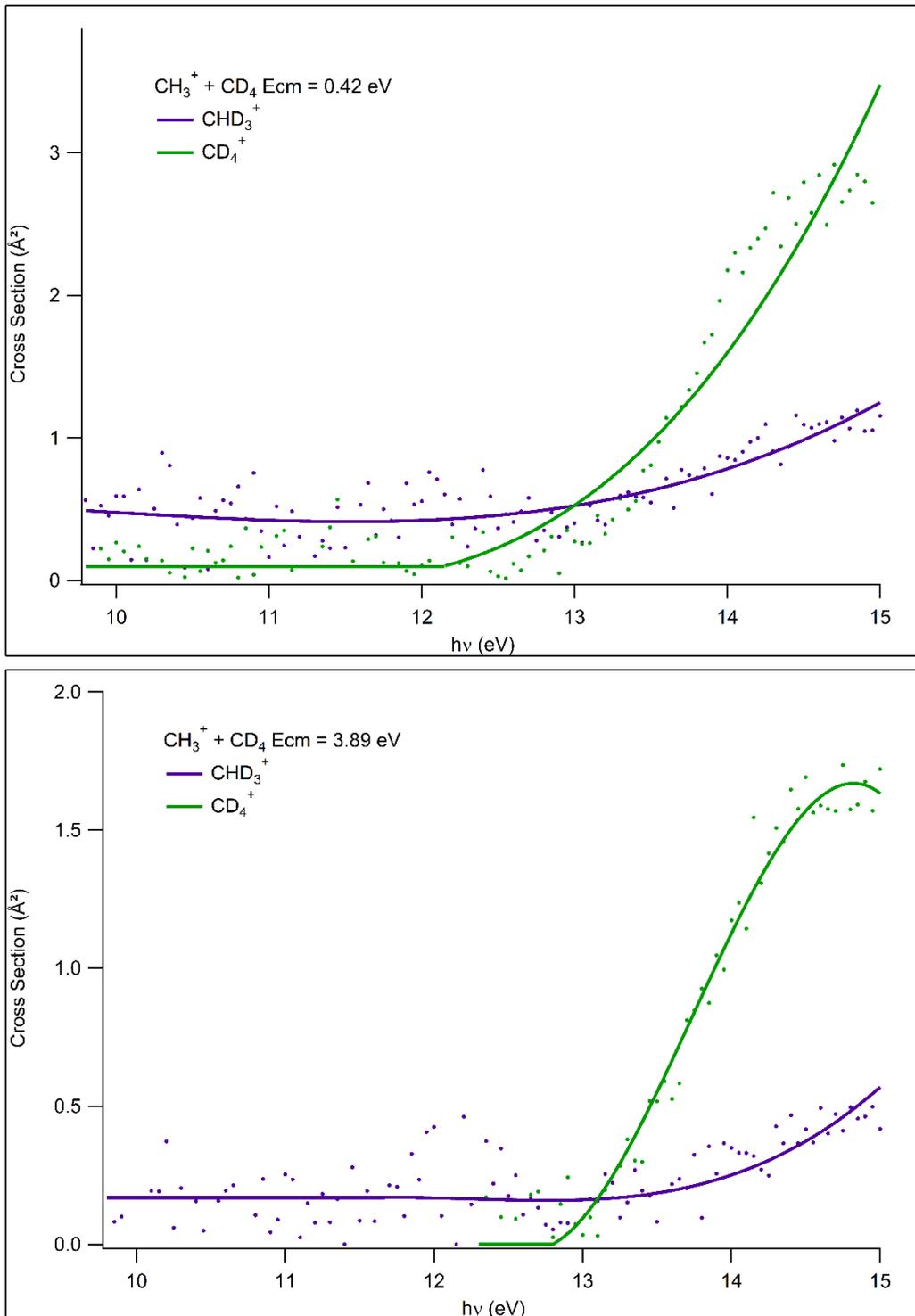


Figure III-25: Sections efficaces de formation des produits CX_4^+ en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision.

III.2.2.3 $CH_3^+ + CD_4 \rightarrow CX_5^+ + CX_2$

Les différents produits CX_5^+ pouvant être formés sont présentés dans la Table III-4 ainsi que les rapports obtenus par la statistique combinatoire. Des recouvrements en masse sont possibles pour :

- $CH_3D_2^+$ à $m/z = 19$ pouvant être superposé au CHD_3^+
- $CH_2D_3^+$ à $m/z = 20$ pouvant être superposé au CD_4^+

Produits	$\text{CH}_3\text{D}_2^+ + \text{CD}_2$	$\text{CH}_2\text{D}_3^+ + \text{CHD}$	$\text{CHD}_4^+ + \text{CH}_2$
Rapport m/z	19	20	21
Rapports statistiques	2	4	1

Table III-4 : Rapports statistiques obtenus entre les quatre produits CX_5^+ formés.

La Figure III-26 présente les sections efficaces de formation des produits CX_5^+ en fonction de l'énergie de collision à 15 eV d'énergie de photon.

Le produit CD_4H^+ est formé par transfert de proton. D'après le diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ cette réaction est endothermique par 2.92 eV. Dans l'hypothèse où l'on néglige les énergies de point zéro, la même quantité d'énergie est requise pour former CD_4H^+ . On constate que la section efficace diminue avec l'énergie de collision.

Le produit CD_5^+ est nécessairement formé par réactions secondaires impliquant la réaction efficace d'un ion produit primaire avec CD_4 . Ce produit primaire doit contenir au moins un D pour pouvoir former CD_5^+ et être relativement fort car la pression de CD_4 est fixée à environ $2 \cdot 10^{-4}$ mbar de sorte à limiter les réactions secondaires. Deux types d'ions peuvent être responsables de la formation de CD_5^+ : les ions CX_4^+ et les ions CX_3^+ , nous choisissons de présenter ces deux mécanismes dans le cas où ces ions sont complètement deutérés car ce sont les ions produits primaires les plus intenses parmi les ions CX_3^+ et CX_4^+ :



On constate que la première réaction est exothermique et on sait que la formation d'ions produits primaires CD_4^+ nécessite 2.78 eV d'énergie. Il faut donc que le système possède au moins 2.78 eV d'énergie avant que la première réaction puisse avoir lieu même si celle-ci est exothermique. La seconde réaction est endothermique mais la formation de l'ion produit primaire CD_3^+ ne nécessite pas d'énergie. Cependant, les ions CD_3^+ ne conservent pas toute l'énergie interne apportée aux ions CH_3^+ parents, la deuxième réaction est donc beaucoup moins probable que la première. On ne voit apparaître le produit CD_5^+ qu'au-dessus de 12.3 eV d'énergie de photon comme on peut le voir dans la Figure III-27. La section efficace de formation de l'ion CD_5^+ reste faible (inférieure à 1 \AA^2) sur la gamme d'énergie de collision étudiée. Les produits CX_5^+ issus des réactions secondaires ne sont donc pas gênants car ils sont produits dans des quantités faibles.

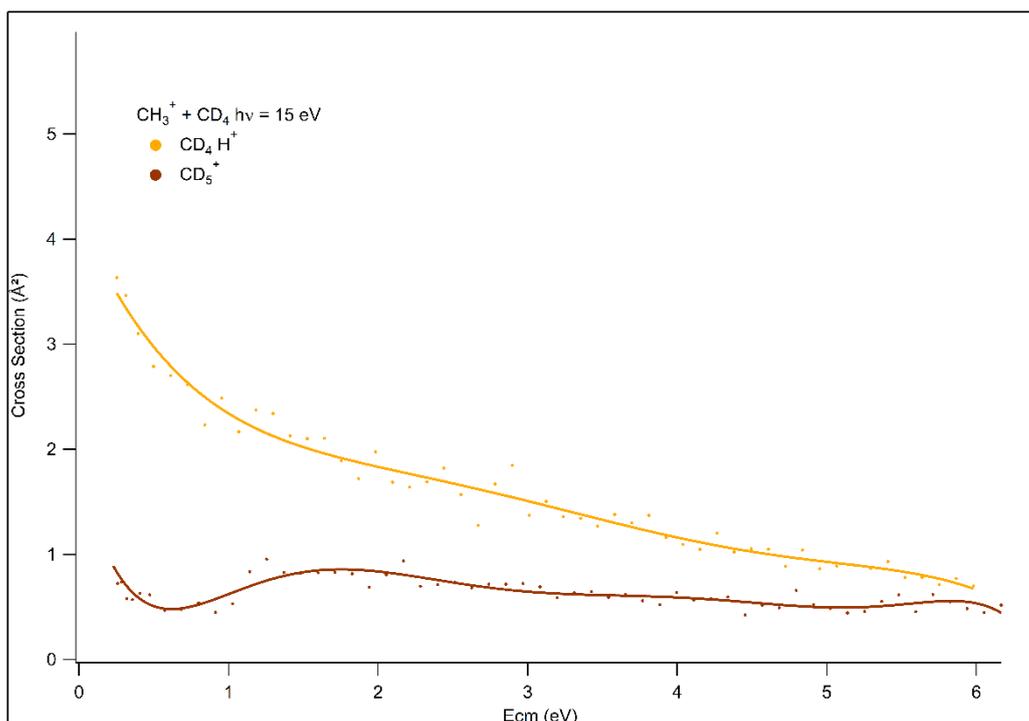


Figure III-26: Section efficace de formation des produits CX_5^+ en fonction de l'énergie de collision à une énergie de photon de 15 eV.

La Figure III-27 présente les sections efficaces de formation des produits CX_5^+ en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision.

La section efficace de formation de CD_4H^+ augmente à partir de 12.8 eV aux deux énergies de collision ce qui correspond à la quantité d'énergie interne nécessaire pour vaincre l'endothermicité de la réaction qui vaut 2.92 eV. La section efficace est plus faible à haute énergie de collision comme observé précédemment.

La section efficace de formation de CD_5^+ augmente à partir de 12.3 eV à basse énergie de collision et à partir de 13 eV à haute énergie de collision. Elle reste faible aux deux énergies de collision étudiée.

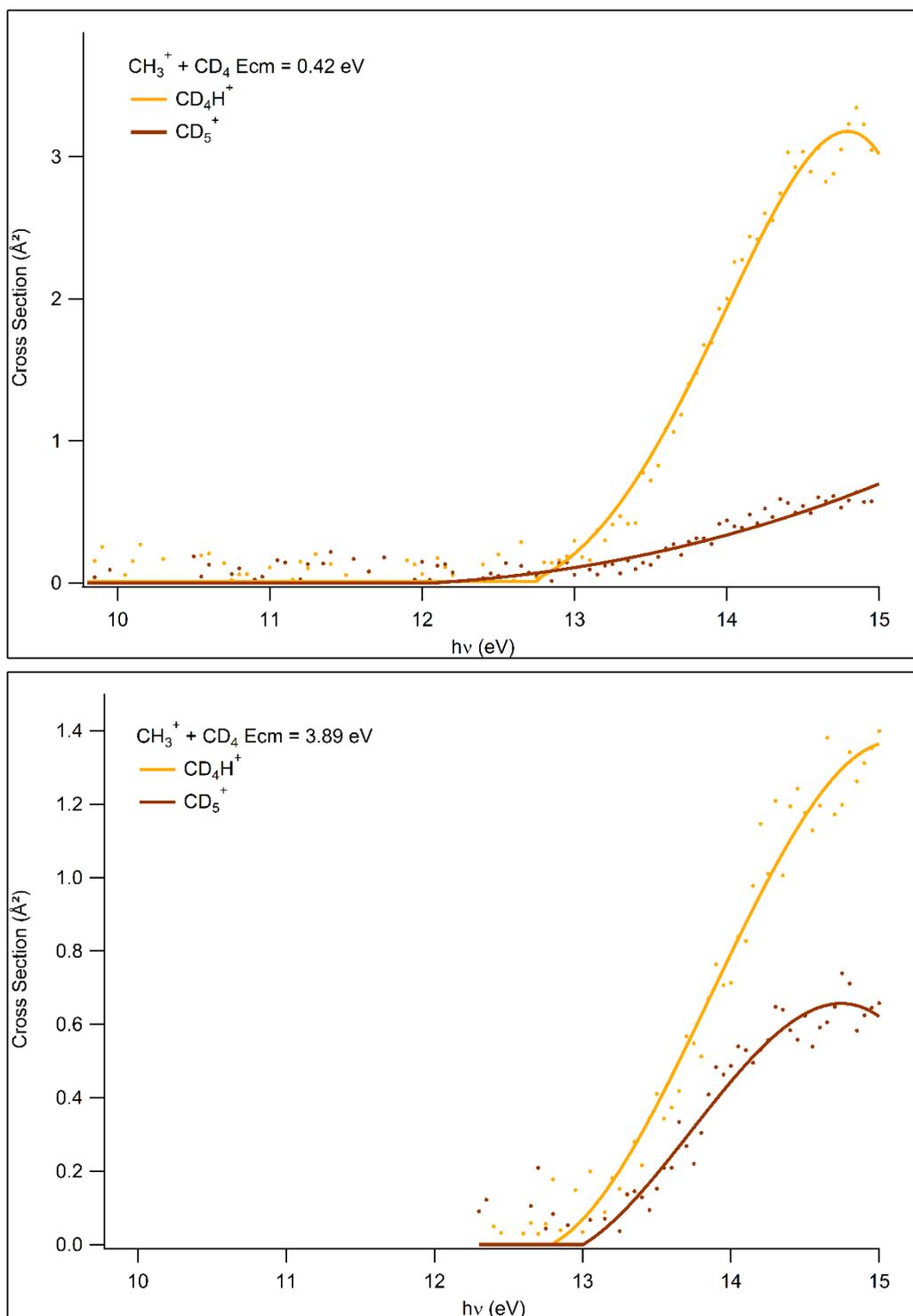


Figure III-27: Sections efficaces de formation des produits CX_5^+ en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision.

III.2.2.4 $CD_3^+ + CH_4 \rightarrow CX_3^+ + CX_4$

Nous avons également étudié la réaction $CD_3^+ + CH_4$ afin d'observer la formation des différents produits CX_3^+ et comparer les sections efficaces à celles obtenues pour le système $CH_3^+ + CD_4$. Le spectre de masse obtenu est présenté en Figure III-28. Pour ce système, le produit CHD_2^+ ne peut pas être observé car le pic du parent CD_3^+ est étalé vers les masses inférieures ce qui est une caractéristique de nos quadrupôles. Cet effet d'étalement du pic de parent vers les masses inférieures est encore plus

accentué à haute énergie de collision ce qui rend impossible la détection du produit CHD_2^+ à $m/z = 17$. On peut cependant comparer les produits CH_3^+ et CH_2D^+ à leurs analogues du système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$: CD_3^+ et CHD_2^+ respectivement. La Table III-5 récapitule les différents produits CX_3^+ observés dans les deux systèmes.

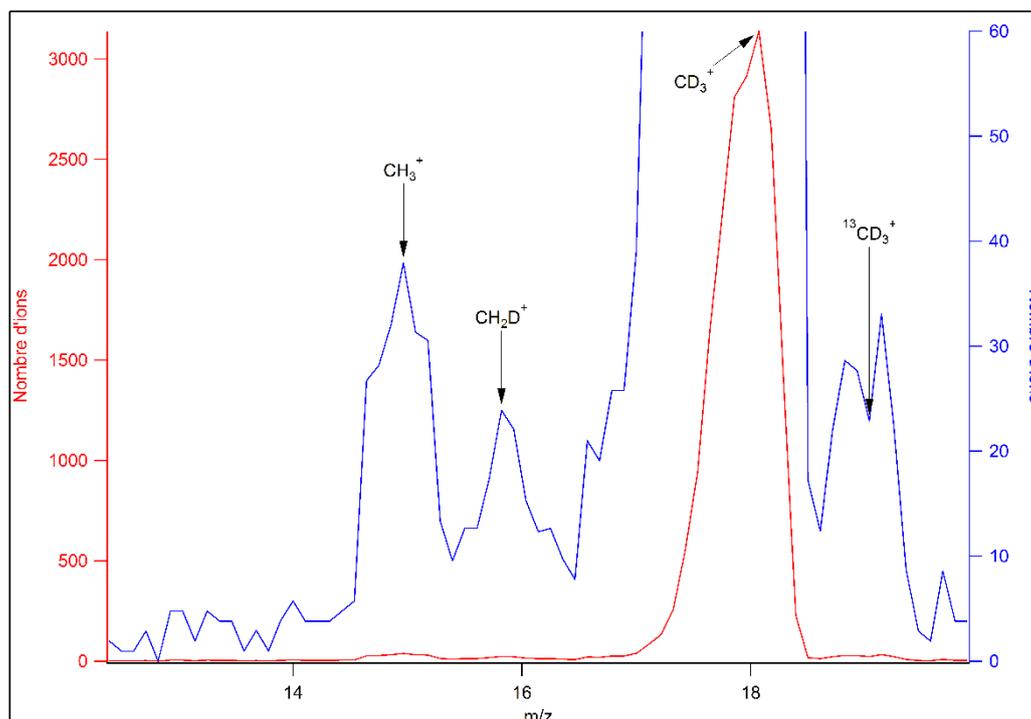


Figure III-28: Spectre de masse du système $\text{CD}_3^+ + \text{CH}_4$ obtenu à une énergie de photon de 12 eV et $E_{\text{cm}} = 0.2$ eV. La courbe bleue est un agrandissement de la courbe rouge.

Système	Ion parent	1 échange H/D	2 échanges H/D	3 échanges H/D ou transfert de H/D ⁻
$\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$	CH_3^+	CH_2D^+	CHD_2^+	CD_3^+
$\text{CD}_3^+ + \text{CH}_4$	CD_3^+	CHD_2^+	CH_2D^+	CH_3^+

Table III-5 : Résumé des différents ions CX_3^+ produits dans les deux systèmes

Les sections efficaces des produits CH_3^+ et CH_2D^+ obtenues en fonction de l'énergie de collision sont présentées en Figure III-29.

On observe que la section efficace de CH_3^+ augmente avec l'énergie de collision fortement à 10 eV et moins rapidement à 12 eV. L'apport d'énergie semble être favorable à la formation du produit CH_3^+ . Cette évolution est très différente de l'évolution attendue pour une réaction faisant intervenir un complexe intermédiaire à longue durée de vie et n'est pas sans rappeler l'évolution observée pour la formation du produit CD_3^+ dans le système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$. Ceci confirme qu'une partie du CH_3^+ observé est formée par un autre mécanisme que la dissociation d'un complexe, comme le transfert de H^- à longue distance.

La section efficace de formation de CH_2D^+ diminue avec l'énergie de collision. Son évolution est similaire à celle observée pour le produit CHD_2^+ dans le système analogue (voir Figure III-22) mais est par contre assez différente de celle observée pour le produit CH_2D^+ du système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$. On suppose donc que le produit CH_2D^+ du système $\text{CD}_3^+ + \text{CH}_4$ est formé de la même manière que le produit CHD_2^+ du système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$. Ceci permet donc d'émettre l'hypothèse que l'évolution de la section efficace

avec l'énergie de collision est dépendante du mécanisme et non du produit formé. Deux ions CH_2D^+ formés par deux mécanismes différents n'auront pas la même section efficace de formation.

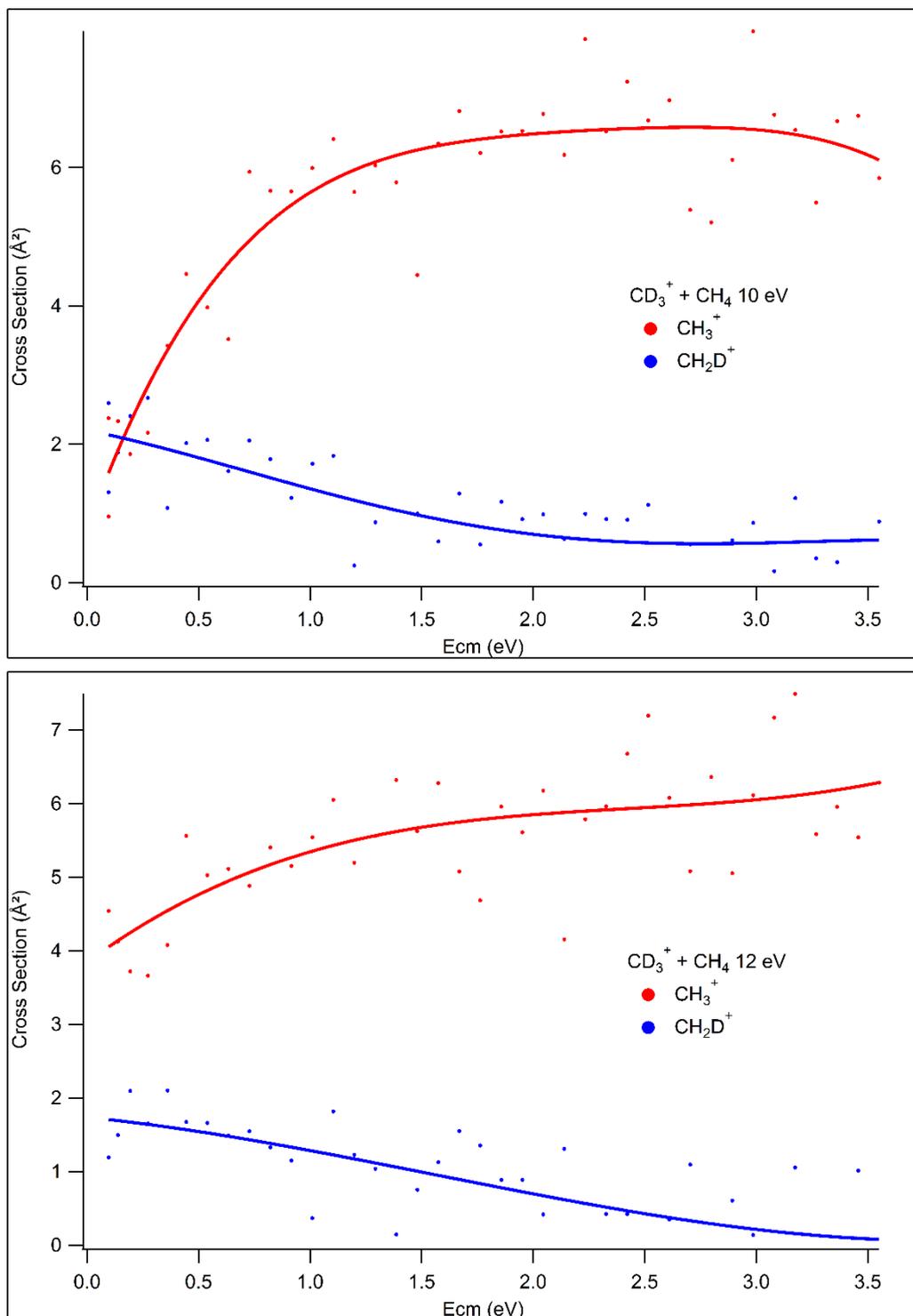


Figure III-29: Sections efficaces absolues de formation des produits CH_3^+ et CH_2D^+ en fonction de l'énergie de collision à deux énergies de photon.

Nous avons également enregistré les sections efficaces de formation en fonction de l'énergie de photon entre 9.8 et 12.5 eV à 0.3 eV d'énergie de collision. Elles sont présentées dans la Figure III-30. La section efficace de CH_3^+ augmente avec l'énergie de photon tandis que celle de CH_2D^+ diminue. En comparant ces résultats avec ceux de la Figure III-23, on constate que dans la même gamme d'énergie

de photon, la section efficace de CH_3^+ évolue de façon similaire à la section efficace de CD_3^+ du système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$. La dépendance de la section efficace de formation de CH_2D^+ (légère diminution avec l'énergie de photon) ressemble plus, là aussi, à celle de CHD_2^+ dans $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$ (relativement stable) qu'à celle de CH_2D^+ (augmentation) (voir Figure III-23).

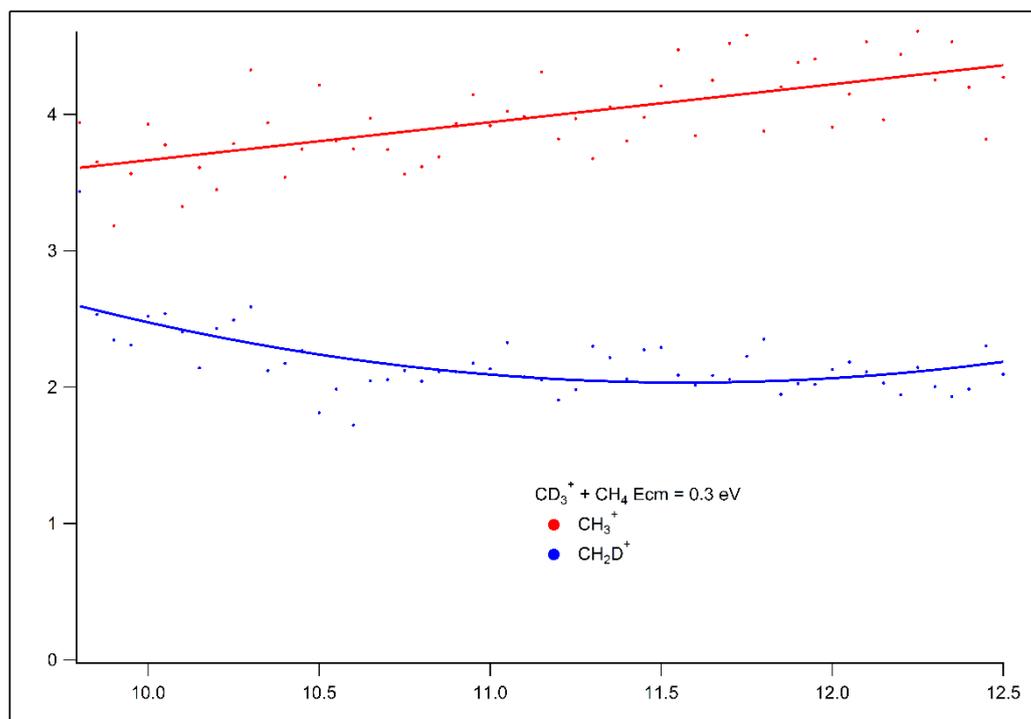


Figure III-30: Sections efficaces absolues de formation des produits CH_3^+ et CH_2D^+ en fonction de l'énergie de photon à $E_{cm} = 0.3 \text{ eV}$

Il apparaît donc que des mécanismes similaires entraînent une dépendance similaire de la section efficace absolue avec l'énergie interne ou de collision.

III.2.2.5 $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{X}_5^+ + \text{X}_2$ et $\text{C}_2\text{X}_3^+ + 2 \text{X}_2$

Nous avons également étudié la région des produits C_2X_3^+ et C_2X_5^+ afin d'observer les échanges H/D lors de la formation de ces produits. Les différents produits formés, leur rapport m/z et les rapports d'intensités prévus par la statistique combinatoire sont présentés dans les Table III-6 et Table III-7.

Produits	$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_2^+ + \text{D}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3^+ + \text{HD}$	$\text{C}_2\text{HD}_4^+ + \text{H}_2$
Rapport m/z	31	32	33
Rapports statistiques	2	4	1

Table III-6 : Produits C_2X_5^+ formés et rapports obtenus par statistique combinatoire

Produits	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + 2\text{D}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}^+ + \text{D}_2 + \text{HD}$	$\text{C}_2\text{HD}_2^+ + \text{H}_2 + \text{D}_2$ ou $+ 2 \text{HD}$	$\text{C}_2\text{D}_3^+ + \text{H}_2 + \text{HD}$
Rapport m/z	27	28	29	30
Rapports statistiques	1	12	18	4

Table III-7 : Produits C_2X_3^+ formés et rapports obtenus par statistique combinatoire

Comme on peut le voir dans les tables, l'utilisation du CD_4 comme molécule cible permet d'éviter les recouvrements en masse. Tous les produits formés sont séparés d'une unité de masse. La réaction $\text{CD}_3^+ + \text{CH}_4$ produirait entre autres C_2D_3^+ et $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}^+$ tous les deux à $m/z = 30$. Il aurait été impossible de séparer les deux produits. Pour cette raison l'étude des produits C_2X_3^+ et C_2X_5^+ a été réalisée uniquement sur le système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$.

Les spectres de masse obtenus et les rapports prévus par la statistique combinatoire sont présentés en Figure III-31.

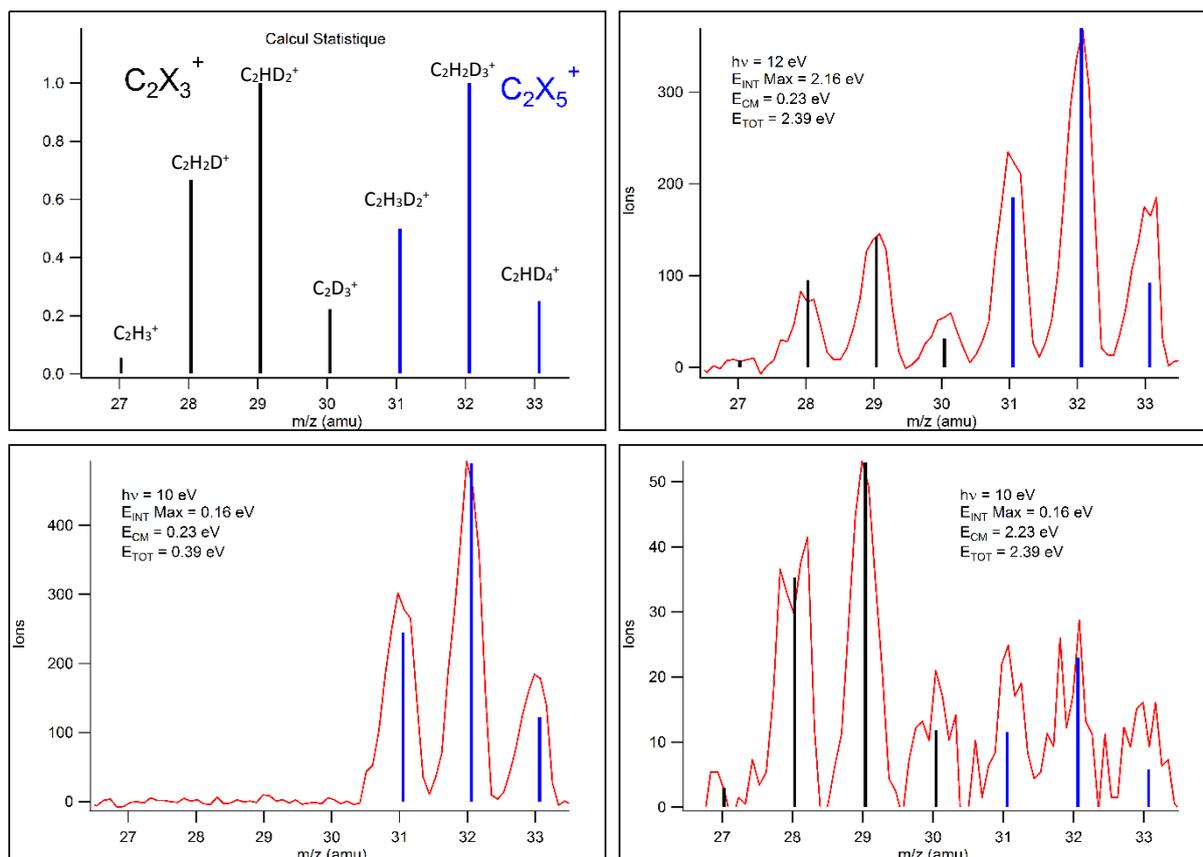


Figure III-31: Spectres de masse des produits $C_2X_3^+$ et $C_2X_5^+$ pour la réaction $CH_3^+ + CD_4$ à différentes énergies de collision et de photon ainsi que les prévisions statistiques (en haut à gauche et comparées aux valeurs expérimentales après normalisation en un point sur le pic le plus intense)

Dans le spectre de masse réalisé à une énergie totale de 0.39 eV (bas-gauche dans la Figure III-31) on observe uniquement les trois produits $C_2X_5^+$ dans des proportions proches à celles prévues par la statistique avec toutefois des pics aux masses extrêmes $C_2H_3D_2^+$ et $C_2HD_4^+$ plus fort que ceux prévus par le calcul statistique. L'énergie de l'ion parent n'est pas assez élevée pour former les produits endothermiques $C_2X_3^+$.

Les deux spectres de masse à énergie totale identique de 2.39 eV ont été réalisés de deux façons différentes. Le premier a été réalisé à une grande énergie de photon $E_{h\nu}$ et une faible énergie cinétique E_{CM} , tandis que le second a été réalisé à faible énergie de photon et grande énergie cinétique. On constate que bien que l'énergie totale soit la même les spectres obtenus sont très différents.

- Dans le spectre à haute énergie de photon (haut-droit), les $C_2X_5^+$ sont majoritaires, de fortes intensités (>200) et les produits sont formés dans les proportions proches de celles prévues par la statistique.
- Dans le spectre à basse énergie de photon, les $C_2X_3^+$ sont légèrement majoritaires mais d'intensités faibles (<50) et les produits sont formés dans les proportions proches de celles prévues par la statistique.

Cette expérience permet de prouver qu'à énergie totale fixée, la répartition entre énergie interne et énergie cinétique a un rôle important sur la réactivité. L'augmentation de l'énergie cinétique n'est pas favorable à la réactivité. En effet dans le spectre de masse à haute énergie cinétique on constate que

les intensités de chaque produit sont plus faibles qu'à basse énergie cinétique. L'augmentation de l'énergie interne apportée au système permet l'ouverture de la voie endothermique de manière plus efficace que l'énergie cinétique.

Nous avons enregistré les sections efficaces de formation des produits $C_2X_5^+$ et $C_2X_3^+$. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux produits $C_2X_5^+$. Leurs sections efficaces en fonction de l'énergie de collision sont présentées en Figure III-32.

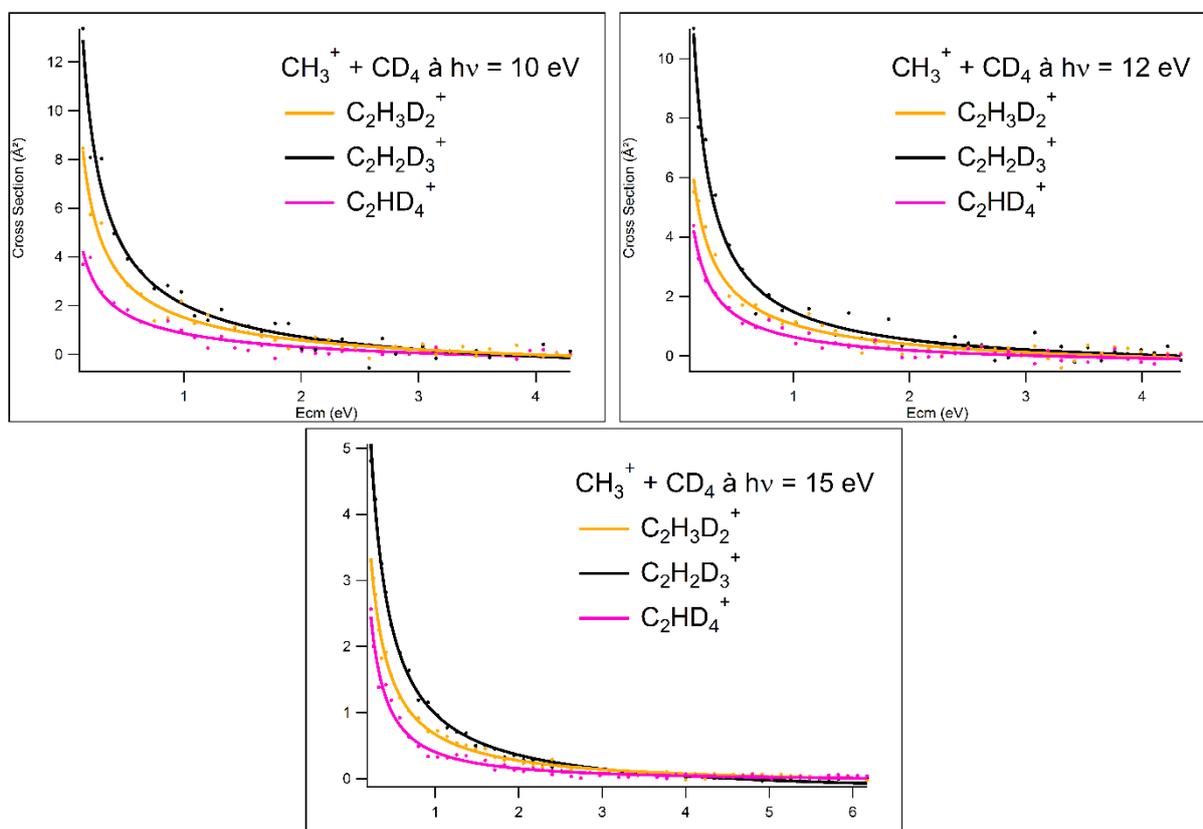


Figure III-32: Sections efficaces absolues de formation des produits $C_2X_5^+$ en fonction de l'énergie de collision à 10 ; 12 et 15 eV d'énergie de photon.

On constate immédiatement que les sections efficaces des trois produits formés possèdent des évolutions similaires et ce aux trois énergies de photon étudiées. Ces évolutions sont caractéristiques d'un mécanisme impliquant la formation d'un complexe $C_2H_3D_4^+$. On observe en outre une diminution de la valeur de la section efficace avec l'énergie de photon. L'ajout d'énergie interne est donc défavorable à la formation de ces produits.

Pour mieux évaluer les dépendances relatives de ces produits, on a porté sur la Figure III-33 les rapports $\sigma(i)/\sigma(\text{somme})$ (avec i un produit $C_2X_5^+$ et somme la somme des sections efficaces des 3 produits) en fonction de l'énergie de collision (courbes en trait plein, échelle de gauche). Les rapports attendus par la statistique combinatoire sont représentés en traits pointillés et se rapportent à l'échelle de droite. Les courbes ne sont représentées que jusqu'à 2 eV d'énergie de collision car au-delà les sections efficaces deviennent si faibles que les rapports n'ont plus de sens. On constate que les produits $C_2H_3D_2^+$ et $C_2HD_4^+$ sont produits en léger excès par rapport à la statistique et que le produit $C_2H_2D_3^+$ est produit en défaut par rapport à la statistique mais que globalement, le rapport entre les trois produits est bien respecté aux trois énergies de photon.

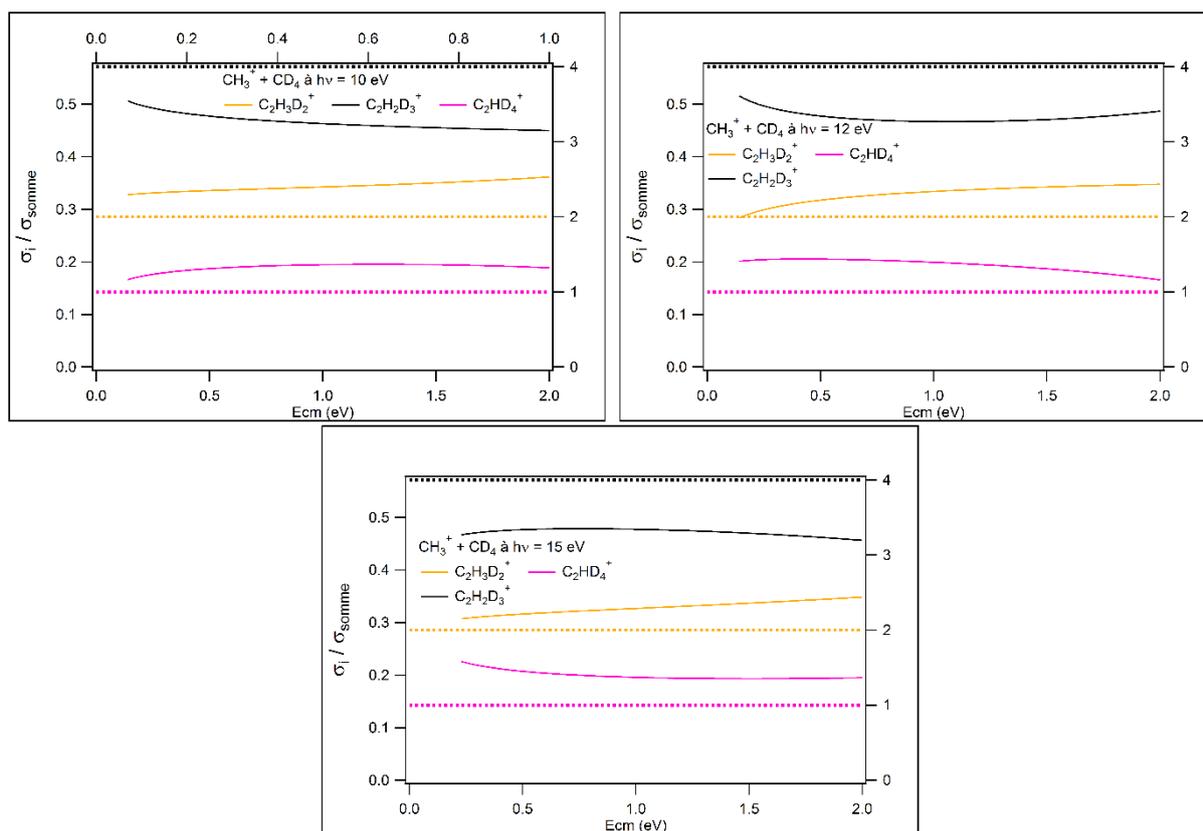


Figure III-33: Rapports expérimentaux $\sigma(i) / \sigma(\text{somme})$ (traits pleins, échelle de gauche) comparés à la statistique combinatoire (pointillés, échelle de droite) en fonction de l'énergie de collision.

Les sections efficaces en fonction de l'énergie de photon sont présentées dans la Figure III-34. On observe la diminution des trois sections efficaces avec l'énergie de photon, ce qui est en accord avec les observations effectuées précédemment. L'ajout d'énergie interne entraîne bien une diminution des produits $C_2X_5^+$. Ces observations semblent aller dans le sens de l'hypothèse émise dans la partie III.2.1.3 (p 65) dans laquelle on supposait la décomposition du $C_2H_5^+$ en $C_2H_3^+ + H_2$ à haute énergie de photon. Les résultats obtenus sur les produits $C_2X_3^+$ nous permettront d'appuyer cette hypothèse.

La Figure III-35 présente les rapports $\sigma(i)/\sigma(\text{somme})$ en fonction de l'énergie de photon à basse énergie de collision. On constate que les deux produits $C_2H_3D_2^+$ et $C_2HD_4^+$ sont produits en excès par rapport à la statistique et que le produit $C_2H_2D_3^+$ est produit en défaut par rapport à la statistique sur toute la gamme d'énergie de photon étudiée.

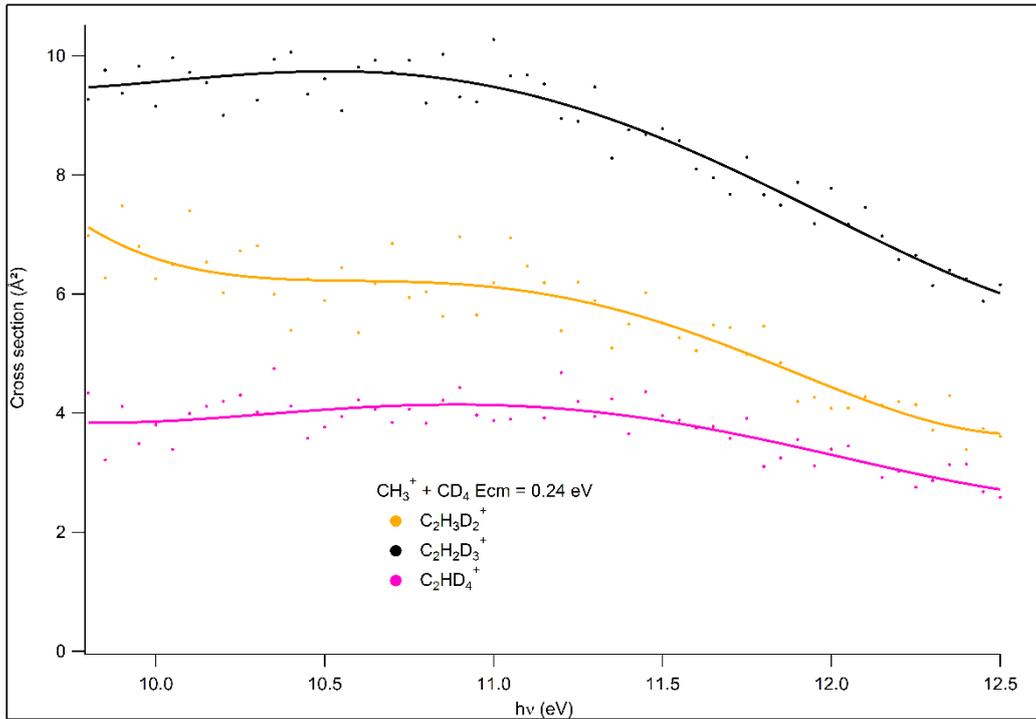


Figure III-34: Sections efficaces absolues de formation des $C_2X_5^+$ en fonction de l'énergie de photon à $E_{cm} = 0.24$ eV.

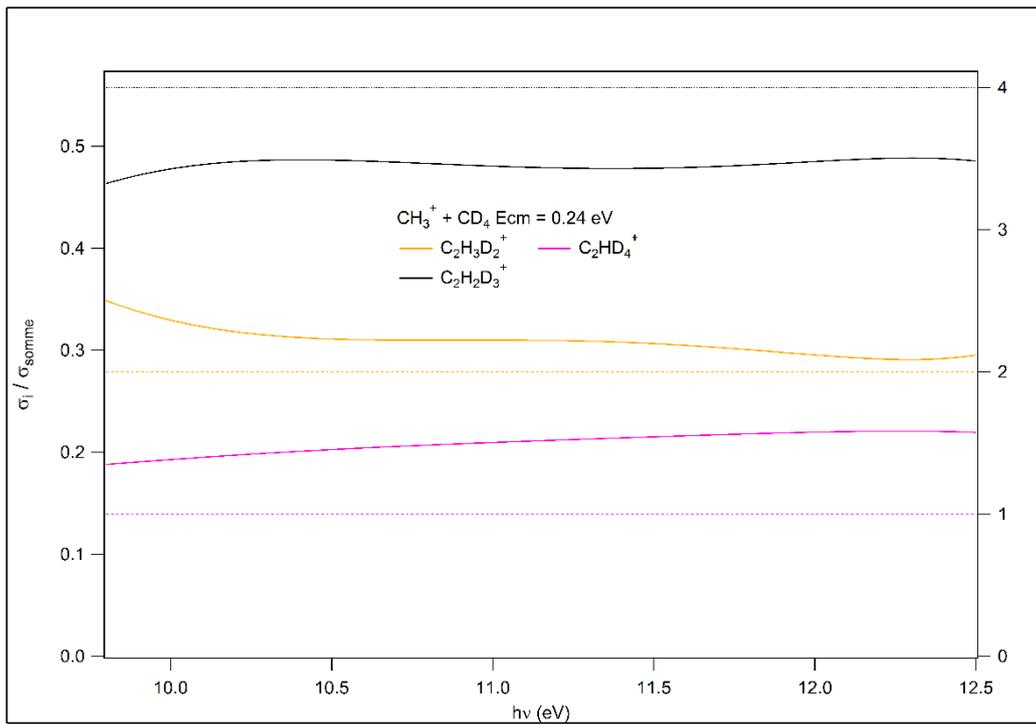


Figure III-35: Rapports $\sigma(i) / \sigma(\text{somme})$ (traits pleins, échelle de gauche) comparés à la statistique combinatoire (pointillés, échelle de droite) en fonction de l'énergie de photon.

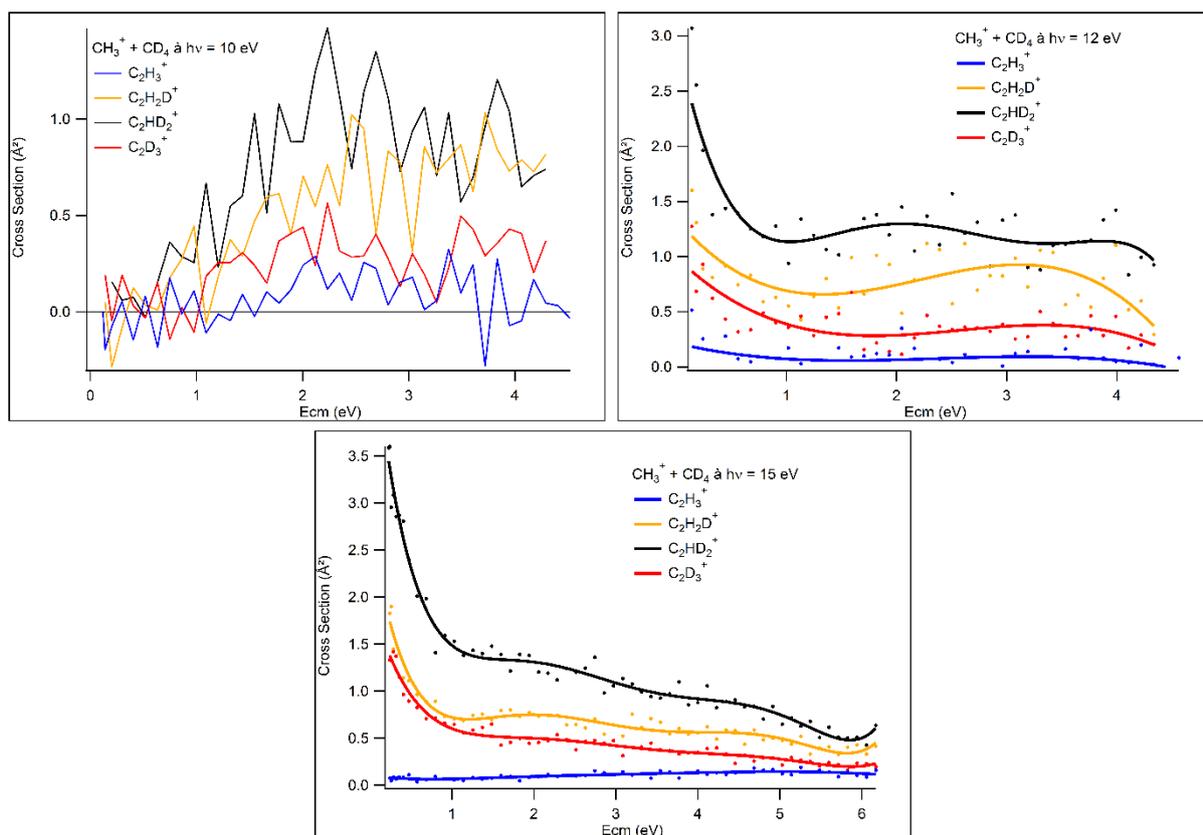


Figure III-36: Sections efficaces absolues de formation des produits $C_2X_3^+$ en fonction de l'énergie de collision à 10 ; 12 et 15 eV d'énergie de photon.

Les sections efficaces de formation des produits $C_2X_3^+$ en fonction de l'énergie de collision sont présentées dans la Figure III-36. Les sections efficaces obtenues à une énergie de photon de 10 eV étant bruitées, les courbes ajustées passant entre les points expérimentaux ne permettaient pas de rendre compte de l'évolution de la section efficace avec l'énergie de collision. Nous avons donc choisi d'uniquement relier les points expérimentaux entre eux. A toutes les énergies de photon, le produit majoritairement formé est $C_2HD_2^+$, suivi de $C_2H_2D^+$ puis $C_2D_3^+$ et enfin $C_2H_3^+$. Cet ordre d'intensité est celui prévu par la statistique combinatoire (voir Table III-7).

A 10 eV, les sections efficaces augmentent avec l'énergie de collision. La formation des produits $C_2X_3^+$ étant endothermique ce résultat n'est pas surprenant.

A 12 eV, les sections efficaces diminuent dans un premier temps jusqu'à environ 1 eV d'énergie de collision puis restent relativement stable. Cette évolution en fonction de l'énergie de collision est semblable à celle observée pour le produit $C_2H_3^+$ observée dans la Figure III-14 (p 62). Cette évolution avait été attribuée à la double population d'ions CH_3^+ présente à 12 eV d'énergie de photon. La population excitée est responsable de la réactivité à basse énergie de collision et la population à l'état fondamental est responsable de la réactivité à plus haute énergie de collision.

A 15 eV, mis à part $C_2H_3^+$, les sections efficaces diminuent avec l'énergie de collision jusqu'à environ 1 eV puis diminuent plus lentement.

La Figure III-37 présente les rapports $\sigma(i)/\sigma(\text{somme})$ en fonction de l'énergie de collision à plusieurs énergies de photon. Les rapports suivent globalement la statistique. Si on regarde plus en détail, on s'aperçoit que les produits $C_2H_3^+$ et $C_2D_3^+$ semblent toujours être produits en excès par rapport à ce qui est prévu par la statistique. Pour la figure à 10 eV, on ne représente les rapports qu'au-dessus de

1 eV d'énergie de collision car les sections efficaces sont trop faibles en-dessous pour être représentatives.

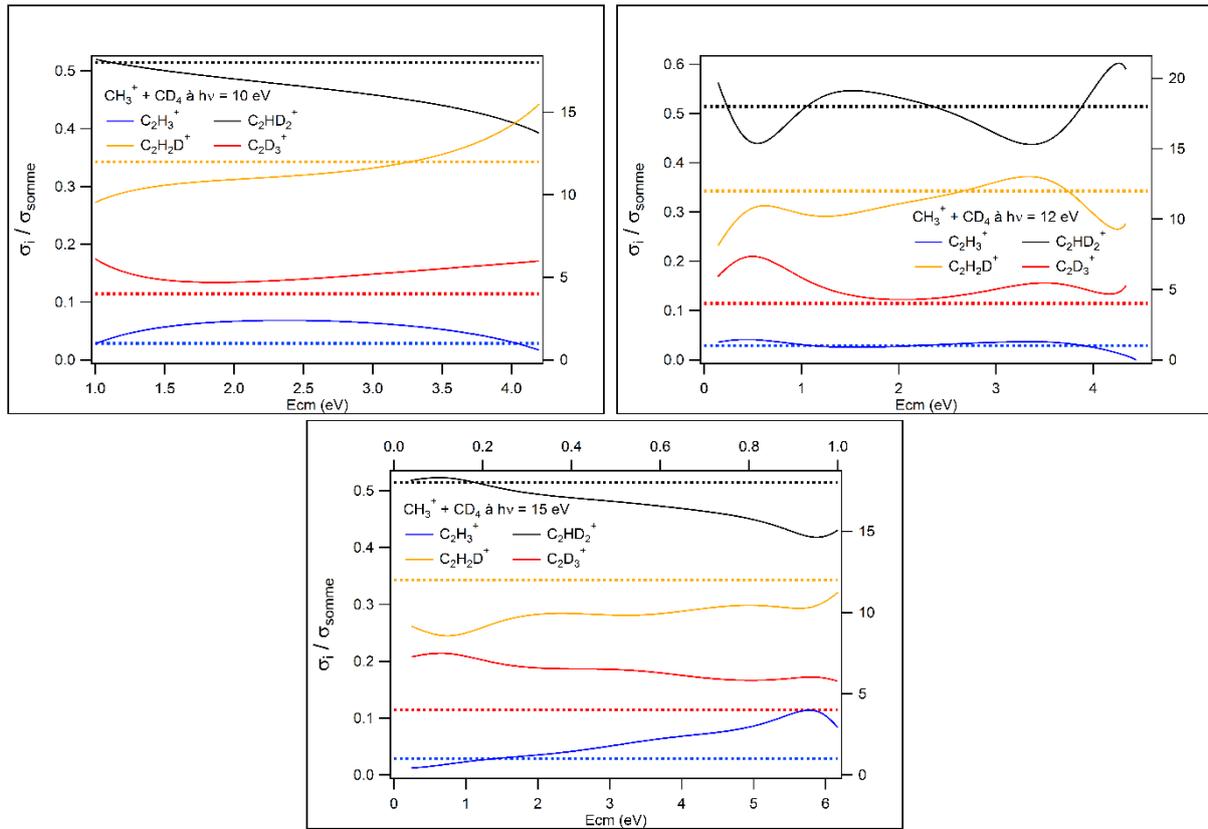


Figure III-37: Rapports $\sigma(i) / \sigma(\text{C}_2\text{HD}_2^+)$ (traits pleins) comparés à la statistique combinatoire (pointillés) en fonction de l'énergie de collision.

La Figure III-38 présente les sections efficaces de formation des produits C_2X_3^+ en fonction de l'énergie de photon à $E_{\text{cm}} = 0.24$ eV.

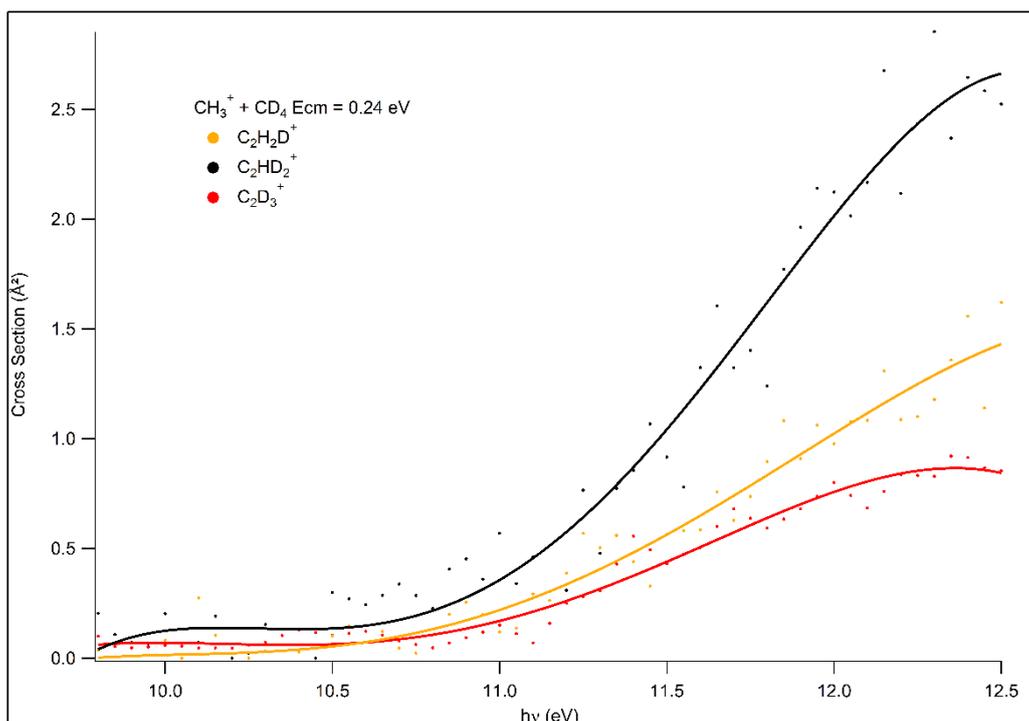


Figure III-38: Sections efficaces absolues de formation des $C_2X_3^+$ en fonction de l'énergie de photon à $E_{cm} = 0.24$ eV.

A basse énergie de photon, les sections efficaces des produits sont quasi-nulles. L'énergie de collision étant elle aussi faible, le système ne possède pas suffisamment d'énergie pour former les ions $C_2X_3^+$. Malheureusement la section efficace absolue de formation du produit $C_2H_3^+$ n'a pas pu être enregistrée. Les sections efficaces augmentent avec l'énergie de photon à partir de 10.7 eV. L'ordre des intensités reste le même que celui observé dans les scans en fonction de l'énergie de collision et prévu par la statistique combinatoire.

La Figure III-39 présente les rapports $\sigma(i)/\sigma(\text{somme})$ en fonction de l'énergie de photon. On retrouve que l'ordre est respecté là aussi par rapport aux calculs statistiques avec $C_2H_2D^+$ en léger défaut et $C_2D_3^+$ en léger excès sur toute la gamme d'énergie de photon étudiée. On ne représente les rapports qu'au-dessus de 10.5 eV d'énergie de photon car les sections efficaces sont trop faibles en-dessous pour que les rapports aient un sens.

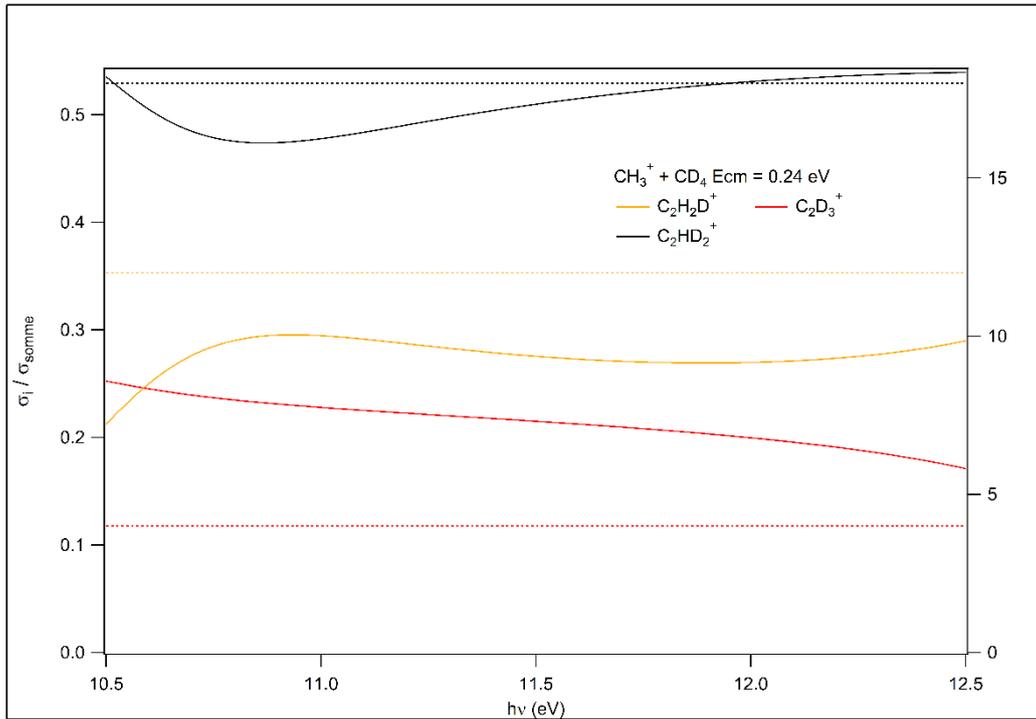


Figure III-39: Rapports $\sigma(i) / \sigma(\text{somme})$ (traits pleins) comparés à la statistique combinatoire (pointillés) en fonction de l'énergie de photon.

Des expériences complémentaires sur ce système ont été réalisées au laboratoire. Dans ces expériences l'ion parent CH_3^+ a été formé par impact électronique sur le CH_3Cl (ionisation dissociative). Les spectres de masses obtenus à différentes énergies de collision sont présentés dans la Figure III-40.

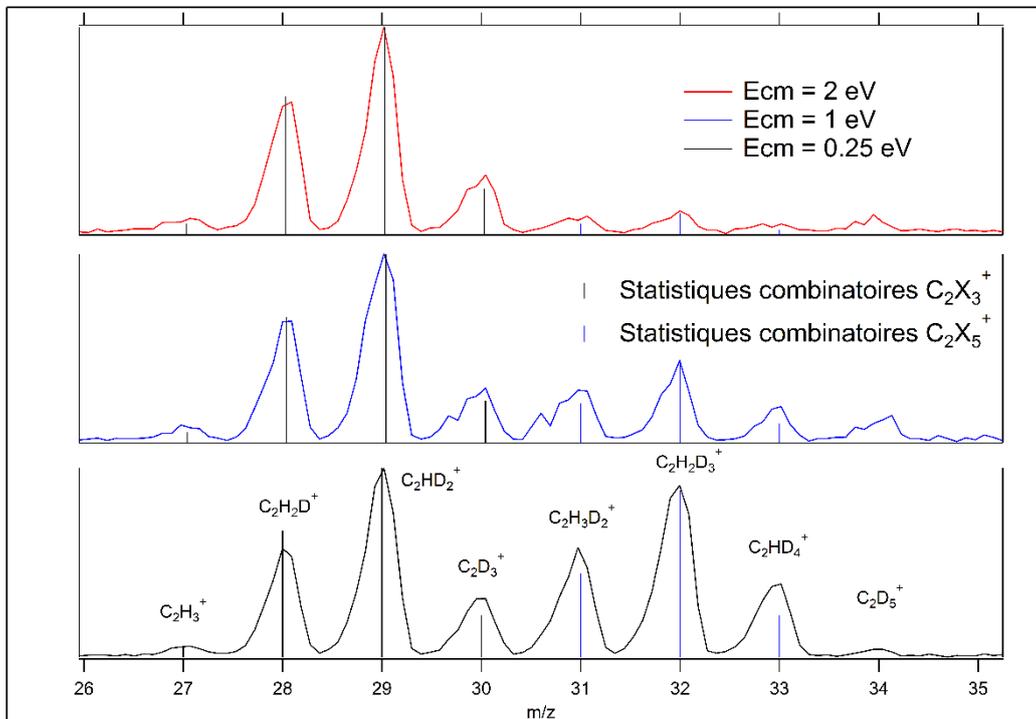


Figure III-40: Spectres de masse du système $CH_3^+ + CD_4$ à différentes énergies de collision avec des ions CH_3^+ formés par impact électronique sur CH_3Cl .

Les barres verticales représentent les rapports obtenus par statistique combinatoire. Les différentes échelles de gauche ont été normalisées à la section efficace absolue du produit majoritairement formé, le $C_2HD_2^+$. A basse énergie de collision, on constate que le produit $C_2HD_2^+$, dont la formation est endothermique, est aussi intense que le produit $C_2H_2D_3^+$, dont la production est exothermique. L'énergie de collision étant faible, c'est l'énergie interne du parent qui permet la formation des produits $C_2X_3^+$. Cette observation permet de confirmer le fait que les ions CH_3^+ formés par impact électronique sur CH_3Cl possèdent suffisamment d'énergie interne pour former les produits $C_2X_3^+$. Comme observé précédemment, l'apport d'énergie de collision dans le système entraîne une diminution des produits $C_2X_5^+$ ce qui rend les produits $C_2X_3^+$ majoritaires. On observe également un peu de $C_2D_5^+$ formé par la réaction secondaire $CD_3^+ + CD_4 \rightarrow C_2D_5^+ + D_2$.

III.2.3 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$

Ce système, ainsi que tous les systèmes qui seront présentés plus loin, a dans un premier temps été étudié au laboratoire avec les précurseurs CH_4 et CH_3Cl . Cela nous a permis d'avoir une première idée de l'impact de l'énergie, interne et de collision, sur la réactivité. Nous avons pu réaliser au laboratoire des scans en masse afin de découvrir les produits formés en fonction du précurseur utilisé (CH_4 ou CH_3Cl). Ceci nous a permis de gagner du temps lors des expériences au synchrotron SOLEIL car nous connaissions déjà les gammes de m/z à explorer. Je présenterai par la suite uniquement les résultats obtenus à SOLEIL.

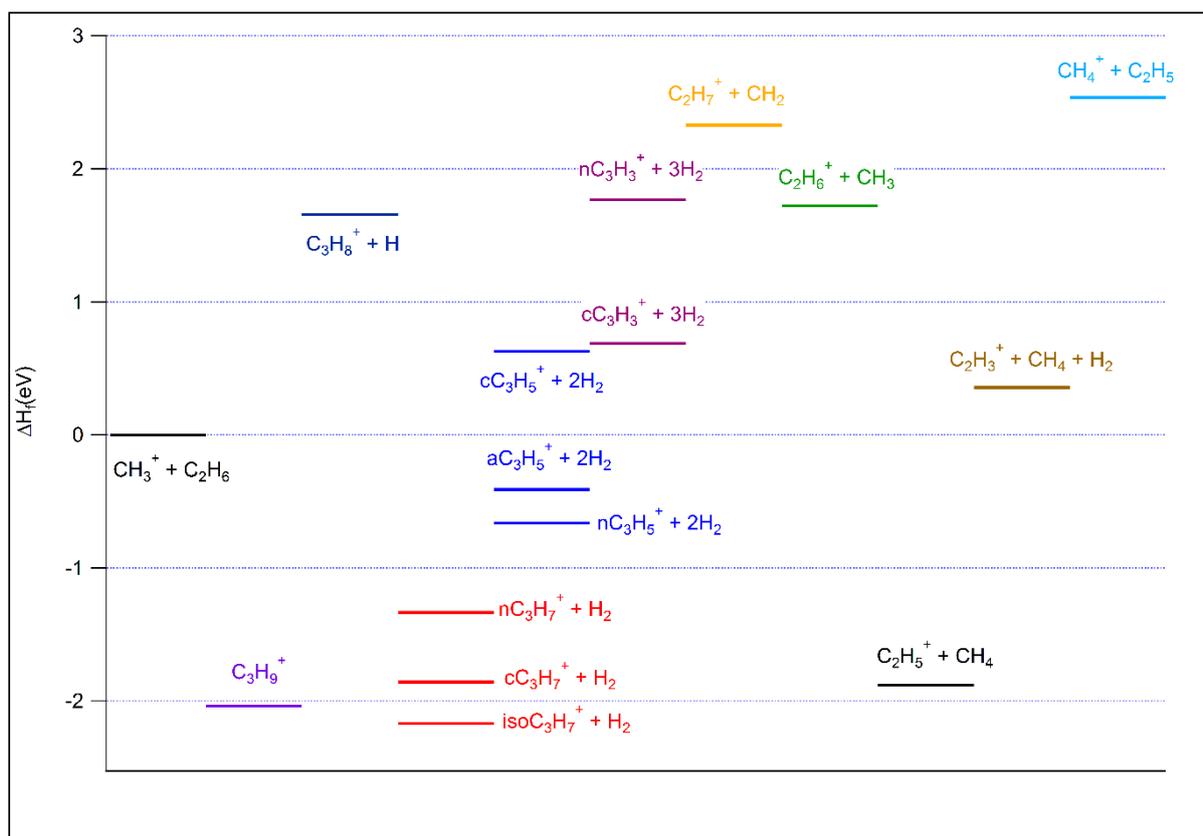


Figure III-41: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$

Le diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ est présenté dans la Figure III-41. On constate que ce système possède de nombreuses voies de sorties potentielles. La formation des produits C_2H_5^+ et les deux isomères de C_3H_7^+ est exothermique, comme deux des trois isomères du C_3H_5^+ . Les autres produits sont tous endothermiques. On retrouve des produits formés par des mécanismes similaires dans le système $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$.

On retrouve :

- La formation de produits à partir d'un complexe suivi d'une perte d'une, deux ou trois molécules de H_2 (C_3H_7^+ , C_3H_5^+ et C_3H_3^+ respectivement) comparable à la formation des produits C_2H_5^+ et C_2H_3^+ du système $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$. Le produit C_3H_3^+ n'a cependant pas été observé expérimentalement.
- La réaction de transfert de H^- formant $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_4$
- La réaction de transfert de charge formant $\text{C}_2\text{H}_6^+ + \text{CH}_3$
- La dissociation de C_2H_5^+ en $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$

Nous avons étudié l'évolution des sections efficaces de formation des produits en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photons. La Figure III-42 présente l'évolution des sections efficaces d'absorption en fonction de l'énergie de collision dans le centre de masse à deux énergies de photons différentes 10 et 12 eV.

Le produit majoritairement formé est $C_2H_5^+$, comme prévu par la littérature[8], produit par le mécanisme suivant : $CH_3^+ + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^+ + CH_4$. Il peut s'agir d'un mécanisme de transfert de H^- ou d'un mécanisme passant par un complexe suivi d'une perte de CH_4 . La section efficace de formation de $C_2H_5^+$ diminue avec l'énergie cinétique aux deux énergies de photons utilisées mais est très supérieure à 0 à haute énergie de collision contrairement à ce qui est observé pour la formation de $C_2H_5^+$ avec le méthane. Il est donc possible d'avoir une compétition entre les deux mécanismes. On sait que les sections efficaces de formation des produits formés par l'intermédiaire d'un complexe diminuent très rapidement avec l'énergie de collision et deviennent nulles à haute énergie de collision ce qui pourrait expliquer la diminution rapide de la section efficace aux basses énergies de collision. La section efficace non nulle aux hautes énergies de collision pourrait donc être due au mécanisme de transfert direct de H^- pour lequel une forte énergie de collision n'implique pas forcément une section efficace nulle.

Le deuxième produit observé est $C_2H_3^+$ provenant probablement de la décomposition du $C_2H_5^+$ formé par transfert de H^- . Il peut également provenir de la formation du complexe $C_3H_9^+$ se décomposant en $C_3H_7^+ + H_2$ suivie de la décomposition du $C_3H_7^+$ en $C_2H_3^+ + CH_4$. On observe cependant très peu de $C_3H_7^+$ formé donc cette hypothèse est peu probable. Au contraire, la réaction de transfert d'hydrure est forte et beaucoup d'ions $C_2H_5^+$ sont formés. Ces ions $C_2H_5^+$ sont susceptibles de se décomposer en $C_2H_3^+ + H_2$ lorsque l'énergie disponible augmente (comme c'est le cas du méthane même si le produit $C_2H_5^+$ est ici formé par transfert de H^- et non par complexe suivi d'une perte de H_2). On observe que la section efficace de formation de $C_2H_3^+$ augmente jusqu'à environ 2 eV puis reste stable. On constate cependant une grosse différence par rapport au système $CH_3^+ + CH_4$: l'ajout d'énergie interne à basse énergie de collision n'a que peu d'influence sur la section efficace de formation de $C_2H_3^+$ alors que l'enthalpie de formation est plus faible (0.4 eV au lieu de 1 eV pour le méthane). Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- Est-ce parce que l'ion $C_2H_5^+$ est formé par transfert de H^- et non par un complexe ?
- Lors de la formation des produits $C_2H_5^+ + CH_4$, le CH_4 pourrait prendre plus d'énergie que le H_2 (lors de la réaction $CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$) ce qui laisserait moins d'énergie disponible pour la dissociation de $C_2H_5^+$.
- La grande partie de l'énergie disponible resterait dans l'ion CH_3^+ qui devient le neutre CH_4 par transfert de H^- ce qui laisserait l'ion $C_2H_5^+$ avec peu d'énergie.

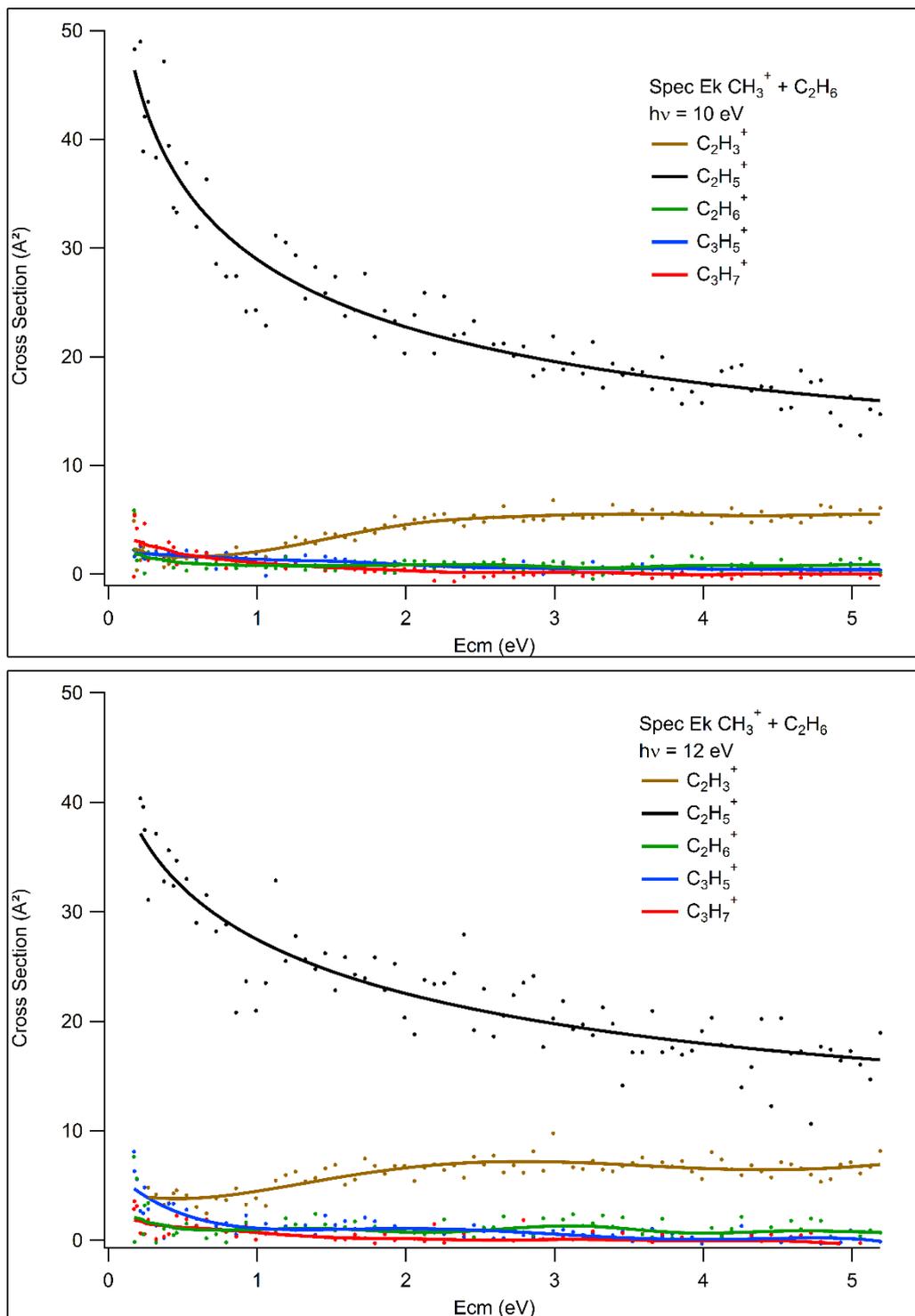


Figure III-42: Sections efficaces de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

Les trois autres produits observés possèdent des sections efficaces de formation faibles sur toute la gamme d'énergie cinétique étudiée.

- L'ion C_2H_6^+ , dont la formation par transfert de charge est endothermique, possède une section efficace de formation faible (proche de 1 \AA^2) sur toute la gamme d'énergie de collision et de photon étudiée.

- L'ion $C_3H_7^+$, formé par la dissociation du complexe $C_3H_9^+$ en $C_3H_7^+ + H_2$, possède une section efficace de formation faible, environ 3 \AA^2 à basse énergie de collision et de photon, qui diminue rapidement avec l'énergie de collision avant de devenir nulle

La section efficace de formation de l'ion $C_3H_5^+$ se comporte de la même façon que celle de $C_3H_7^+$ bien que celle-ci soit légèrement plus importante à 12 eV d'énergie de photon. Ceci pourrait être dû à la formation endothermique de l'isomère cyclique de $C_3H_5^+$.

La Figure III-43 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie des photons à deux énergies de collision différentes. Le produit majoritaire est toujours $C_2H_5^+$. Pour les deux énergies cinétiques étudiées, on constate que la section efficace est stable jusqu'à 11.5 eV puis diminue lentement avec l'énergie de photons. Dans le cas du produit $C_2H_3^+$ à basse énergie cinétique, on observe une augmentation lente de la section efficace de formation jusqu'à 11.5 eV puis une augmentation plus rapide. L'apport d'énergie interne permet donc de former le produit endothermique $C_2H_3^+$. L'augmentation plus rapide de la section efficace au-dessus de 11.5 eV coïncide avec la diminution de la section efficace du produit $C_2H_5^+$. Cette observation est un autre point en faveur de l'hypothèse de la production de $C_2H_3^+$ par dissociation du $C_2H_5^+$. A plus haute énergie de collision, les sections efficaces restent constantes sur la gamme d'énergie de photons étudiée. Le système possédant suffisamment d'énergie cinétique pour former le produit endothermique $C_2H_3^+$ l'ajout d'énergie interne supplémentaire n'a pas d'influence sur la réactivité.

La réaction majoritaire de ce système est donc le transfert de H^+ , bien supérieur à la formation d'un complexe avec perte de H_2 qui était le processus majoritaire du système $CH_3^+ + CH_4$. Le transfert de H^+ est sensible à l'énergie de collision, mais pas autant que la formation du complexe et la perte de H_2 , et peu sensible à l'énergie de photon.

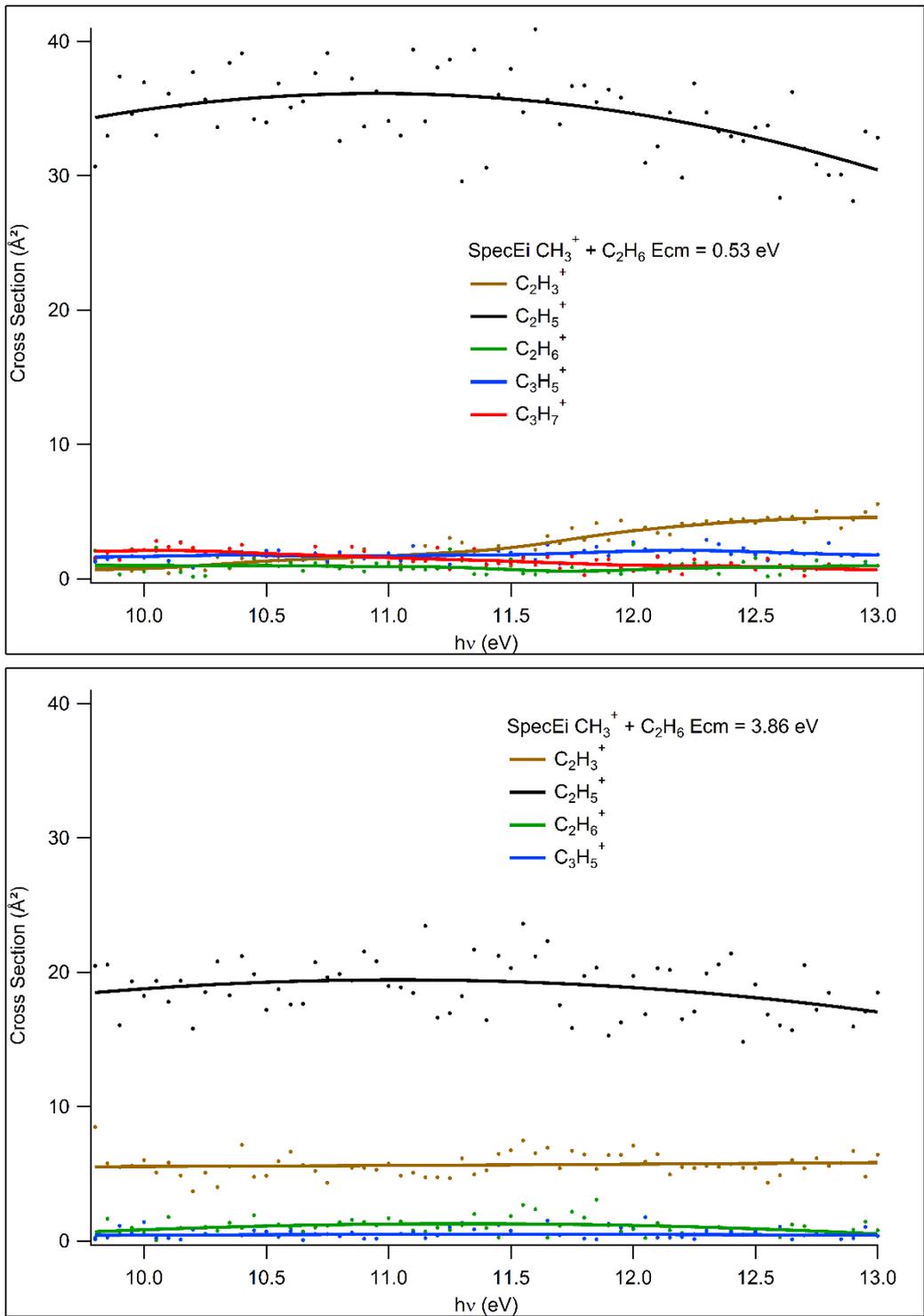


Figure III-43 : Sections efficaces de formation des produits du système CH₃⁺ + C₂H₆ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques différentes

III.2.4 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$

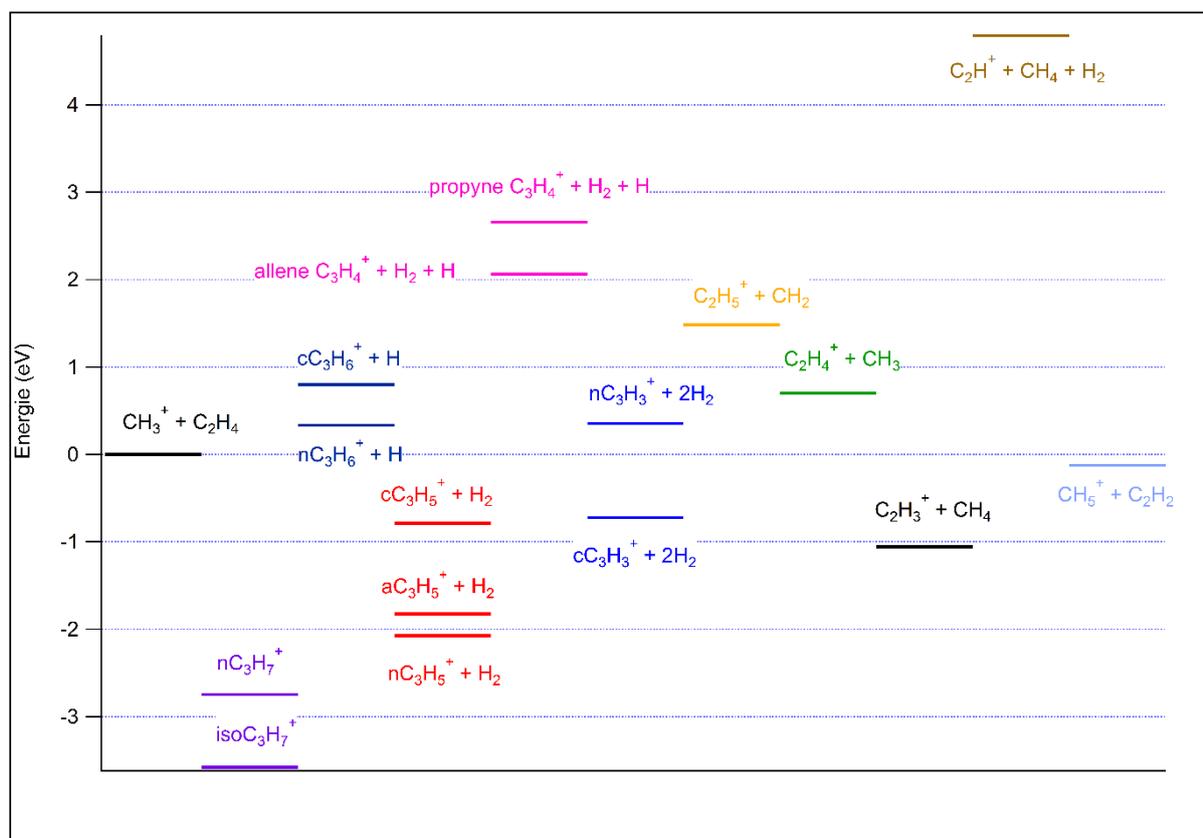


Figure III-44: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$

D'après le diagramme énergétique, on peut s'attendre à la formation des produits exothermiques CH_5^+ , C_2H_3^+ , C_3H_3^+ et C_3H_5^+ sans apport d'énergie au système. Tous les autres produits sont endothermiques. On retrouve des produits formés par des mécanismes observés précédemment :

- C_2H_3^+ formé par transfert de H^- ou complexe et perte de CH_4
- C_2H_4^+ formé par transfert de charge
- C_3H_5^+ et C_3H_3^+ qui sont formés à partir d'un complexe suivi d'une perte d'une ou deux molécules de H_2

Ces quatre produits sont les seuls qui ont été observés lors de nos expériences.

La Figure III-45 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de collision dans le centre de masse à deux énergies de photons 10 et 12 eV.

Le produit majoritairement formé aux deux énergies de photons est C_2H_3^+ , formé par transfert de H^- . Sa section efficace de formation diminue avec l'énergie de collision mais ne devient pas nulle à haute énergie de collision. Cette évolution est semblable à celle observée pour la formation de C_2H_5^+ par transfert de H^- dans le système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$. On peut donc à nouveau supposer une compétition entre les deux mécanismes possibles.

Le deuxième produit le plus abondant est C_3H_5^+ , provenant de la formation du complexe C_3H_7^+ suivi d'une perte de H_2 . La section efficace de formation de ce produit est forte à basse énergie de collision (car formation exothermique) puis diminue avec l'énergie cinétique aux deux énergies de photon étudiées ce qui est caractéristique des mécanismes impliquant la formation d'un complexe.

Pour $C_3H_3^+$, la section efficace reste constante et proche de 0 à basse énergie de photons, alors qu'à haute énergie de photon, elle est différente de zéro à basse énergie de collision puis diminue avec celle-ci. $C_3H_3^+$ peut être formé par la décomposition de $C_3H_5^+$ en $C_3H_3^+$ + H_2 comme observé pour les produits $C_2H_5^+$ et $C_2H_3^+$ dans les systèmes précédents. L'évolution de la section efficace est donc là aussi caractéristique d'un mécanisme passant par un complexe.

On observe que la section efficace absolue de formation de $C_2H_4^+$ augmente légèrement avec l'énergie de collision ce qui peut être attendu pour un produit dont la formation est endothermique.

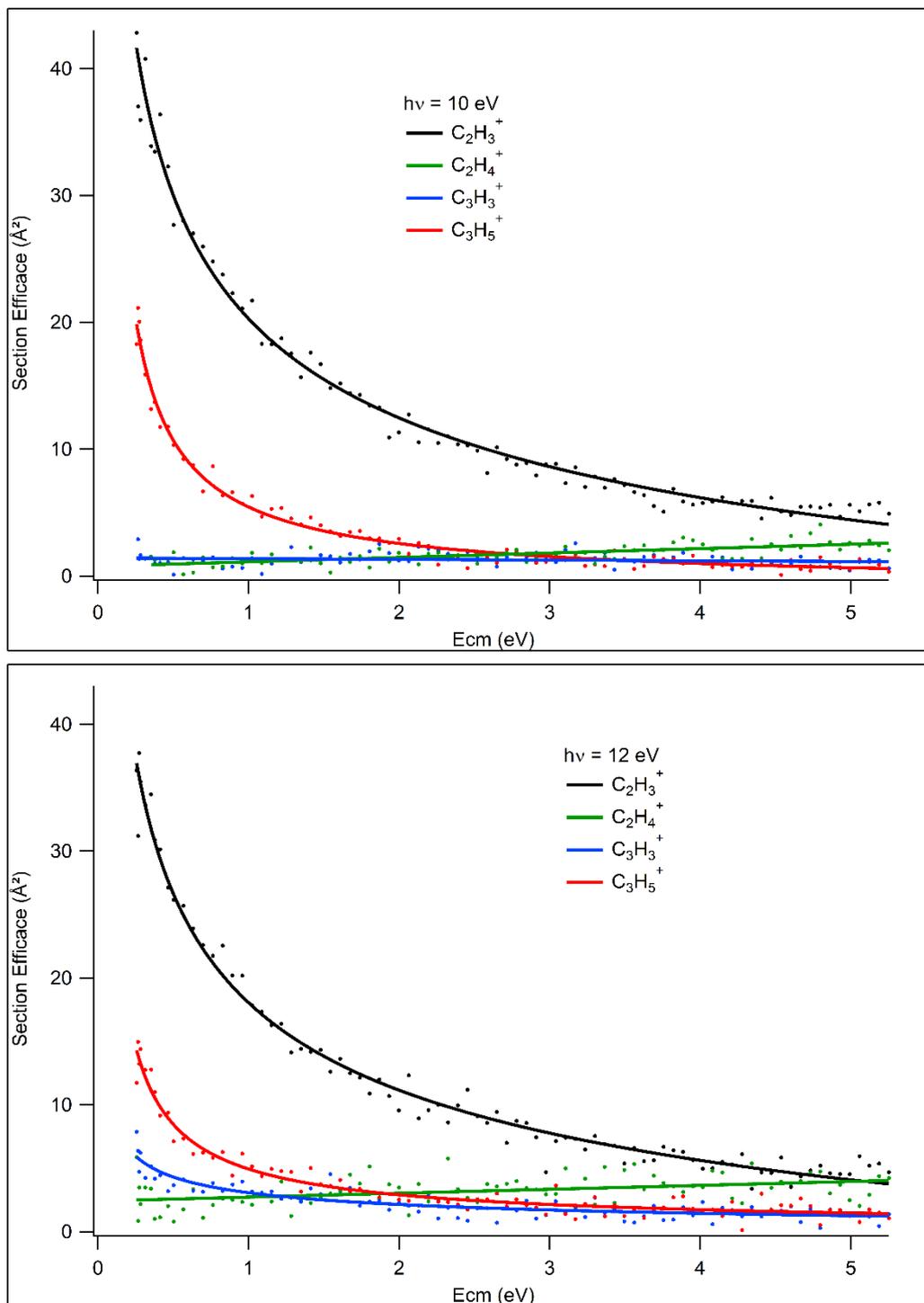


Figure III-45: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $CH_3^+ + C_2H_4$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

La Figure III-46 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie des photons à deux énergies de collision 0.7 et 3.95 eV.

Le produit majoritairement formé est toujours le $C_2H_3^+$, on peut voir que la section efficace absolue de formation du produit tend à diminuer avec l'énergie de photons à partir de 11 eV à basse énergie de collision, ce qui peut être dû à l'ouverture de nouvelles voies réactives comme la formation de $C_3H_3^+$. La section efficace reste stable à haute énergie de collision.

A basse énergie de collision, $C_3H_5^+$ est le deuxième produit le plus formé en accord avec les résultats précédents en fonction de l'énergie de collision. Sa section efficace de formation est constante jusqu'à 11 eV puis diminue légèrement. Elle reste relativement constante à haute énergie de collision.

On constate que la section efficace de formation du produit $C_3H_3^+$ est constante et faible à basse énergie de photons puis augmente avec l'énergie de photons à partir de 11 eV. A plus haute énergie de collision, la section efficace reste constante et quasiment égale à celle de $C_3H_5^+$. Deux isomères sont possibles pour le produit $C_3H_3^+$: l'isomère cyclique $cC_3H_3^+$ dont la formation est exothermique, et l'isomère linéaire $nC_3H_3^+$ dont la formation est endothermique. La section efficace n'étant pas nulle à basse énergie de collision ou de photons, on peut supposer que l'isomère cyclique est formé. L'augmentation de la section efficace avec l'énergie interne permet de supposer que l'isomère linéaire est formé et est la forme favorisée par l'ion $C_3H_3^+$. Le scan en énergie de photon à basse énergie cinétique (Figure III-46 haut) montre que la somme des sections efficaces de formation des produits $C_3H_3^+$ et $C_3H_5^+$ est quasiment constante sur la gamme d'énergie de photons étudiée. Cette observation irait dans le sens de l'hypothèse de la décomposition du $C_3H_5^+$ en $C_3H_3^+$ + H_2 . Si c'est le cas, on peut supposer que l'ion $C_3H_3^+$ conserve la géométrie de l'ion $C_3H_5^+$. Si l'ion $C_3H_3^+$ est principalement formé dans sa forme linéaire alors cela signifierait que l'ion $C_3H_5^+$ est également principalement dans sa forme linéaire. On reviendra sur l'interprétation de ce résultat dans la discussion.

La section efficace de formation de $C_2H_4^+$ augmente plus rapidement avec l'énergie de photon qu'avec l'énergie de collision. L'ajout d'énergie interne ou de collision permet donc la formation de $C_2H_4^+$.

On peut situer le système $CH_3^+ + C_2H_4$ comme un système intermédiaire entre CH_4 et C_2H_6 . Ici, on observe une proportion plus équilibrée entre les ions formés par réaction de transfert de H^- ($C_2H_3^+$) et ceux formés par l'intermédiaire d'un complexe suivi de perte de un ou deux H_2 ($C_3H_5^+$ et $C_3H_3^+$) alors que le système méthane est principalement dominé par le mécanisme de complexe et perte de H_2 et 2 H_2 (pour former $C_2H_5^+$ et $C_2H_3^+$) et le système éthane dominé par le mécanisme de transfert de H^- (pour former $C_2H_5^+$).

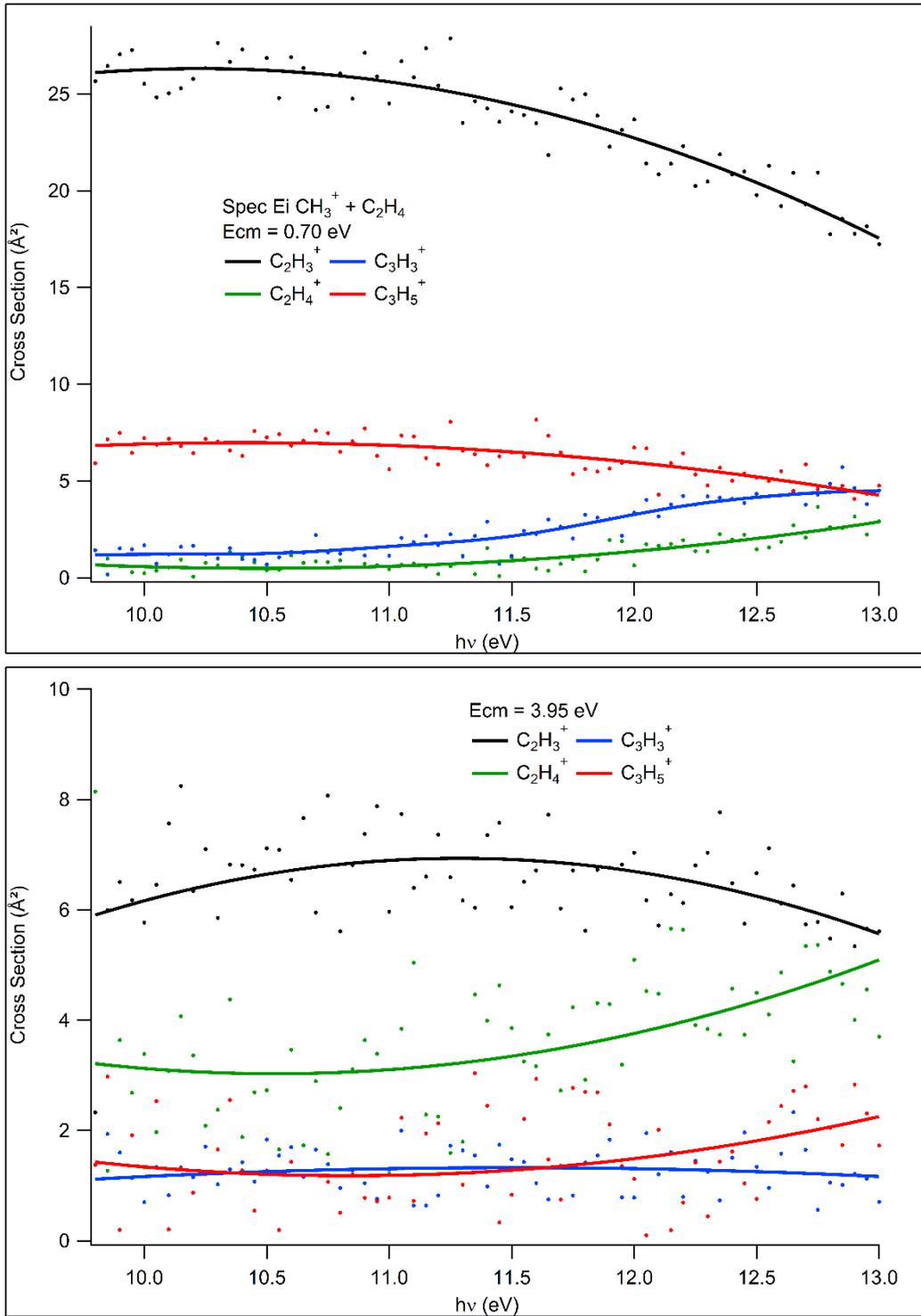


Figure III-46: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.

III.2.5 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$

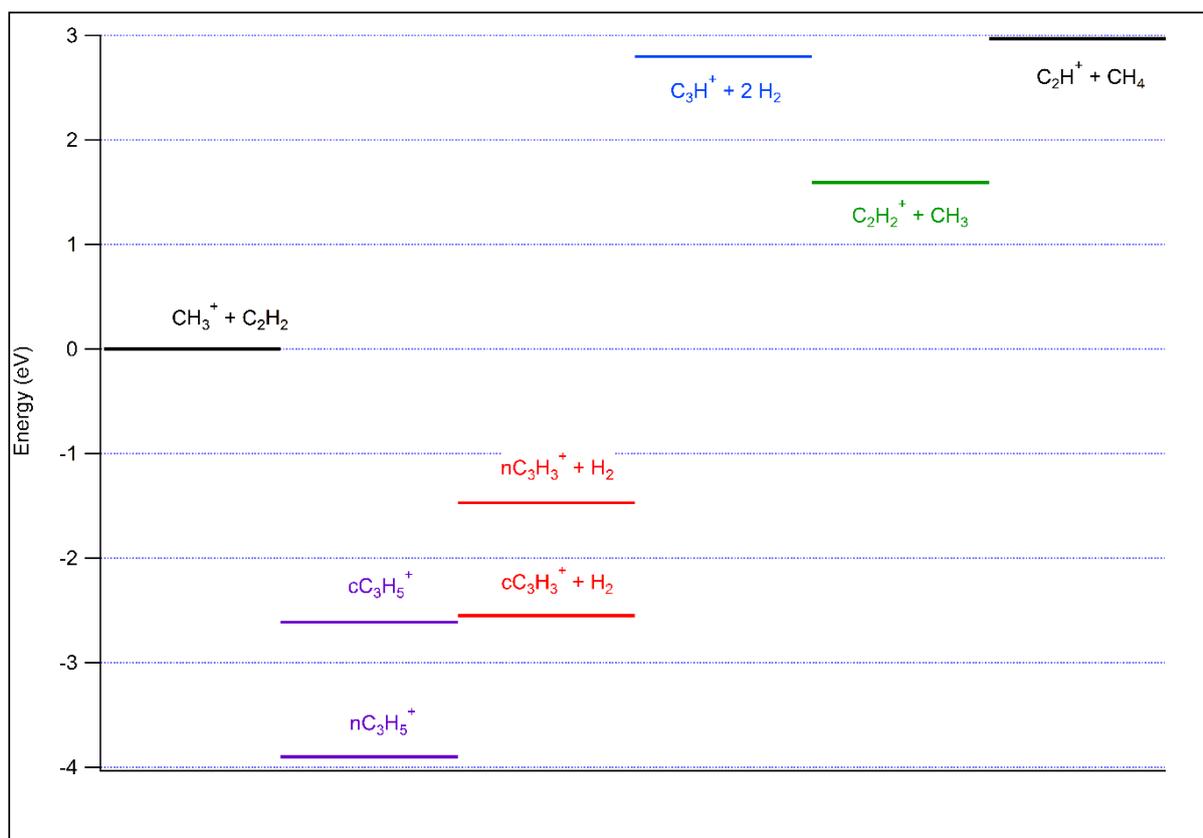


Figure III-47: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$

Le diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$, présenté en Figure III-47 ci-dessus, est relativement simple au regard des systèmes étudiés précédemment. Ceci étant dû au nombre réduit d'atomes impliqués dans ce système. On retrouve des produits issus de mécanismes rencontrés précédemment comme C_3H_3^+ , provenant de la formation d'un complexe suivie d'une perte de H_2 , C_2H_2^+ , provenant du transfert de charge, et C_2H^+ , résultant d'un transfert de H^- . Seuls les produits C_3H_3^+ et C_2H_2^+ ont été observés expérimentalement

La Figure III-48 présente les sections efficaces absolues de formation des produits C_2H_2^+ et C_3H_3^+ en fonction de l'énergie de collision à deux énergies de photons. Le produit C_3H_3^+ est le produit majoritairement formé. Sa section efficace absolue de formation est forte dès les basses énergies de collision, la formation du produit étant exothermique, et diminue très rapidement quand l'énergie de collision augmente et ce aux deux énergies de photons étudiées. Cette évolution a déjà été observée dans les systèmes précédents et est caractéristique d'un mécanisme de formation d'un complexe.

La formation du produit C_2H_2^+ étant endothermique par environ 1.6 eV, on ne s'attend pas à l'observer sans ajout d'énergie. C'est ce que l'on observe dans les deux scans en énergie de collision. Pour faciliter la lecture, nous avons multiplié la section efficace par 5. La section efficace augmente lentement avec l'énergie de collision et ce aux deux énergies de photon étudiées. On observe tout de même que la section efficace de formation du produit augmente plus rapidement à 12 eV qu'à 10 eV. Le seuil avant l'augmentation est situé à plus basse énergie de collision à 12 eV (environ 0.9 eV) qu'à 10 eV (environ 1.6 eV). A haute énergie de collision, la section efficace est légèrement plus importante à 12 eV qu'à 10 eV. L'énergie interne apportée par les photons est donc favorable à la formation du C_2H_2^+ .

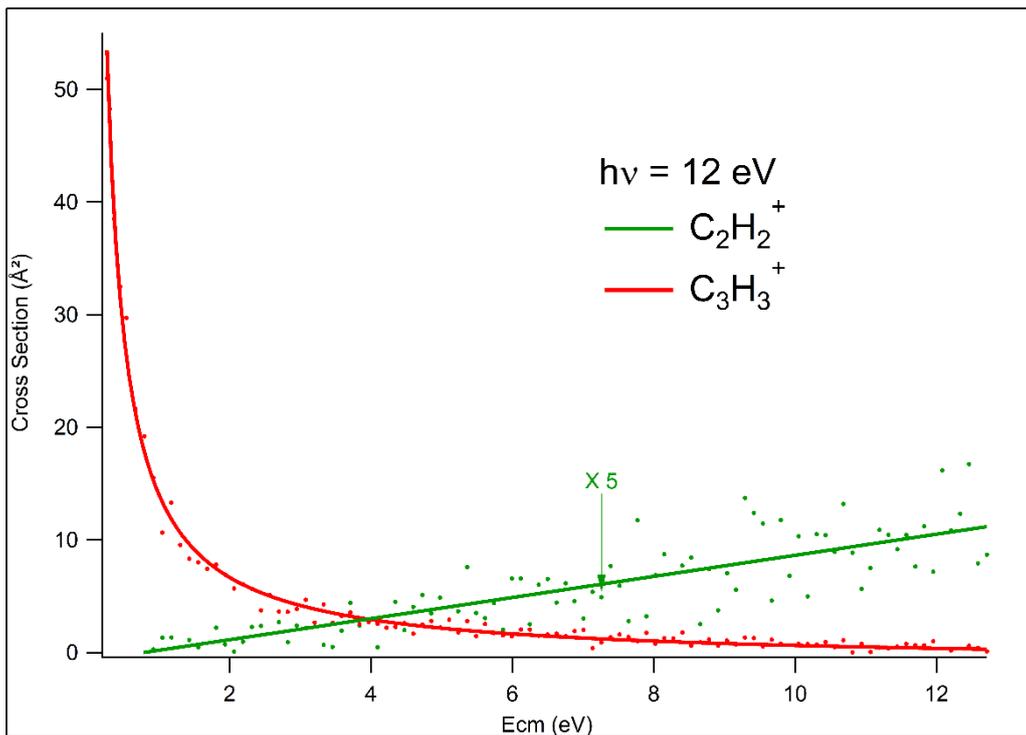
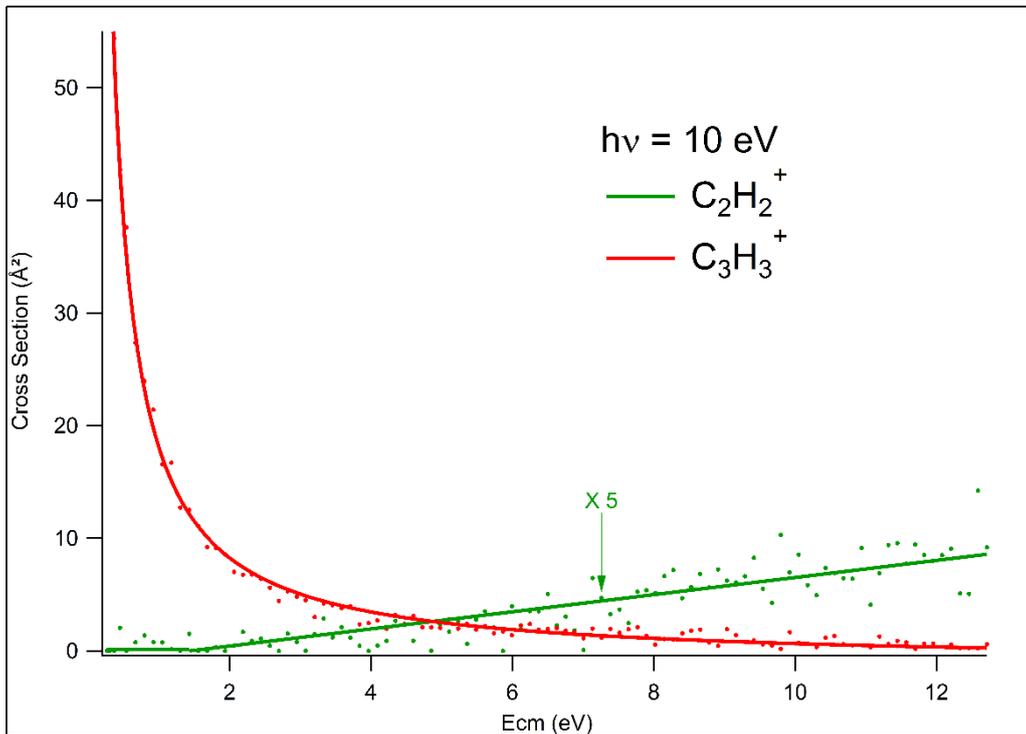


Figure III-48 : Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

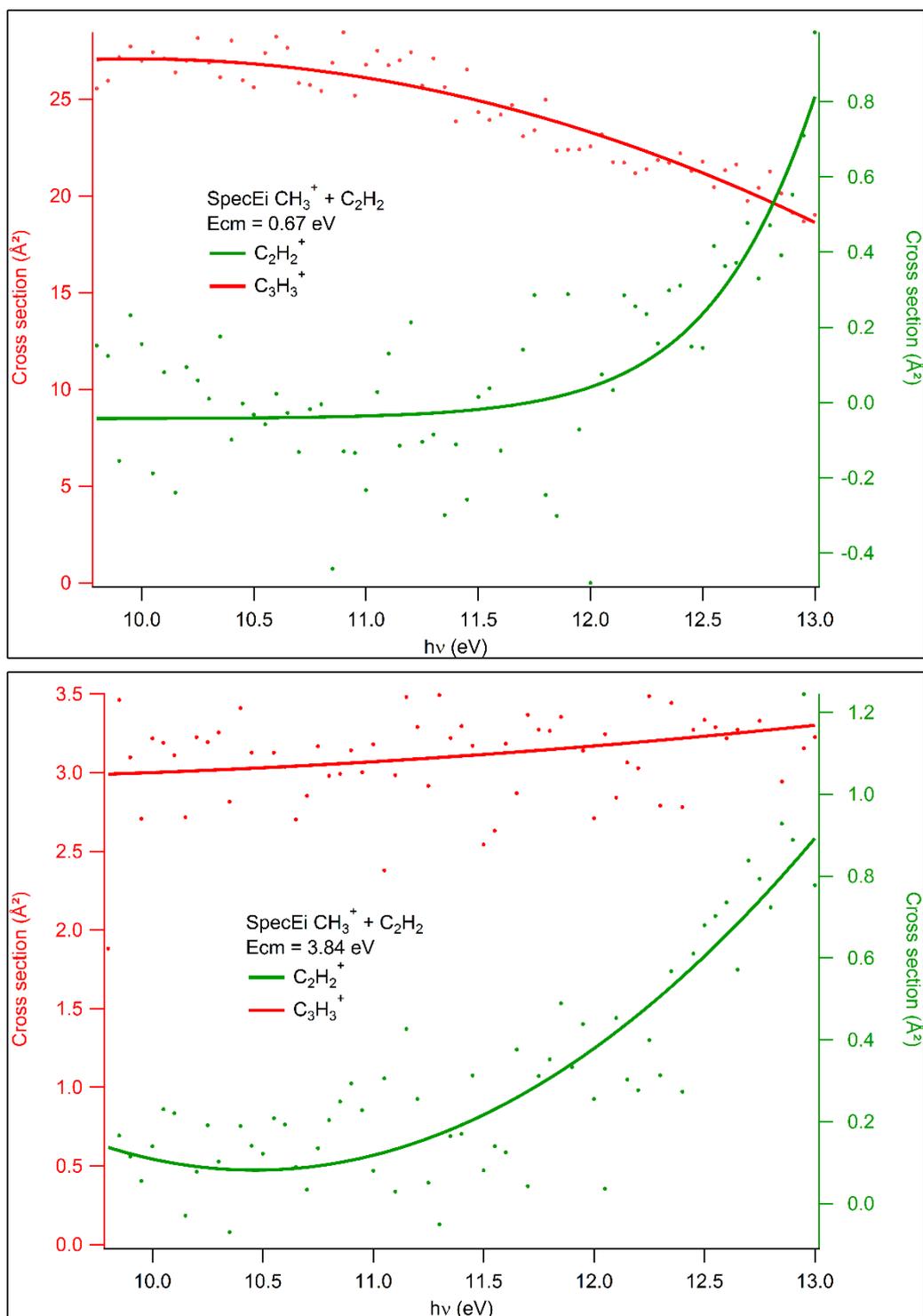


Figure III-49 : Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques. C_2H_2^+ est représenté sur l'échelle de droite et C_3H_3^+ sur celle de gauche.

La Figure III-49 présente les sections efficaces absolues de formation des produits C_2H_2^+ et C_3H_3^+ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies de collision différentes. A basse énergie de collision, on constate que l'apport d'énergie interne via l'augmentation de l'énergie de photons provoque la diminution de la section efficace de formation de C_3H_3^+ . A l'inverse la section efficace de formation du C_2H_2^+ possède un seuil à une énergie de photons de 11.5 eV environ. A plus haute énergie de collision, l'énergie de photon a peu d'influence sur la section efficace de formation du C_3H_3^+ qui reste faible.

Pour $C_2H_2^+$, sa section efficace de formation augmente faiblement avec l'énergie de photons jusqu'à 11.5 eV puis plus nettement ensuite.

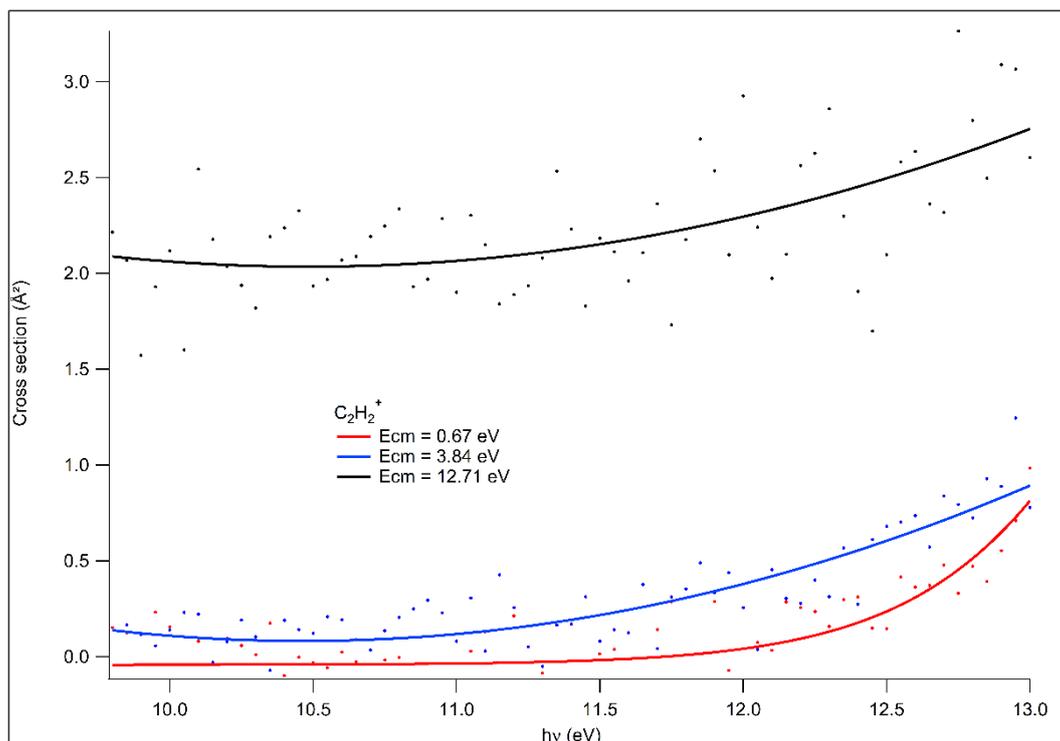


Figure III-50: Section efficace absolue de formation du produit $C_2H_2^+$ en fonction de l'énergie des photons à trois énergies cinétique du centre de masse.

La Figure III-50 présente l'évolution de la section efficace absolue de formation du produit $C_2H_2^+$ à trois énergies de collision différentes. Les courbes obtenues à $E_{cm} = 0.67$ eV et $E_{cm} = 3.84$ eV ont déjà été présentées dans la Figure III-49. On constate que la courbe noire, obtenue à $E_{cm} = 12.71$ eV, est plus intense que les deux autres tout en gardant une allure similaire. Bien que la réaction soit endothermique par seulement 1.6 eV, il faut apporter beaucoup d'énergie au système pour que la réaction se produise.

Dans ce système c'est la réaction de formation du complexe suivi d'une perte de H_2 pour former $C_3H_3^+$ qui est majoritaire. Le produit $C_2H_2^+$ formé par transfert de charge est visible mais reste faible. Il nécessite une grande quantité d'énergie pour être formé. Contrairement aux systèmes précédents, le produit formé par transfert de H (C_2H^+) n'a pas été observé ici. Sa formation nécessite toutefois 3 eV d'énergie donc il pourrait être formé à une énergie de photon supérieur à 13 eV qui a été l'énergie maximale utilisée pour ce système. Ce système est donc semblable au système méthane dans le sens où la formation du complexe suivie d'une perte de H_2 est la réaction largement majoritaire.

III.2.6 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$

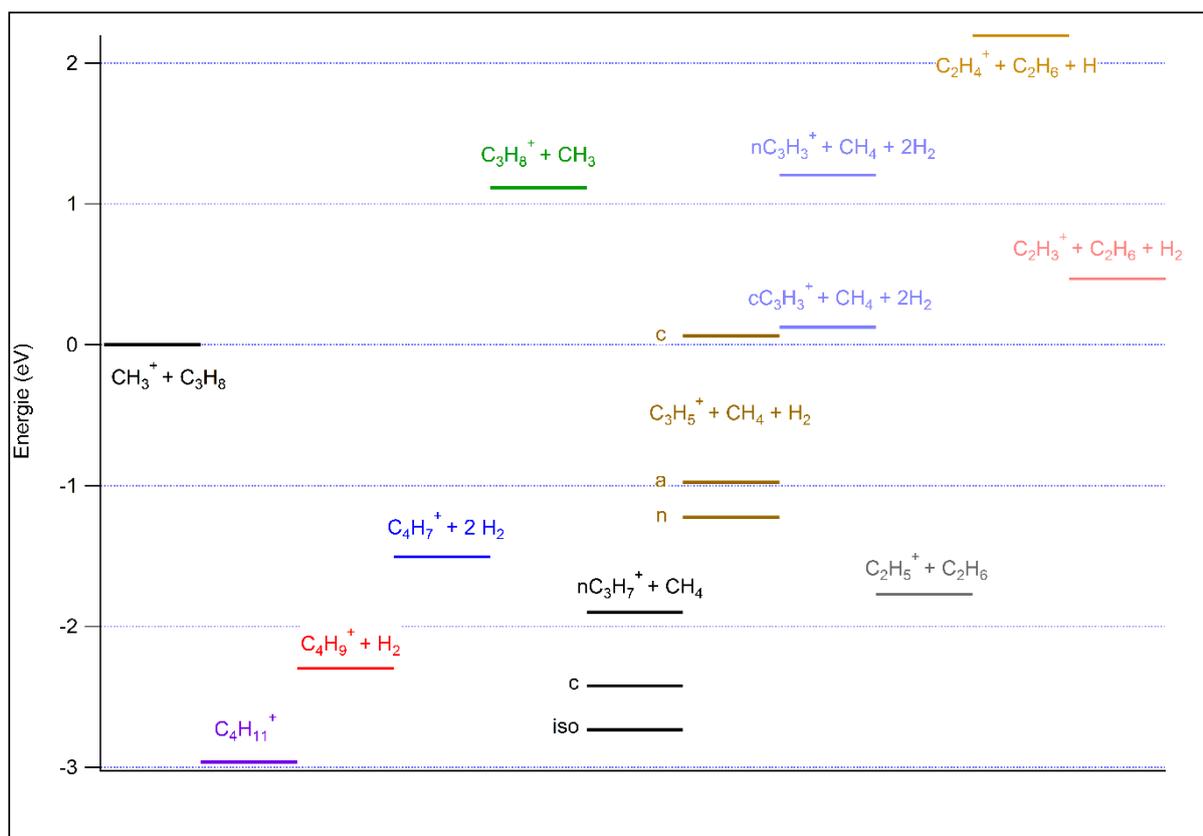


Figure III-51: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$

Le diagramme énergétique du système est présenté en Figure III-51. On observe encore une fois des produits issus de mécanismes déjà rencontrés :

- Formation d'un complexe et perte successive d'une ou deux molécules de H_2 : C_4H_9^+ et C_4H_7^+ . Cependant, ces deux produits n'ont pas été observés lors de nos expériences ce qui est une différence majeure par rapport aux systèmes déjà étudiés.
- Réaction de transfert de charge pour former C_3H_8^+ . Ce produit n'a pas été observé expérimentalement.
- Réaction de transfert de H^- pour former C_3H_7^+ . On remarque que ce produit peut également être formé par l'intermédiaire d'un complexe suivi d'une perte de CH_4 . Les produits C_3H_5^+ et C_3H_3^+ sont probablement formés par la perte d'une ou deux molécules de H_2 à partir de C_3H_7^+ .
- Une nouvelle voie réactive est la formation de C_2H_5^+ par formation d'un complexe suivie d'une perte de C_2H_6 ou de $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$. On peut également imaginer un mécanisme de transfert direct de CH_2 . C_2H_5^+ peut ensuite perdre une molécule de H_2 pour former C_2H_3^+ (comme observé dans les systèmes précédents). Le produit C_2H_4^+ obtenu par perte de H depuis C_2H_5^+ n'a pas été observé.

La Figure III-52 présente les sections efficaces absolues de formation des produits observés en fonction de l'énergie de collision dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons différentes.

Le produit majoritairement formé aux deux énergies de photons est $C_3H_7^+$. Sa section efficace absolue de formation est élevée aux basses énergies de collision, ce qui est en accord avec la nature exothermique de la réaction, puis diminue avec l'énergie de collision. Cette évolution est semblable à celle observée pour les produits formés par transfert de H^- dans les systèmes précédents (C_2H_6 et C_2H_4). Il est donc, encore une fois, possible d'envisager deux mécanismes en compétition pour la formation de ce produit : un mécanisme de transfert direct de H^- du C_3H_8 vers CH_3^+ et un mécanisme passant par la formation du complexe $C_4H_{11}^+$ qui se dissocie ensuite en $C_3H_7^+ + CH_4$. Le produit $C_3H_5^+$ possède une section efficace plus faible que celle du $C_3H_7^+$ mais semble posséder une évolution similaire avec l'énergie de collision. Cette observation permet de renforcer l'hypothèse de la formation de $C_3H_5^+$ à partir de $C_3H_7^+$ par perte d' H_2 . Le produit $C_3H_3^+$ quant à lui possède une section efficace de formation quasiment nulle sur toute la gamme d'énergie cinétique étudiée bien que sa formation ne nécessite qu'un peu plus de 1 eV d'énergie. On ne peut donc pas en déduire des informations sur le mécanisme de formation.

Les deux autres produits formés lors de la réaction sont $C_2H_5^+$ et $C_2H_3^+$. La section efficace de formation de $C_2H_5^+$ est similaire à celle de $C_3H_5^+$ bien que les mécanismes de production de ces deux produits soient différents. On suppose qu'il s'agit uniquement d'une coïncidence et que ces deux produits ne sont pas liés. En revanche, les produits $C_2H_3^+$ et $C_2H_5^+$ sont intimement liés, la somme des sections efficaces de ces deux produits est quasiment constante sur toute la gamme d'énergie cinétique. Dans un premier temps le produit $C_2H_5^+$, dont la formation est exothermique, est le plus important des deux mais ce rapport s'inverse à partir d' $E_{cm} = 3.2$ eV à une énergie de photon de 10 eV et $E_{cm} = 2.8$ eV à une énergie de photon de 12 eV. Passé ce point, c'est le produit $C_2H_3^+$, dont la formation est endothermique, qui devient le plus fort des deux. Lorsque le produit $C_2H_5^+$ possède suffisamment d'énergie il perd une molécule d' H_2 pour former le produit $C_2H_3^+$ comme observé précédemment dans le système $CH_3^+ + CH_4$ (voir III.2.1).

La Figure III-53 présente l'évolution des sections efficaces absolues de formation en fonction de l'énergie de photons à deux énergies de collision différentes. On constate que l'énergie de photons, et donc l'énergie interne du cation CH_3^+ , n'a que peu d'influence sur la production des ions $C_3H_7^+$, $C_3H_5^+$, $C_2H_5^+$ (ce qui est attendu car la formation de ces produits est exothermique) et $C_3H_3^+$ (qui est toujours formé en faible quantité sur toute la gamme d'énergie de photon et de collision). On observe cependant un léger effet de l'énergie de photon sur la section efficace de formation de $C_2H_3^+$. A basse énergie de collision, la section efficace augmente avec l'énergie de photon passant de 0.9 Å² à 9.8 eV, à 2.5 Å² à 13 eV ce qui est attendu pour un ion dont la production est endothermique. Contrairement à ce qui a été observé en fonction de l'énergie de collision, on n'observe pas ici un changement de rapport entre les produits $C_2H_3^+$ et $C_2H_5^+$ avec l'augmentation de l'énergie de photon.

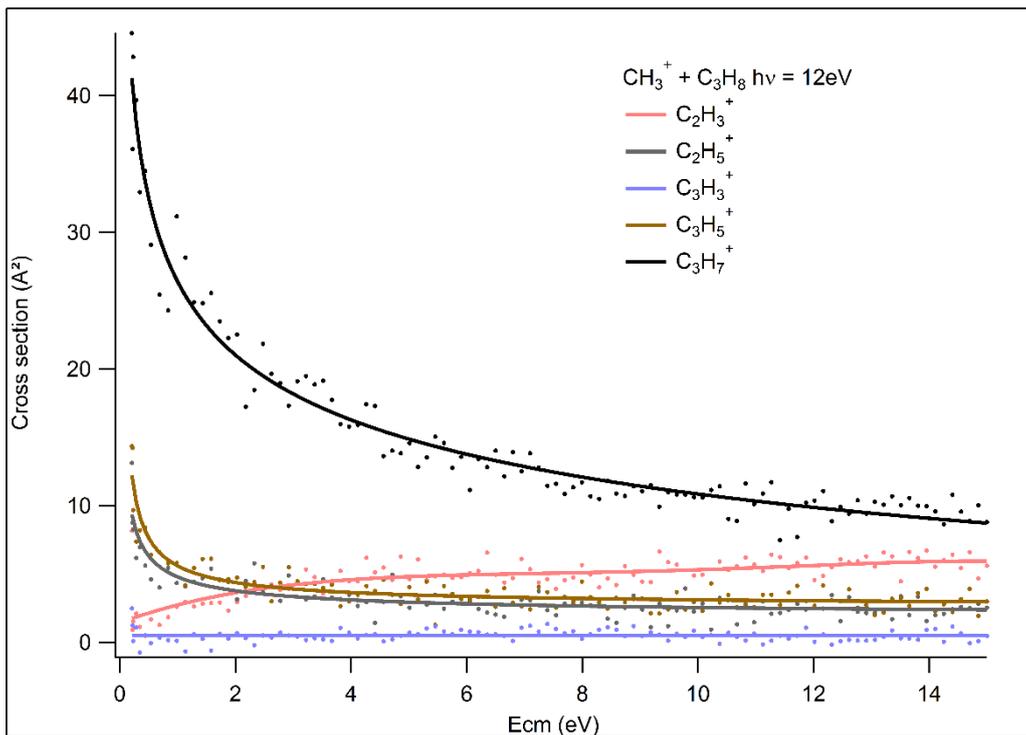
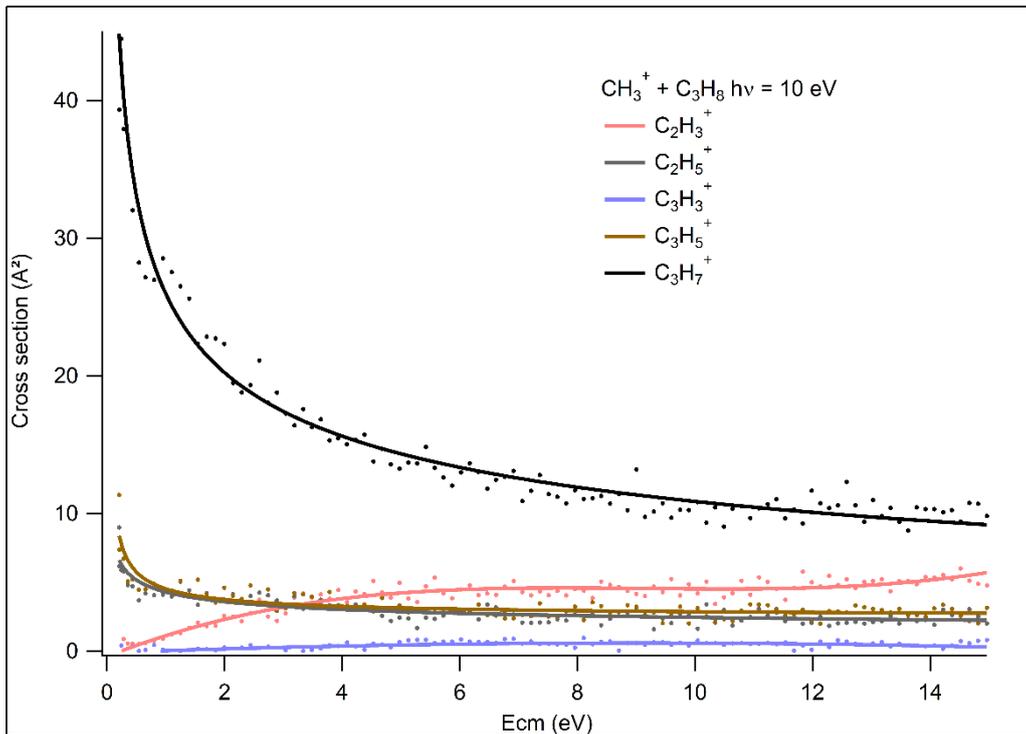


Figure III-52: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

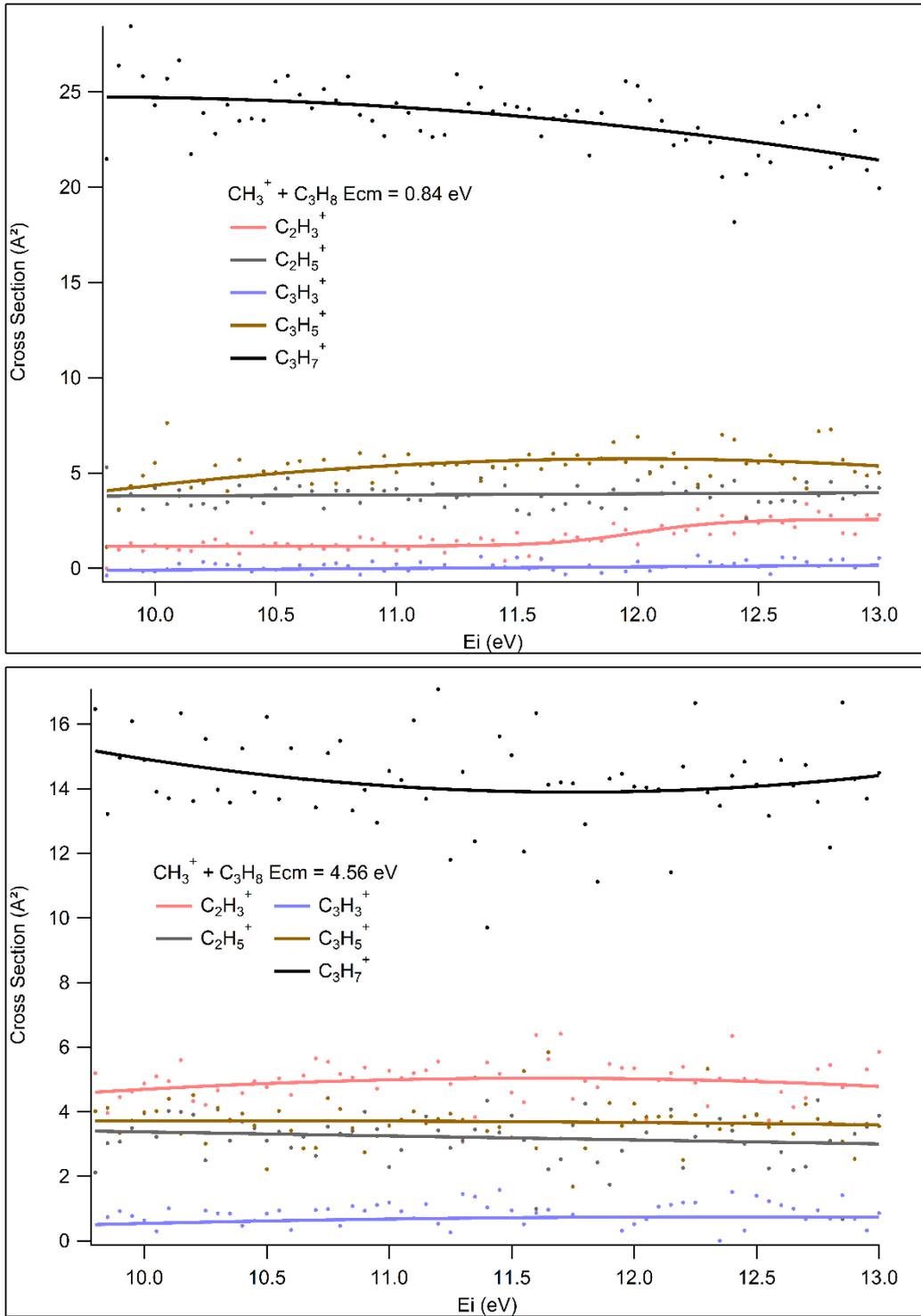


Figure III-53: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_8$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.

III.2.7 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ propène

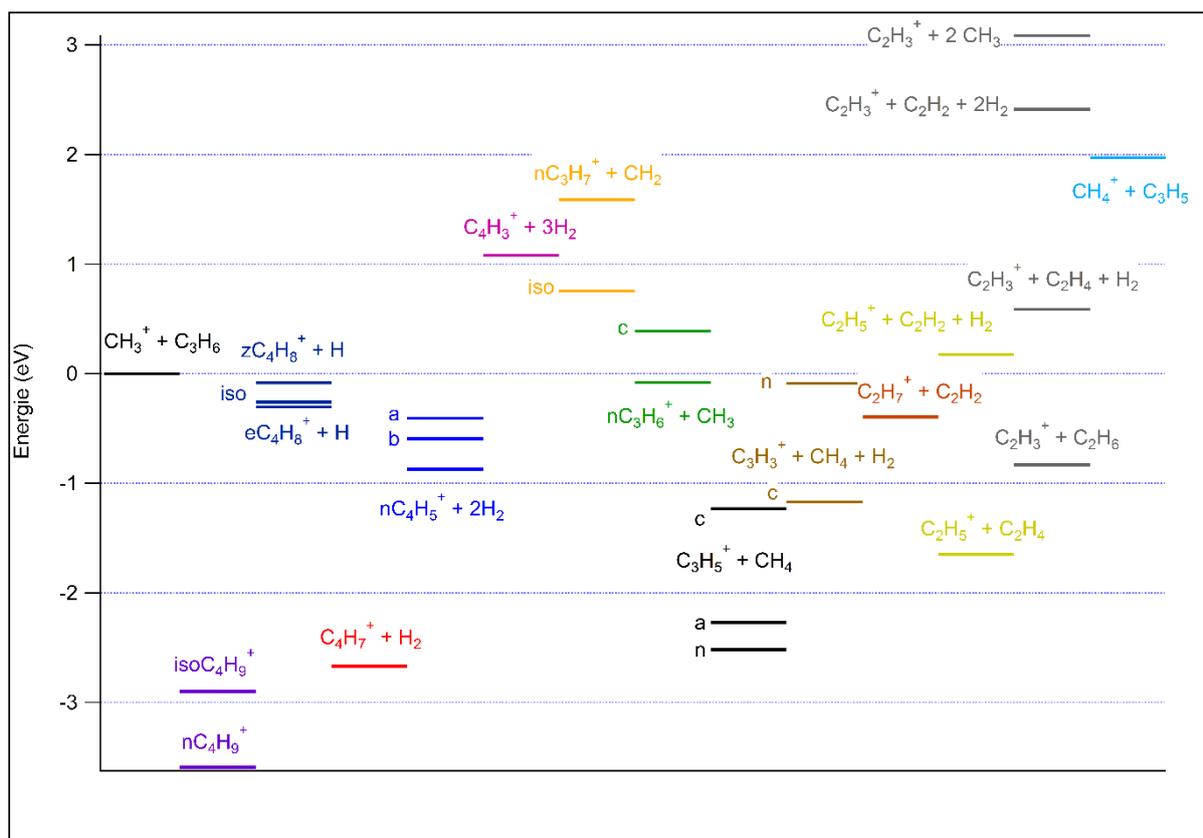


Figure III-54: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$

Le diagramme énergétique du système est présenté dans la Figure III-54. On retrouve les mécanismes déjà observés dans les systèmes précédents :

- Formation d'un complexe C_4H_9^+ et perte successive d'une, deux ou trois molécules d' H_2 pour former C_4H_7^+ , C_4H_5^+ et C_4H_3^+ respectivement. Des trois produits, seul le C_4H_7^+ est observé. Le complexe peut également perdre un atome H pour former C_4H_8^+ . 3 isomères sont possibles pour cet ion : les stéréoisomères Z et E du but-2-ène et l'isobutène. C'est également le premier système dans lequel le complexe intermédiaire est détecté.
- Formation de l'ion C_2H_5^+ par formation d'un complexe et décomposition en $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ ou $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$. Ce mécanisme n'est pas sans rappeler celui observé dans le système propane où l'on observait la formation de $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_6$. Cet ion peut également être formé par transfert direct de méthylène (CH_2).
- L'ion C_2H_3^+ peut être formé soit par décomposition de C_2H_5^+ en $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$, soit par décomposition du complexe C_4H_9^+ en $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$.
- Transfert de H^+ pour former C_3H_7^+ .
- Transfert de charge pour former C_3H_6^+ (avec possible réorganisation de l'ion pour former la version cyclique cC_3H_6^+).
- Transfert de H^- ou formation d'un complexe suivie d'une perte de CH_4 pour former C_3H_5^+ qui peut ensuite perdre une molécule d' H_2 pour former C_3H_3^+ .
- Transfert de H pour former CH_4^+ mais ce produit n'a pas été observé.

La Figure III-55 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de collision aux deux énergies de photons étudiées.

Aux deux énergies de photons le produit majoritairement formé à basse énergie de collision est $C_2H_5^+$. La diminution rapide de la section efficace de formation avec l'énergie de collision est caractéristique d'un mécanisme passant par un complexe (ici $C_4H_9^+$, dont la formation est exothermique par -3.5 eV). Le complexe peut ensuite se dissocier pour former $C_2H_5^+ + C_2H_4$.

Un autre produit formé à basse énergie de collision est $C_3H_5^+$, provenant du transfert de H^- ou de la formation du complexe suivie d'une perte de CH_4 . La section efficace diminue avec l'énergie de collision jusqu'à environ 8 eV puis reste stable. L'évolution de la section efficace avec l'énergie de collision est semblable à celles observées dans les systèmes précédents pour le mécanisme de transfert de H^- ou décomposition d'un complexe par perte de CH_4 . A 10 eV, la section efficace de formation du produit $C_3H_3^+$ est nulle à basse énergie de collision. Elle augmente avec celle-ci jusqu'à environ 2 eV puis reste relativement stable. A haute énergie de photon, elle reste constante mais non-nulle. La formation de $C_3H_3^+$ nécessite donc une faible quantité d'énergie pour se produire, malgré le caractère légèrement exothermique de sa formation ($\Delta H_f^\circ = -89$ meV).

Le produit $C_3H_6^+$, provenant du transfert de charge, est le produit majoritairement formé au-dessus d'1 eV d'énergie de collision. L'évolution de sa section efficace avec l'énergie de collision est très différente de celles observées pour les produits formés par transfert de charge dans les systèmes précédents. Le transfert de charge pour former l'ion propène $C_3H_6^+$ est légèrement exothermique ($\Delta H_f^\circ = -80$ meV) contrairement aux systèmes précédents où la réaction nécessitait plus d'énergie.

Le produit $C_2H_3^+$ n'est pas formé sans ajout d'énergie de collision à 10 eV d'énergie de photon, sa section efficace augmente ensuite légèrement avec l'énergie cinétique jusqu'à environ 8 eV. En revanche à une énergie de photons de 12 eV il est formé sans ajout d'énergie cinétique, sa section efficace diminue légèrement jusqu'à 2 eV puis augmente jusqu'à 6 eV avant de rester stable. On peut donc supposer que la formation de $C_2H_3^+$ n'est pas exothermique puisqu'elle nécessite de l'énergie. On ne forme donc pas les produits $C_2H_3^+ + C_2H_6$ par décomposition du complexe. L'ion $C_2H_3^+$ provient de la décomposition de l'ion $C_2H_5^+$ comme dans les systèmes précédents.

La section efficace de formation de $C_4H_7^+$ reste constante à environ 1.5 \AA^2 sur toute la gamme d'énergie de collision et aux deux énergies de photon étudiées alors qu'on pourrait s'attendre à l'évolution classique des mécanismes impliquant la formation d'un complexe, c'est-à-dire une diminution rapide de la section efficace avec l'énergie de collision.

La section efficace de formation de $C_4H_8^+$ est non nulle à basse énergie de photon et de collision, ce qui est attendu pour la formation exothermique d'un produit. Elle augmente légèrement avec l'énergie de collision avant de rester constante.

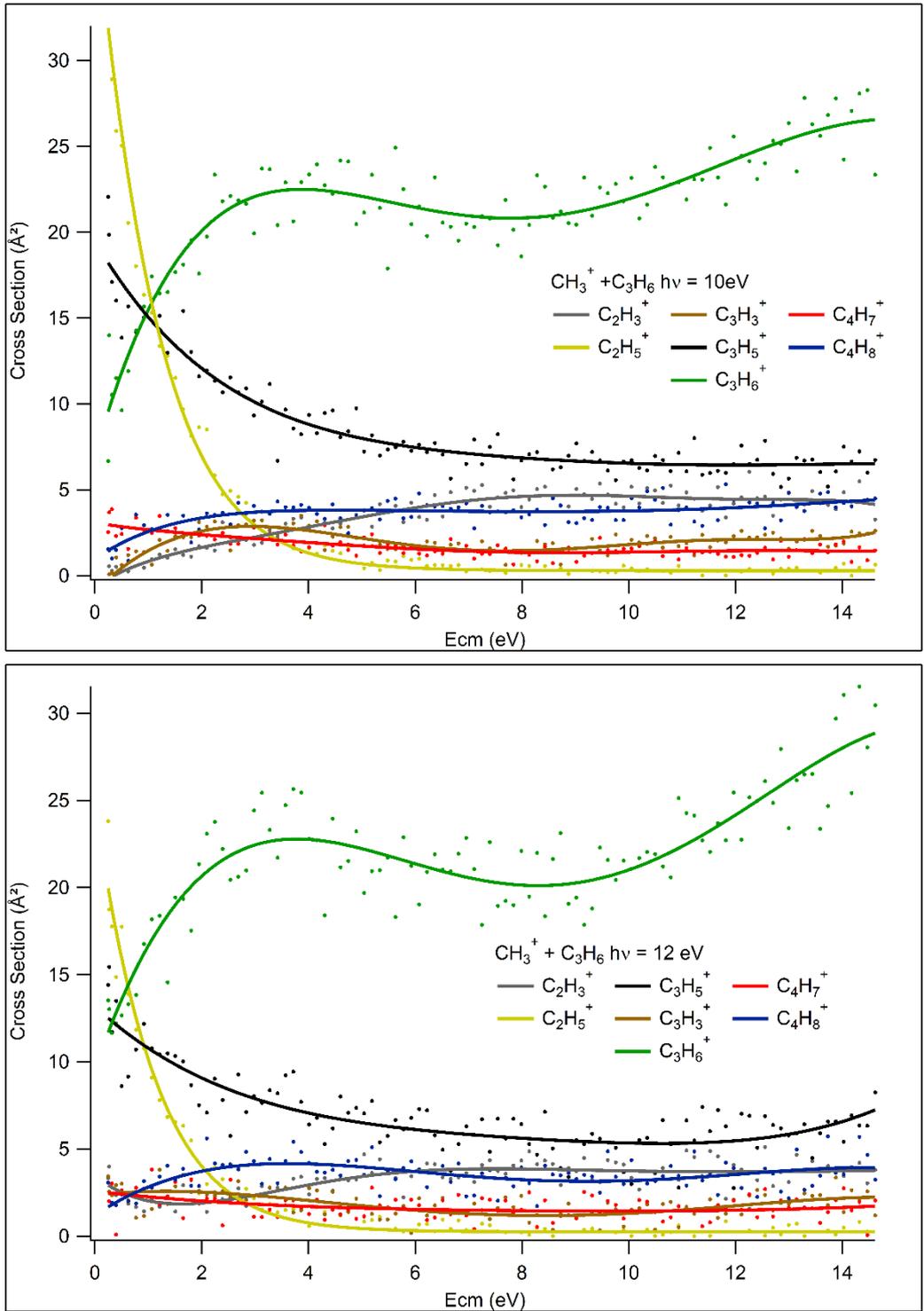


Figure III-55: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

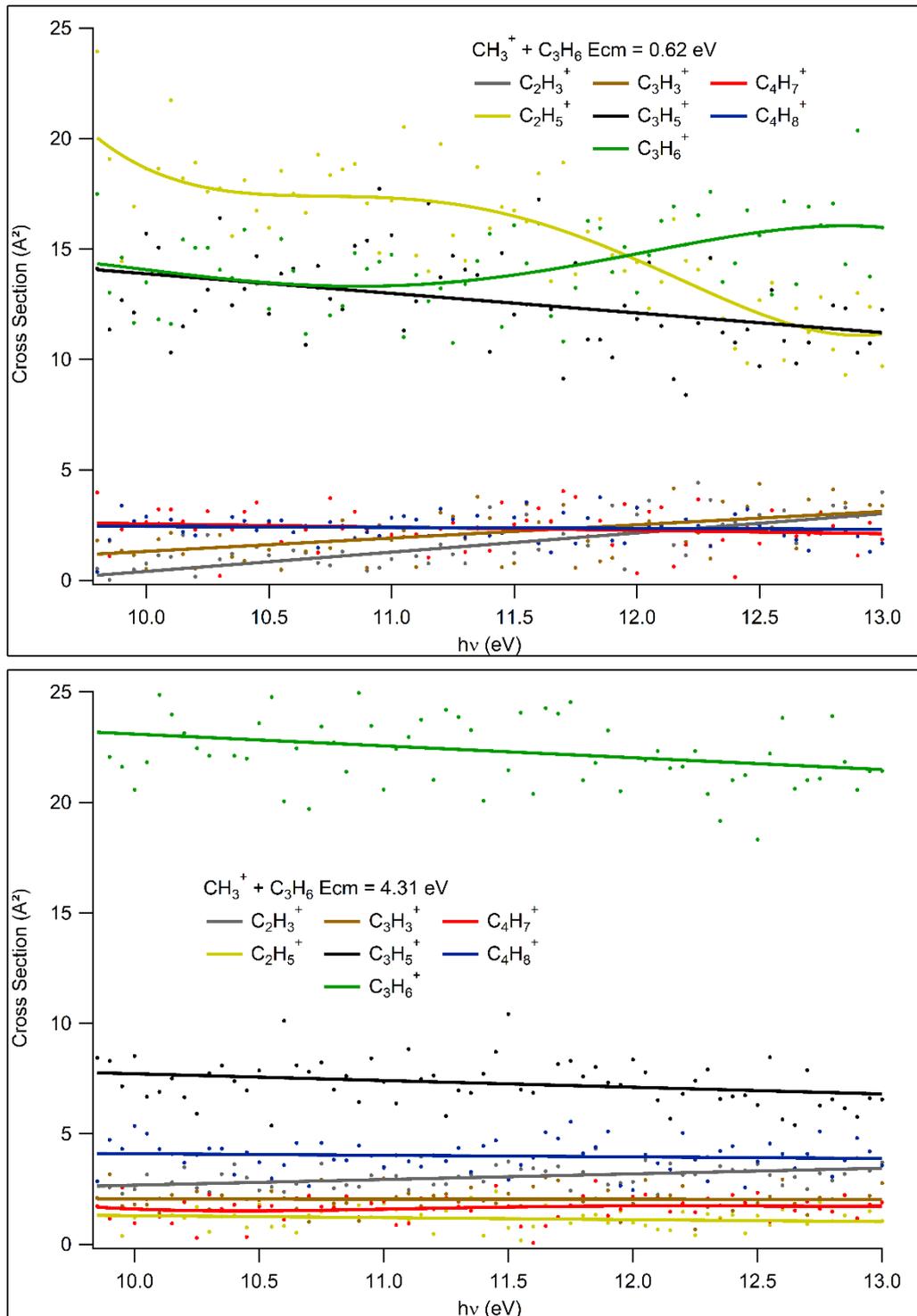


Figure III-56: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.

La Figure III-56 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de photons à deux énergies de collisions données. La plupart des sections efficaces varient peu avec l'énergie de photon à l'exception de C_2H_5^+ (à basse énergie de collision) qui décroît avec l'énergie de photon.

III.2.8 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_4$

Deux isomères sont possibles pour la formule brute C_3H_4 : l'allène ou propadiène ($\Delta H_f^\circ = 1.99$ eV) et le propyne ($\Delta H_f^\circ = 1.92$ eV). Les structures de ces deux isomères sont présentées dans la Figure III-57.

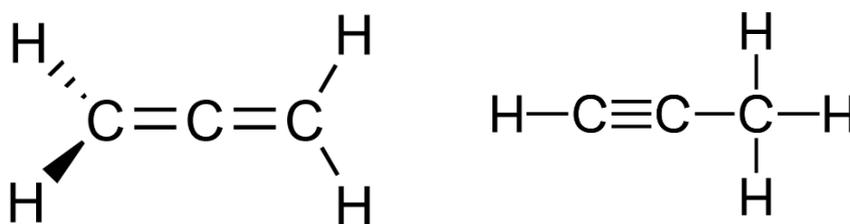


Figure III-57: Structure de l'isomère allène à gauche et propyne à droite

Bien que les enthalpies de formation de ces deux isomères soient très proches, l'isomérisation de l'allène en propyne et vice-versa est difficile et nécessite environ 2.78 eV d'énergie pour atteindre l'état de transition [9]. La réactivité du cation CH_3^+ avec les deux isomères a été étudiée.

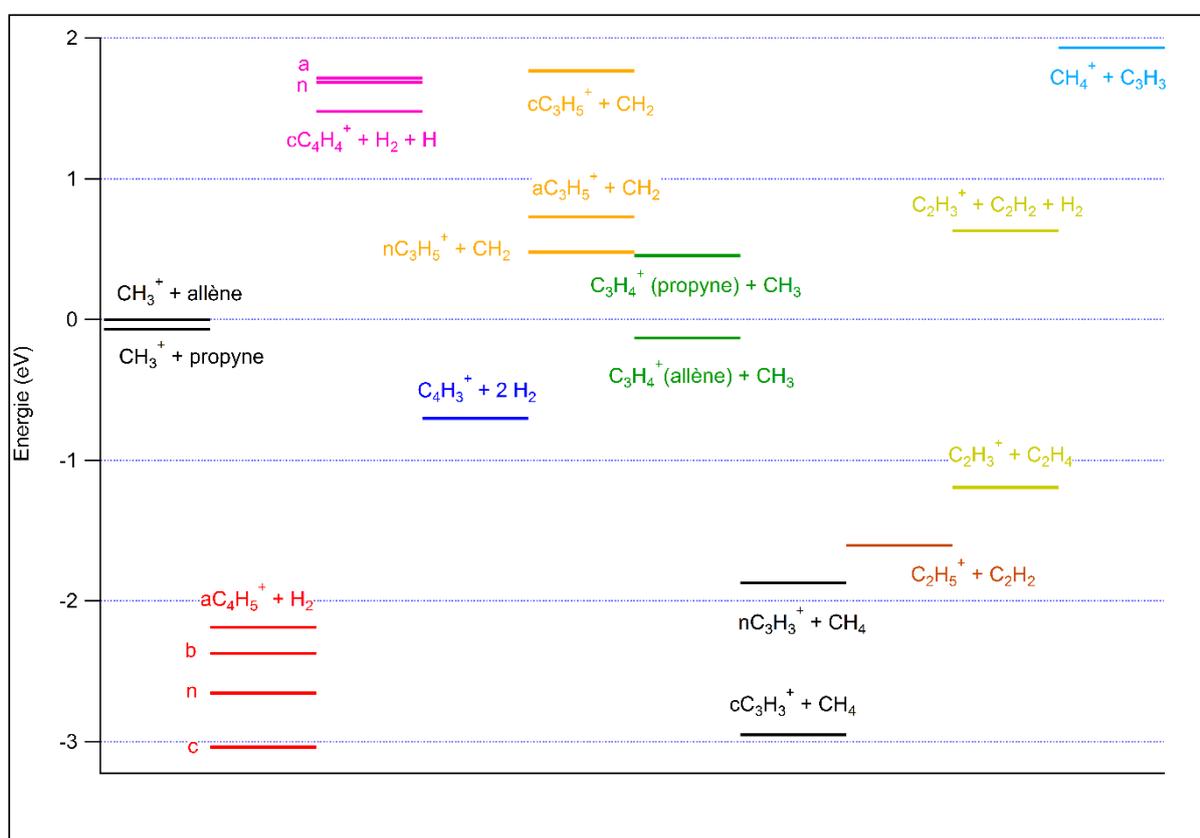


Figure III-58: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_4$ (allène et propyne)

La Figure III-58 présente le diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_4$ allène et propyne. Les deux systèmes sont représentés sur le même diagramme car les voies de sortie sont les mêmes pour les deux systèmes. On retrouve les mécanismes observés dans les systèmes précédents :

- Formation d'un complexe suivie d'une perte de H_2 (C_4H_5^+), de deux H_2 (C_4H_3^+) ou une molécule de H_2 et un atome de H (C_4H_4^+). Ces produits ont été observés au laboratoire mais sont formés en faible quantité ($\sigma < 1.5 \text{ \AA}^2$).

- Formation d'un complexe et perte de C_2H_2 (pour former $C_2H_5^+$) ou perte de C_2H_4 (pour former $C_2H_3^+$). L'ion $C_2H_5^+$ peut également être formé par un mécanisme de transfert direct de méthylène (CH_2). Il peut également perdre une molécule H_2 pour former $C_2H_3^+$ comme observé dans les systèmes précédents.
- Transfert de H^+ ou formation d'un complexe et perte de CH_2 pour former $C_3H_5^+$.
- Transfert de charge pour former $C_3H_4^+$. Le transfert de charge vers l'allène est légèrement exothermique tandis que le transfert de charge vers le propyne est endothermique par 0.45 eV. On s'attend donc à des différences de section efficace entre les deux systèmes.
- Transfert de H^- ou complexe et perte de CH_4 pour former $C_3H_3^+$.

Nous présenterons les résultats obtenus avec l'allène dans la partie III.2.8.1 et ceux avec le propyne dans la partie III.2.8.2.

III.2.8.1 $CH_3^+ + \text{allène}$

Les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de collision sont présentées dans la Figure III-59.

A basse énergie cinétique et de photons, le produit majoritairement formé est $C_2H_5^+$. A basse énergie de collision et plus haute énergie de photon les produits $C_2H_3^+$ et $C_2H_5^+$ sont en compétition. Au-dessus d'un eV d'énergie de collision c'est l'ion $C_3H_4^+$ qui devient majoritaire aux deux énergies de photon.

La section efficace de formation de $C_2H_5^+$ diminue avec l'énergie de collision et devient nulle à haute énergie de collision et ce aux deux énergies de photon. Cette évolution est caractéristique d'un mécanisme passant par un complexe. Quant au $C_2H_3^+$, sa section efficace diminue linéairement avec l'énergie de collision à 10 eV alors qu'à 12 eV elle se comporte comme celle de $C_2H_5^+$, ce qui permet de supposer un mécanisme passant par un complexe, mais contrairement à $C_2H_5^+$ ne devient pas nulle à l'énergie de collision maximale étudiée. L'apport d'énergie interne serait donc favorable à la formation du $C_2H_3^+$. A basse énergie de collision et à 12 eV, la section efficace plus intense qu'à 10 eV peut s'expliquer par la formation endothermique de $C_2H_3^+ + H_2 + C_2H_2$ par décomposition du $C_2H_5^+$. Sans apport d'énergie interne, l'ion $C_2H_3^+$ provient uniquement de la décomposition du complexe en $C_2H_3^+ + C_2H_4$.

La section efficace de formation de $C_3H_4^+$, formé par la réaction de transfert de charge, augmente jusqu'à environ 3 eV d'énergie de collision aux deux énergies de photon avant de se stabiliser. L'allure de la courbe est semblable à celle observée pour la formation de $C_3H_6^+$ par transfert de charge dans le système propène.

La section efficace de formation de $C_3H_3^+$, formé par transfert direct de H^- ou par un mécanisme impliquant la formation d'un complexe suivie d'une perte de CH_4 , est quasiment constante avec l'énergie de collision. Cette évolution de la section efficace avec l'énergie de collision est très différente de celles observées dans les systèmes précédents pour le même mécanisme et de celle qu'on attend pour un mécanisme passant par un complexe ce qui permet de supposer que l'ion $C_3H_3^+$ serait uniquement formé par transfert direct de H^- .

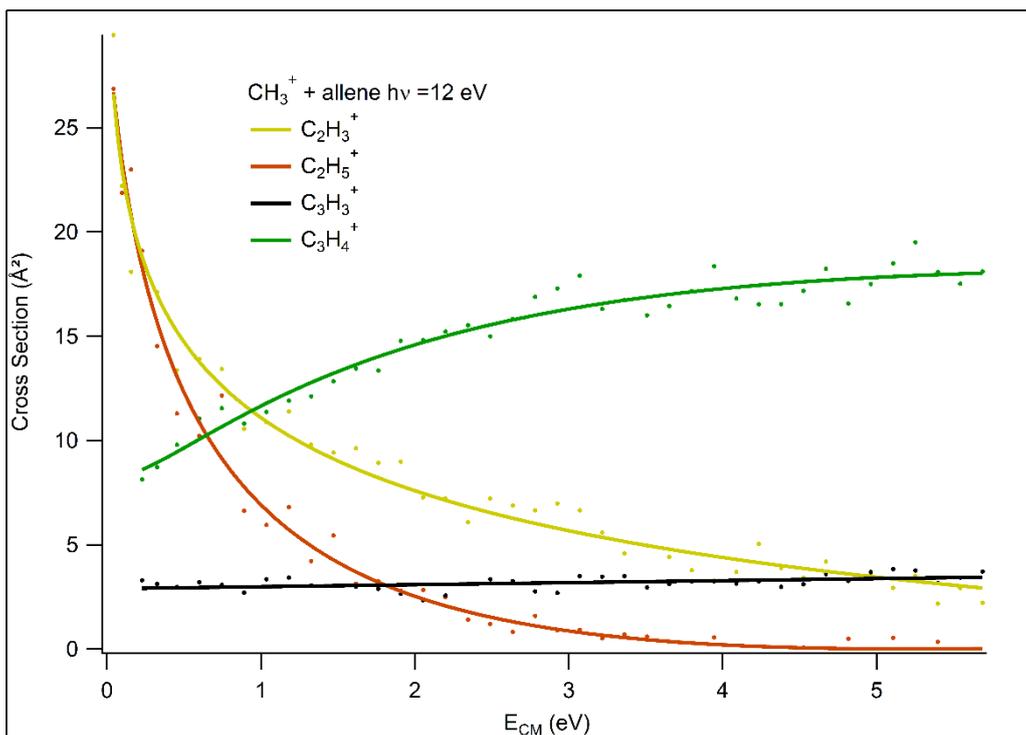
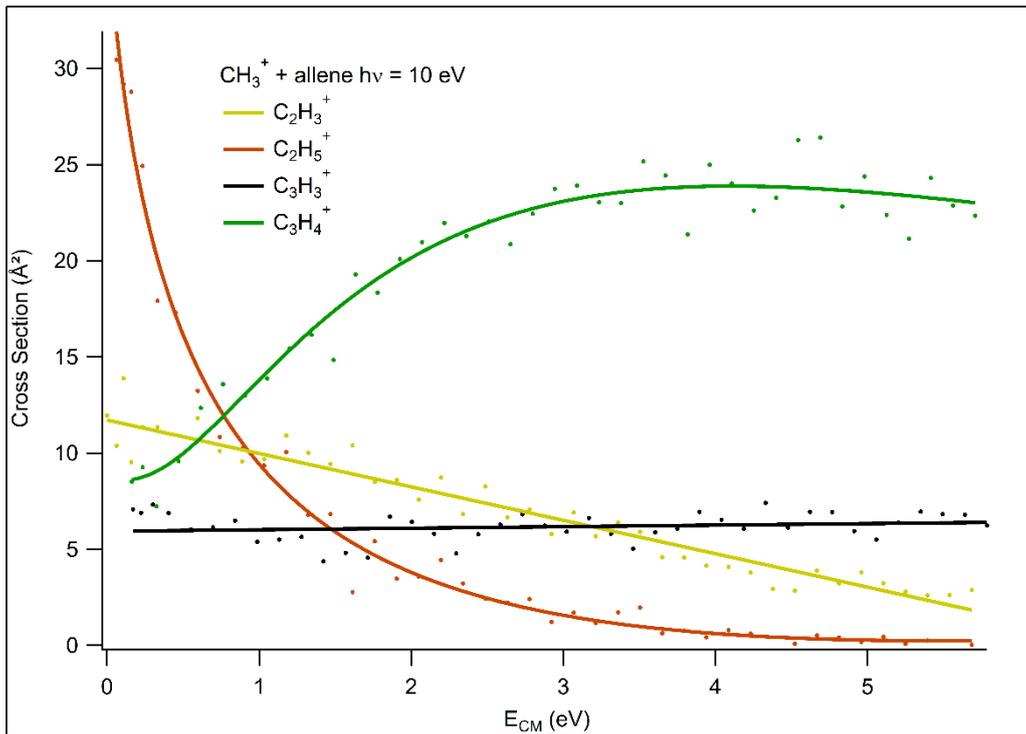


Figure III-59: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH₃⁺ + allène en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

La Figure III-60 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de photon à deux énergies de collision.

A 0.63 eV d'énergie de collision et à basse énergie de photon, $C_2H_5^+$ semble être le produit majoritaire. Sa section efficace diminue avec l'énergie de photon ce qui peut être dû à sa décomposition en $C_2H_3^+ + H_2$ quand l'énergie de photon augmente. A plus haute énergie de collision la section efficace de formation du $C_2H_5^+$ est constante et quasi nulle ce qui est attendu pour un ion formé par l'intermédiaire d'un complexe.

A 0.63 eV d'énergie de collision, la section efficace de formation de $C_2H_3^+$ augmente avec l'énergie de photon. L'augmentation de la section efficace serait due à l'ouverture de la voie $C_2H_3^+ + H_2 + C_2H_2$ comme expliqué précédemment. A plus haute énergie de collision, la section efficace est plus faible, ce qui est attendu pour un mécanisme impliquant un complexe, et diminue légèrement avec l'énergie de photon.

La section efficace de formation de $C_3H_4^+$ augmente avec l'énergie de photon à 0.63 eV d'énergie de collision et reste constante avec l'énergie de photon à plus haute énergie de collision. A noter que les sections efficaces mesurées à 12 eV d'énergie de photon et 3.53 eV d'énergie de collision sont plus fortes dans l'enregistrement du spectre en fonction de l'énergie de photon (environ 24 \AA^2) que dans celui en fonction de l'énergie de collision (environ 17 \AA^2), ce qui est anormal. Mais on s'est rendu compte que le spectre en fonction de l'énergie de collision enregistré à 12 eV possède des barres d'erreur plus importantes (sur les valeurs absolues) car le spectre des ions parents n'a pas été enregistré au même moment.

Les autres produits observés sont peu sensibles à l'énergie des photons aux deux énergies de collisions étudiées.

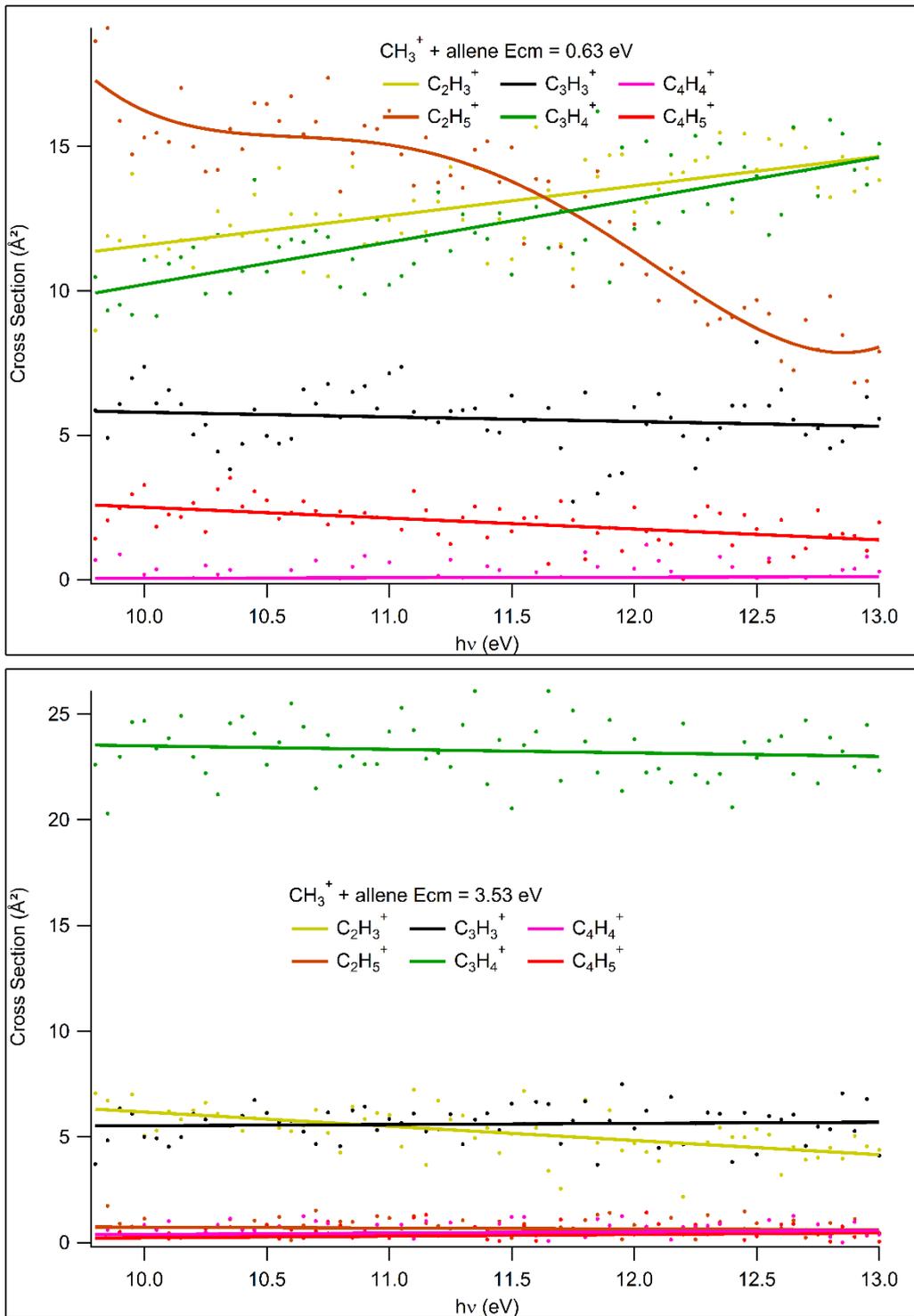


Figure III-60: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH₃⁺ + allène en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.

III.2.8.2 CH_3^+ + propyne

Le diagramme énergétique du système est présenté dans la Figure III-58 au début de la partie III.2.8.

La Figure III-61 présente les sections efficaces absolues de formation des produits obtenus en fonction de l'énergie de collision aux deux énergies de photons étudiées.

Sans ajout d'énergie, le produit majoritairement formé est C_2H_5^+ . Sa section efficace de formation diminue avec l'énergie de collision aux deux énergies de photons, évolution caractéristique d'un mécanisme passant par la formation d'un complexe.

Le second produit formé est C_2H_3^+ . Sa section efficace diminue également avec l'énergie de collision mais moins rapidement que celle de C_2H_5^+ . C_2H_3^+ étant formé à basse énergie de collision et de photons, on peut en déduire que la réaction exothermique $\text{CH}_3^+ + \text{propyne} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ se produit. Cependant, une part du C_2H_3^+ formé peut également provenir de la décomposition du C_2H_5^+ à plus haute énergie.

La section efficace de formation de C_3H_3^+ , provenant de la réaction de transfert de H^- ou formation d'un complexe et perte de CH_4 , diminue légèrement avec l'énergie de collision aux deux énergies de photons. La valeur absolue de la section efficace semble identique aux deux énergies de photons, l'ajout d'énergie a donc l'air d'avoir peu d'influence sur la réaction de transfert de H^- . L'allure de la section efficace est assez différente de celle observée pour un mécanisme impliquant un complexe. On peut donc supposer que c'est le mécanisme de transfert direct de H^- qui est majoritaire par rapport à celui de formation d'un complexe et perte de CH_4 .

A 10 eV d'énergie de photon, la section efficace de formation du produit C_3H_4^+ issu du transfert de charge est quasi nulle à basse énergie de collision et augmente très légèrement avec l'énergie de collision. A 12 eV la section efficace est un peu plus intense mais toujours stable avec l'énergie de collision ce qui laisse supposer un effet de l'énergie interne sur la section efficace.

La section efficace de formation du produit C_4H_5^+ , issu de la décomposition du complexe C_4H_7^+ , est très semblable à celle du produit C_3H_5^+ ce qui est un autre point en faveur de la théorie de formation du C_3H_5^+ par l'intermédiaire d'un complexe.

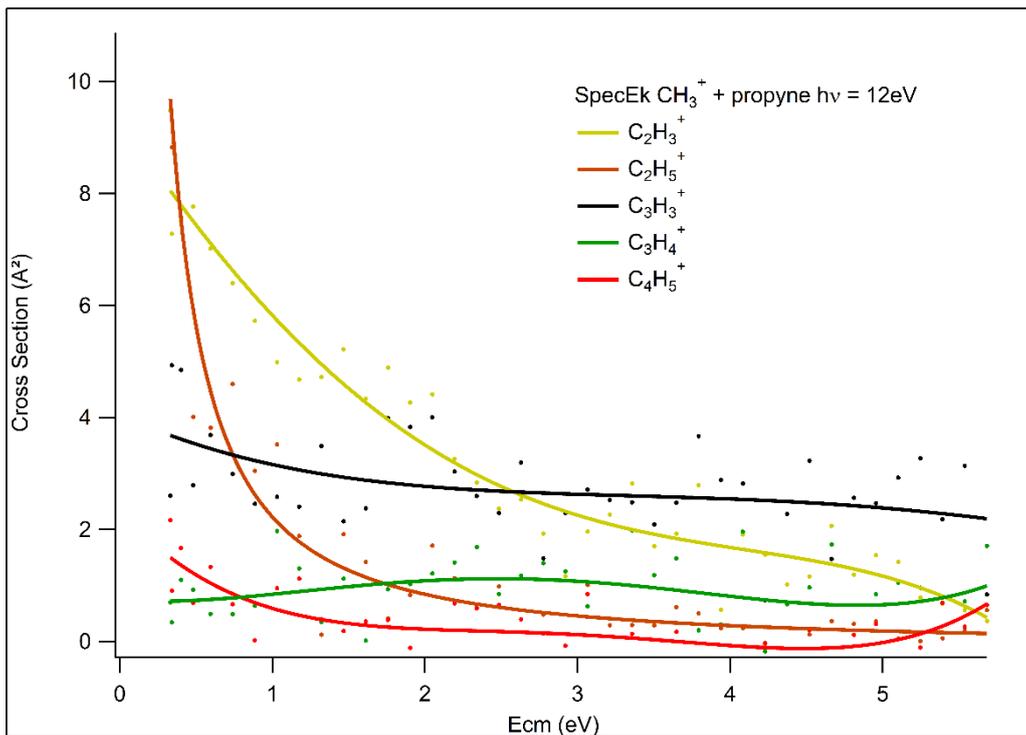
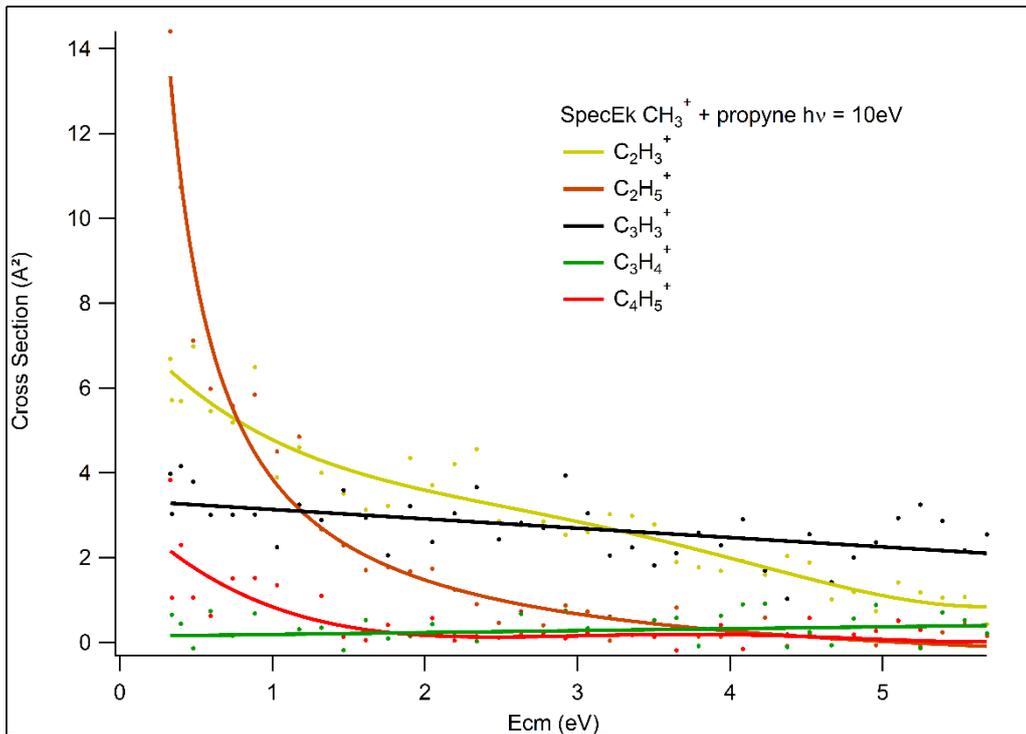


Figure III-61: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + propyne en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

La Figure III-62 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de photons à deux énergies de collision. Les sections efficaces obtenues sont relativement faibles et les points expérimentaux sont très dispersés. De ce fait les courbes ajustées n'ont été ajoutées que pour guider l'œil et observer le comportement global de la section efficace avec l'énergie de photon.

A basse énergie de collision, le produit majoritaire est $C_2H_5^+$, comme observé dans la Figure III-61. Sa section efficace de formation diminue avec l'énergie de photon. A haute énergie de collision, la section efficace reste quasiment constante et faible, ce qui est attendu pour un ion formé par l'intermédiaire d'un complexe. L'apport d'énergie interne permet la décomposition du $C_2H_5^+$ en $C_2H_3^+ + H_2$ ce qui explique la diminution de la section efficace avec l'énergie de photon à basse énergie de collision.

La section efficace de formation de $C_2H_3^+$ diminue jusqu'à 10.5 eV aux deux énergies de collision. A basse énergie de collision elle augmente ensuite alors qu'elle reste relativement constante à plus haute énergie de collision. L'énergie de collision a donc plus d'impact sur la formation des ions $C_2H_3^+$ que l'énergie interne.

A basse énergie de collision la section efficace de formation de $C_3H_3^+$ est relativement constante avec l'énergie de photons tandis qu'elle augmente légèrement avec cette même énergie à plus haute énergie de collision. Il est difficile de déterminer l'évolution précise de la section efficace en fonction de l'énergie de photons. Ceci est dû à la faible valeur de la section efficace de formation ainsi qu'au bruit présent lors de la mesure comme on peut le voir sur le nuage de points de la Figure III-62.

La section efficace de formation de l'ion $C_3H_4^+$, formé par transfert de charge, est bien plus faible que celle observée dans le système allène, et ce aux deux énergies de collision. Ceci peut être expliqué par le fait que le transfert de charge est légèrement exothermique dans le système allène alors qu'il est endothermique par 0.61 eV dans le système propyne. L'apport d'énergie ne permet pas de former efficacement l'ion $C_3H_4^+$, l'énergétique n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte pour former le produit.

La section efficace de formation des produits $C_4H_5^+$ est faible et relativement stable avec l'énergie de photon.

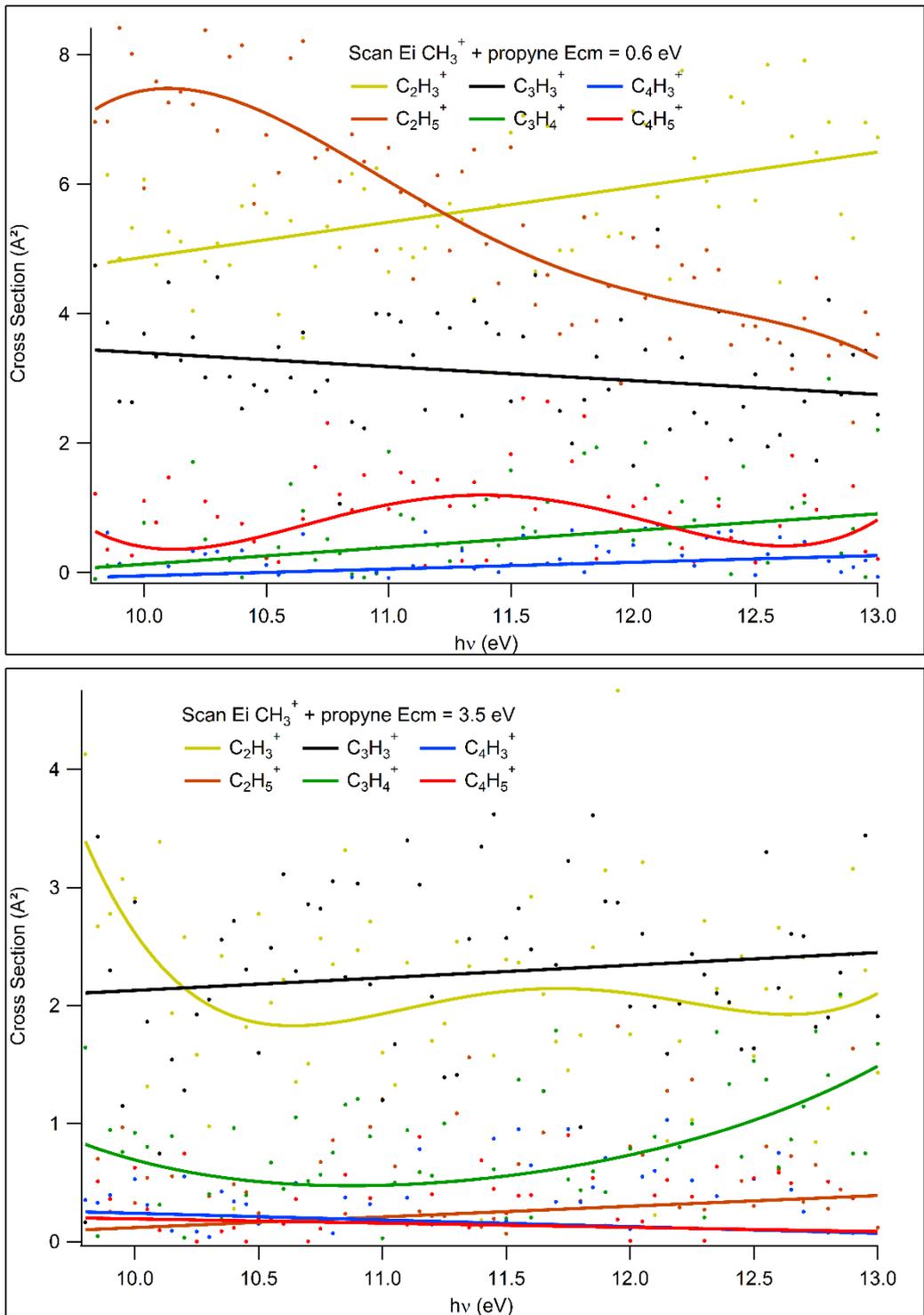


Figure III-62: Sections efficaces absolues de formation des produits du système CH_3^+ + propyne en fonction de l'énergie de photons à deux énergies cinétiques.

III.2.9 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_{10}$

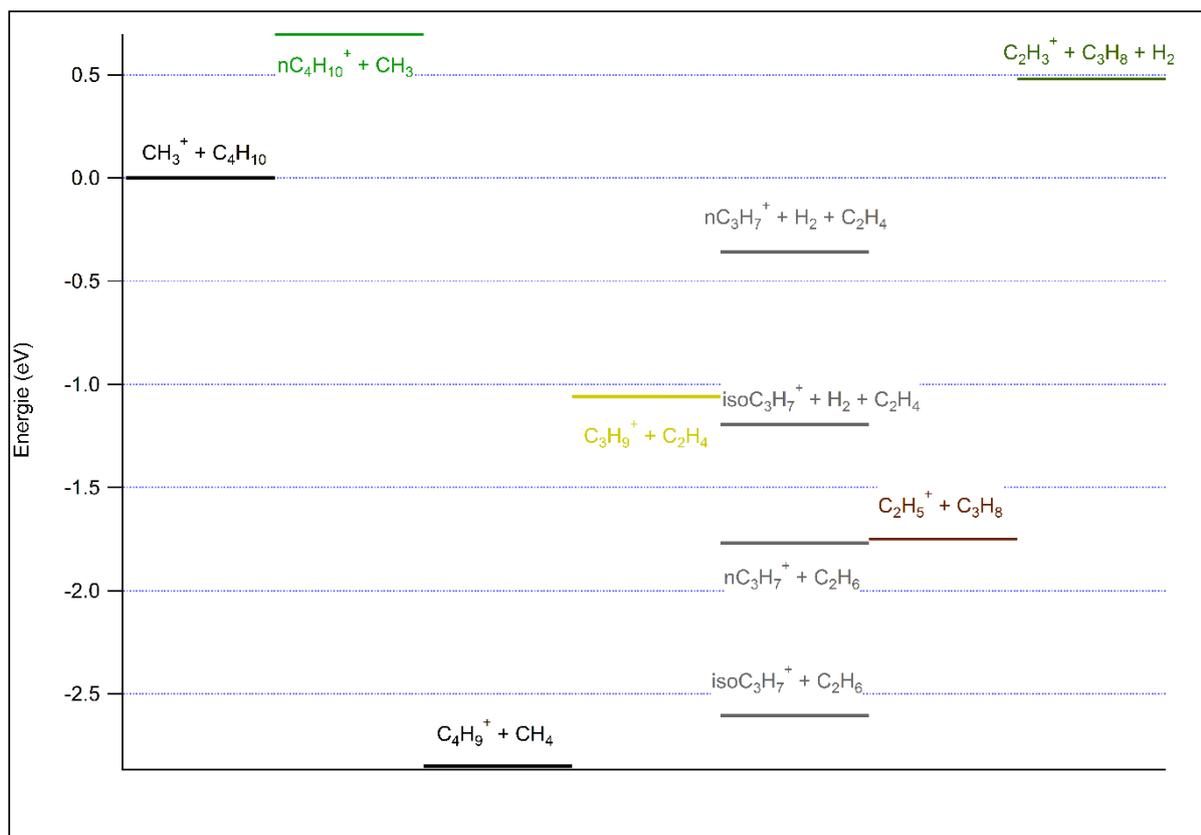


Figure III-63: Diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_{10}$

Le diagramme énergétique du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_{10}$ est présenté dans la Figure III-63. On retrouve les mécanismes observés précédemment ainsi que de nouvelles voies réactives :

- Formation d'un complexe et perte :
 - d'une ou deux molécules H_2 pour former $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ et C_5H_9^+ respectivement. Ces deux ions n'ont pas été observés lors de nos expériences.
 - de C_2H_4 pour former C_3H_9^+ , qui peut se décomposer en $\text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{H}_2$
 - de C_2H_6 pour former C_3H_7^+
 - de C_3H_8 pour former C_2H_5^+ , qui peut se décomposer en $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$
- Transfert de H^+ ou complexe et perte de CH_2 pour former $\text{C}_4\text{H}_{11}^+$. Ce produit n'est pas observé.
- Transfert de charge pour former $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$.
- Transfert de H^- ou complexe et perte de CH_4 pour former C_4H_9^+ .

La Figure III-64 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de collision à une énergie de photons de 14.5 eV. Par manque de temps les scans en énergie de collision à basse énergie de photons n'ont pas pu être réalisés sauf pour le produit C_4H_9^+ (transfert de H^-) pour lequel nous avons enregistré les spectres pour des énergies de photon de 10 et 12 eV, mais aucune différence notable n'est présente entre les trois énergies de photon.

On constate que les sections efficaces de formation des produits C_3H_7^+ , C_3H_9^+ , C_4H_9^+ et $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$ évoluent de façon similaire avec l'énergie de collision. La diminution de la section efficace avec l'énergie de collision peut laisser penser à un mécanisme impliquant la formation d'un complexe, même si la

diminution de la section efficace avec l'énergie est lente. Pour les produits $C_3H_7^+$ et $C_3H_9^+$, cette évolution était attendue car ces ions ne peuvent être formés que par l'intermédiaire d'un complexe voire de la décomposition de $C_3H_9^+$ en $C_3H_7^+$. Cependant la section efficace de formation de ces produits ne devient pas nulle à haute énergie de collision ce qui est normalement le cas pour des ions formés par la dissociation d'un complexe. Ceci peut indiquer qu'un autre type de mécanisme plus direct peut être responsable de la formation de ces ions comme un transfert direct de C_2H_6 pour former $C_3H_9^+$ ou un transfert de C_2H_4 pour former $C_3H_7^+$ ce qui expliquerait la similarités des sections efficaces de $C_3H_9^+$ et $C_3H_7^+$ avec celles de $C_4H_9^+$ et $C_4H_{10}^+$ qui sont formés par des mécanismes directs.

La section efficace de formation de $C_4H_9^+$ est similaire à celles observées dans les systèmes précédents et est caractéristique de la compétition entre les mécanismes de transfert direct de H^- et de la formation d'un complexe suivie d'une perte de CH_4 . C'est également le produit majoritairement formé sur toute la gamme d'énergie de collision étudiée (même si le produit $C_2H_5^+$ devient aussi intense au-dessus de 3 eV d'énergie de collision). Le produit formé par transfert de H^- ou complexe et perte de CH_4 est également le produit majoritaire dans les systèmes éthane, éthène et propane. Ce mécanisme pourrait donc être majeur dans la réactivité de CH_3^+ avec des hydrocarbures saturés.

La section efficace de formation de $C_4H_{10}^+$ est plus faible que celle des 3 autres produits présentés précédemment, ce qui peut s'expliquer par le caractère endothermique de la réaction. L'ion peut être formé à basse énergie de collision grâce à l'énergie interne apportée par les photons de 14.5 eV.

La section efficace de formation de $C_2H_5^+$ diminue légèrement avec l'énergie de collision ce qui pourrait être dû à sa décomposition en $C_2H_3^+ + H_2$. La section efficace de formation de $C_2H_3^+$ augmente légèrement avec l'énergie de collision pour cette même raison.

La Figure III-65 présente les sections efficaces absolues de formation obtenues pour les produits $C_2H_3^+$ et $C_4H_9^+$ à une énergie de collision de 3.85 eV. Par manque de temps les sections efficaces des autres produits n'ont pas pu être enregistrées. Les sections efficaces de formation de ces deux produits diminuent légèrement jusqu'à 11 eV puis restent relativement stables. L'énergie interne apportée à l'ion parent CH_3^+ semble donc avoir peu d'influence sur la section efficace de ces deux produits à cette énergie de collision.

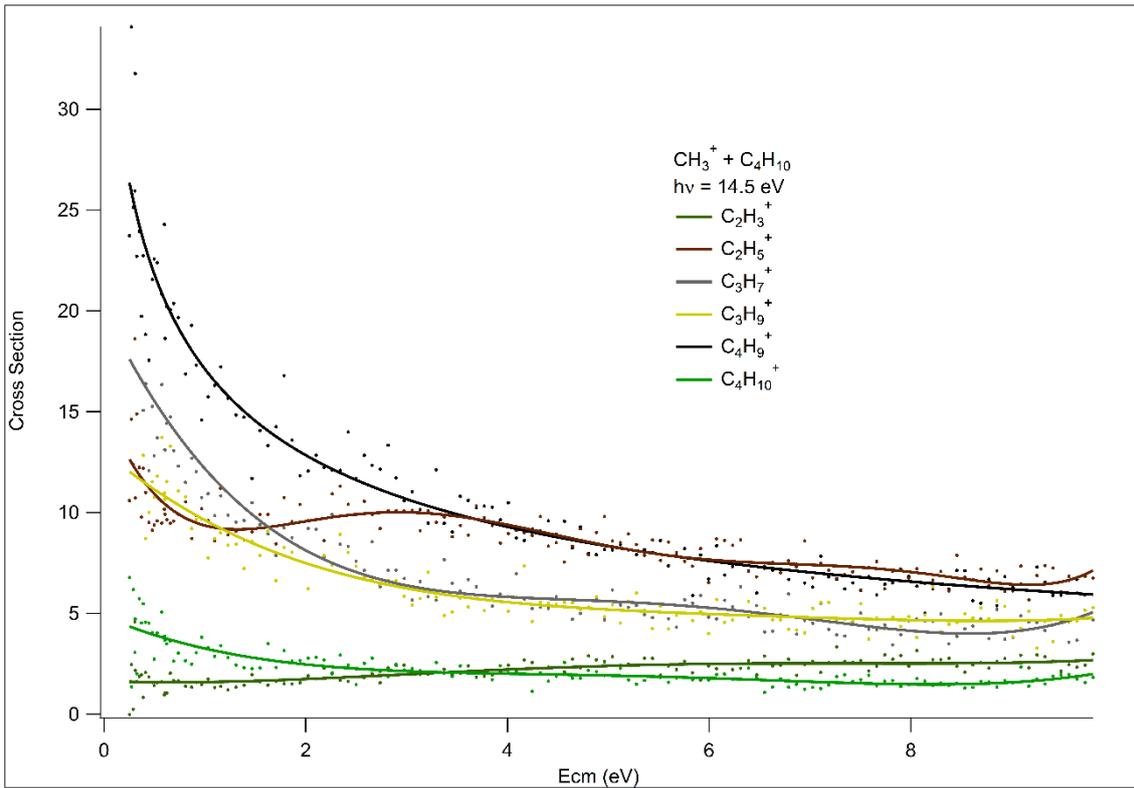


Figure III-64: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_{10}$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à une énergie de photon de 14.5 eV

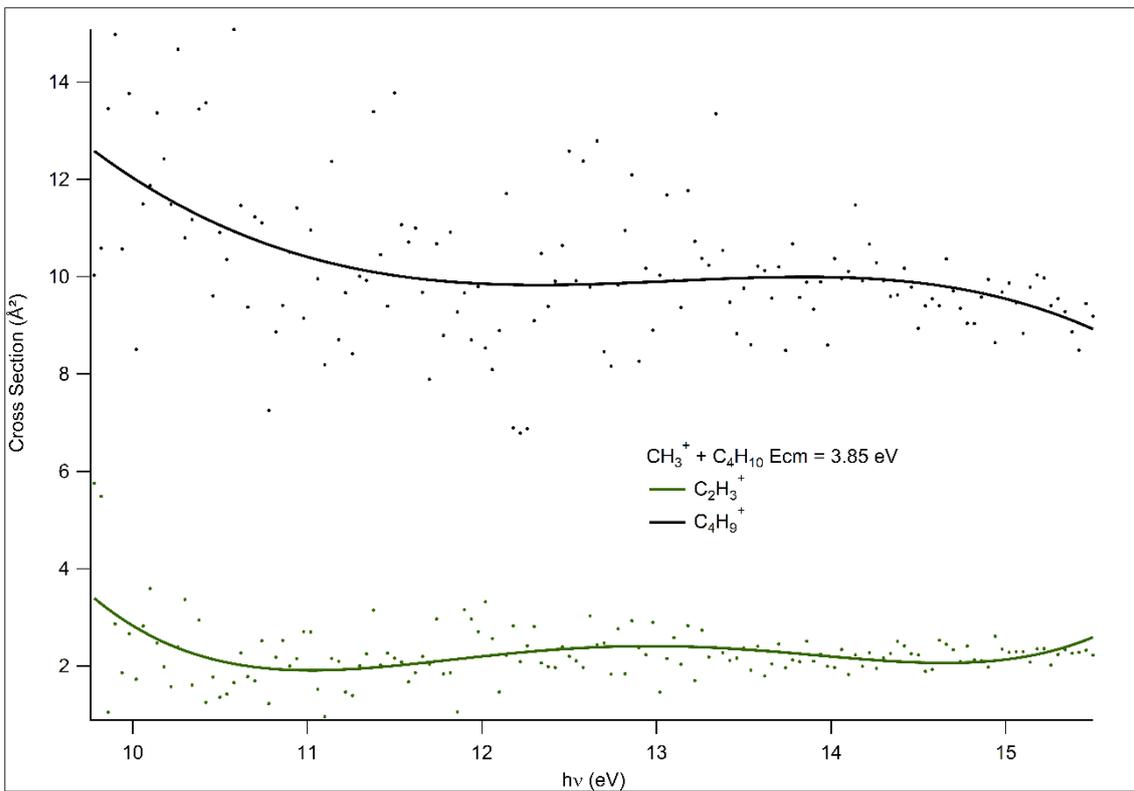


Figure III-65: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_{10}$ en fonction de l'énergie de photons.

III.2.10 CH₃⁺ + C₄H₆ 2-butyne

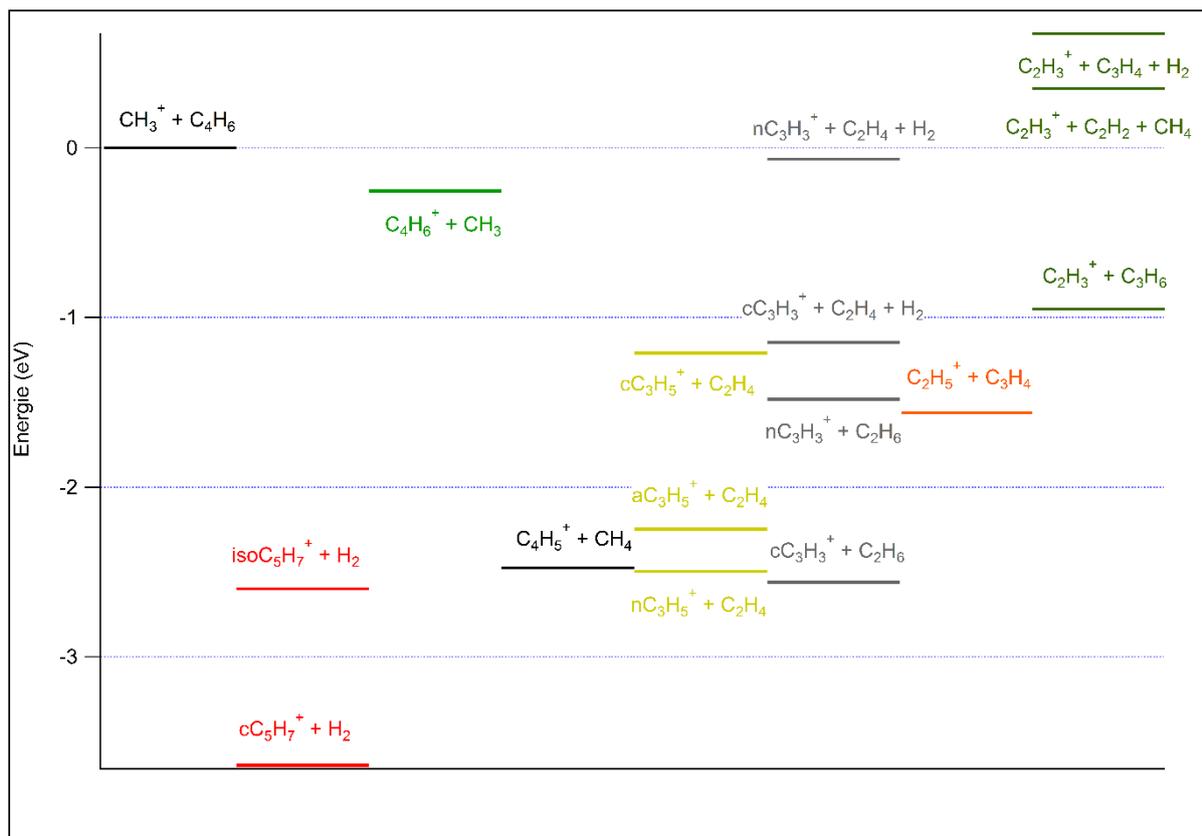


Figure III-66: Diagramme énergétique du système CH₃⁺ + C₄H₆

La Figure III-66 présente le diagramme énergétique du système CH₃⁺ + C₄H₆. On retrouve des mécanismes déjà observés comme :

- Formation d'un complexe et perte
 - de H₂ pour former C₅H₇⁺
 - de C₂H₄ pour former C₃H₅⁺ qui peut ensuite perdre H₂ pour former C₃H₃⁺
 - de C₂H₆ pour former C₃H₃⁺
 - de C₃H₄ pour former C₂H₅⁺ qui peut ensuite perdre H₂ pour former C₂H₃⁺
 - de C₃H₆ pour former C₂H₃⁺
- Transfert de charge pour former C₄H₆⁺
- Transfert de H⁻ ou complexe et perte de CH₄ pour former C₄H₅⁺

La Figure III-67 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de collision à deux énergies de photons.

A basse énergie de photon et de collision, les produits majoritairement formés sont $C_4H_6^+$, $C_4H_5^+$ et $C_3H_5^+$. La section efficace de $C_4H_6^+$, formé par la réaction de transfert de charge qui est légèrement exothermique, augmente avec l'énergie de collision aux deux énergies de photon. L'évolution de la section efficace est semblable à celle observée dans les systèmes allène et propène pour le mécanisme de transfert de charge.

La section efficace de formation du produit $C_4H_5^+$, provenant de la réaction de transfert de H^- ou de la formation d'un complexe suivie d'une perte de CH_4 , diminue avec E_{CM} avant de rester stable et ceci aux deux énergies de photon étudiées. La formation par complexe ne se fait efficacement qu'à basse énergie de collision ce qui peut expliquer la première partie de la courbe qui décroît avec l'énergie de collision. Cependant la section efficace ne devient pas nulle et se stabilise après 3 eV d' E_{CM} autour de 4 \AA^2 . Cette deuxième portion de la courbe peut s'expliquer par la présence du second mécanisme de transfert à longue distance de H^- . On observe donc une fois encore la compétition entre les deux mécanismes possibles pour la formation de ce produit.

La section efficace de formation de $C_3H_5^+$ diminue avec l'énergie de collision aux deux énergies de photon étudiées, ce qui est cohérent avec le mécanisme présumé de formation du $C_3H_5^+$ passant par un complexe et suivie d'une perte de C_2H_4 .

La section efficace de formation de $C_3H_3^+$ est nulle à basse énergie de collision et à 10 eV d'énergie de photon puis augmente avec l'énergie avant de se stabiliser à environ 4 eV d'énergie cinétique. A 12 eV d'énergie de photon, la section efficace n'est pas nulle à basse énergie de collision et augmente avec celle-ci jusqu'à environ 4 eV avant de se stabiliser. Bien que la formation des différents isomères de l'ion $C_3H_3^+$ soit exothermique, il semblerait que la formation de $C_3H_3^+$ nécessite de l'énergie qu'elle soit interne ou cinétique. On pourrait donc supposer que l'ion $C_3H_3^+$ est principalement issu de la décomposition de l'ion $C_3H_5^+$ en $C_3H_3^+ + H_2$ lorsque l'ion $C_3H_5^+$ possède suffisamment d'énergie.

La formation de $C_2H_5^+$, bien qu'exothermique, est assez faible. La section efficace de formation diminue légèrement avec l'énergie de collision aux deux énergies de photons ce qui est en accord avec le mécanisme de décomposition du complexe.

La section efficace de formation de $C_2H_3^+$ augmente avec l'énergie de collision puis se stabilise à partir de 3 eV d'énergie de collision. A $h\nu = 10 \text{ eV}$, la section efficace de formation de $C_2H_3^+$ est nulle à basse énergie de collision. A $h\nu = 12 \text{ eV}$, la section efficace à basse énergie de collision est faible mais non nulle. On peut donc en conclure que la formation du produit $C_2H_3^+$ nécessite de l'énergie. La voie exothermique produisant $C_2H_3^+ + C_3H_6$ ne serait donc pas la voie réactive produisant $C_2H_3^+$. Il y a donc de fortes chances que l'ion $C_2H_3^+$ résulte de la dissociation d'un autre ion formé en plus grande quantité comme la dissociation de l'ion $C_4H_5^+$ en $C_2H_3^+ + C_2H_2$ ou de l'ion $C_2H_5^+$ en $C_2H_3^+ + H_2$ (moins probable car l'ion $C_2H_5^+$ est formé en faibles quantités).

La section efficace de formation de l'ion $C_5H_7^+$, issu de la formation d'un complexe suivie d'une perte de H_2 , est faible et relativement constante en fonction de l'énergie de collision aux deux énergies de photon étudiées. L'évolution de la section efficace n'est pas celle observée habituellement pour les mécanismes impliquant la formation d'un complexe. Elle est cependant semblable à celle observée pour la formation de l'ion $C_4H_7^+$ dans le système propène qui est lui aussi formé par l'intermédiaire d'un complexe.

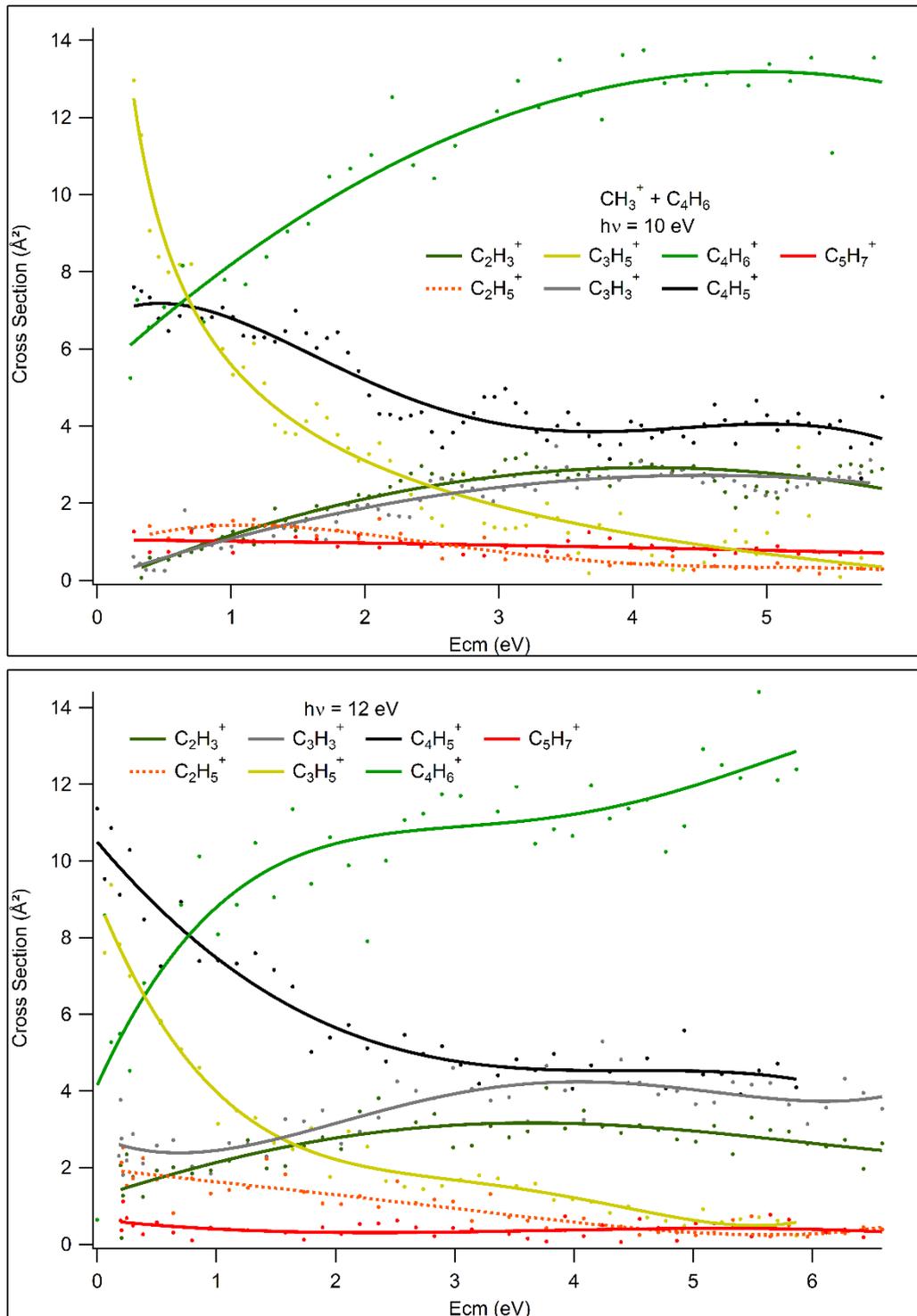


Figure III-67: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_6$ en fonction de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse à deux énergies de photons

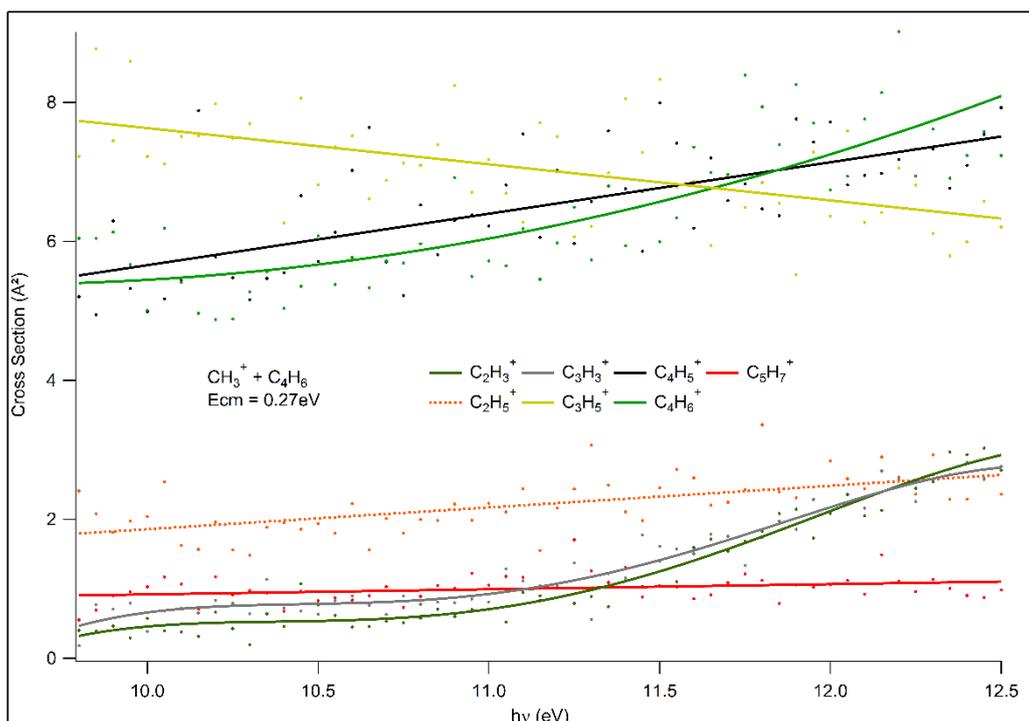


Figure III-68: Sections efficaces absolues de formation des produits du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_4\text{H}_6$ en fonction de l'énergie de photon.

La Figure III-68 présente les sections efficaces absolues de formation des produits en fonction de l'énergie de photons pour une énergie de collision de 0.27 eV.

Les sections efficaces de formation des produits C_2H_3^+ , C_3H_3^+ , C_4H_5^+ et C_4H_6^+ augmentent avec l'énergie de photon ce qui indiquerait donc que la formation de ces produits est favorisée par l'ajout d'énergie interne. Dans le cas de C_2H_3^+ et C_3H_3^+ l'énergie de photon favorise plus la formation de ces ions que l'énergie de collision.

La section efficace de formation de C_3H_5^+ diminue avec l'énergie de photon ce qui peut être dû à sa décomposition en $\text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ comme supposé précédemment.

Les sections efficaces de formation des ions C_2H_5^+ et C_5H_7^+ varient quant à elles peu avec l'énergie de photon.

III.3 Production de cations sélectionnés en énergie interne par TPEPICO et réactivité

Tous les systèmes présentés précédemment ont été étudiés en fonction de l'énergie de photon. Cependant à haute énergie de photon, il reste une population d'ions CH_3^+ à l'état fondamental comme l'ont démontrée les expériences sur le montage SAPHIRS. De ce fait, les sections efficaces mesurées, et donc la réactivité étudiée, ne représentent pas uniquement la réactivité des ions CH_3^+ excités. Une méthode pour observer la réactivité des ions CH_3^+ excités uniquement est la méthode des coïncidences (TPEPICO). Cette méthode a été présentée dans la partie expérimentale. Il a fallu développer un détecteur d'électrons adapté à la configuration jet de CERISES afin de réaliser ces expériences. Une fois ce nouveau détecteur conçu, nous avons réalisé des expériences de caractérisation de cette nouvelle source principalement sur l'argon et sur des systèmes connus de la littérature. Nous avons ainsi déterminé la résolution de la source ainsi que la réjection des fausses coïncidences et l'efficacité de détection des électrons et des ions. Ces caractérisations étaient indispensables avant de pouvoir commencer les études de réactivité.

III.3.1 Caractérisations avec Ar^+

III.3.1.1 Transmission des ions en continu

Les premiers tests ont été réalisés sur l'ion Ar^+ . Nous utilisons cet ion pour optimiser les potentiels de la source d'ionisation. La seule différence apportée à la source pour ces expériences est la présence des deux électrodes Dev_Av et Dev_Arr qui ont été ajoutées pour mieux extraire les photoélectrons (voir Figure 17 de la partie expérimentale). On trouve des spectres de rendement d'ions en fonction de l'énergie de photon identiques à ceux réalisés sans les deux électrodes si on place Dev_Av et Dev_Arr au même potentiel que l'électrode ExG comme observé dans la Figure III-69. L'ajout de ces deux électrodes n'a donc pas perturbé la formation et la transmission des ions.

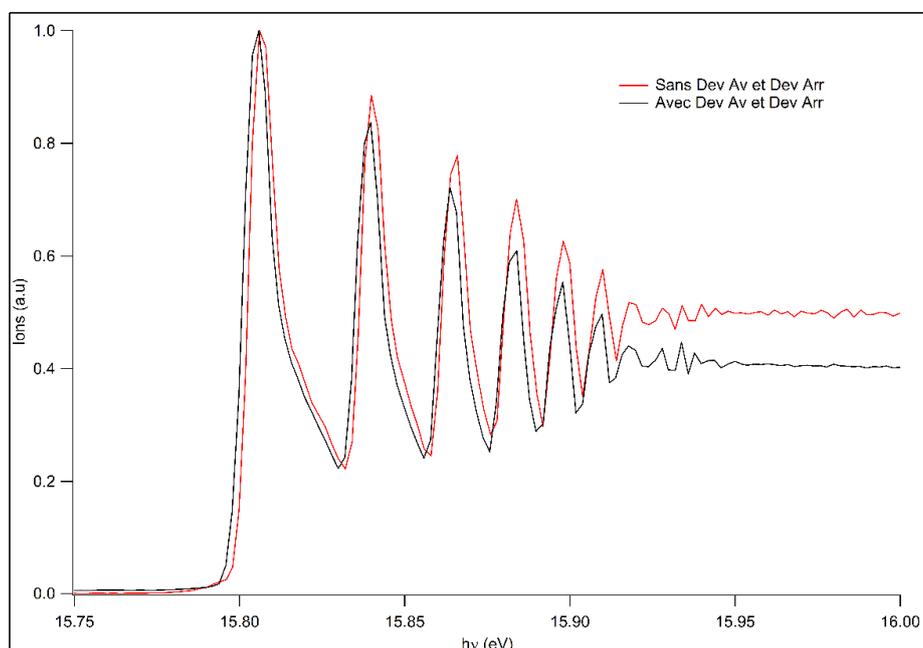
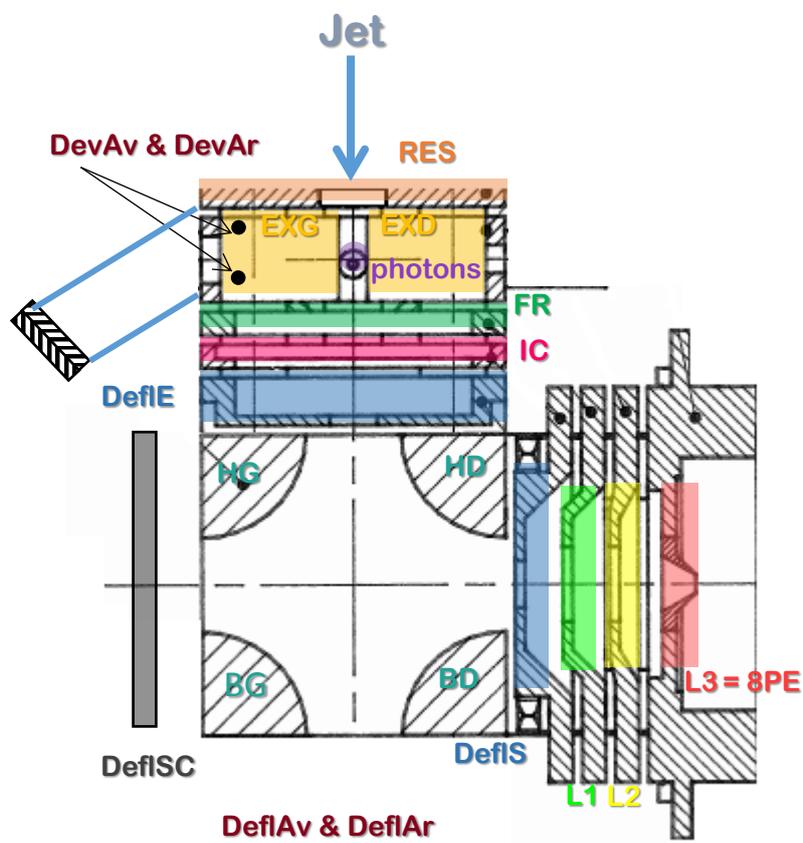


Figure III-69: Spectre en énergie de photon de l'ion Ar^+ avec et sans les électrodes Dev Av et Dev Arr. Le nombre d'ions a été normalisé au pic maximum.

Lorsque l'on applique les potentiels nécessaires à l'extraction des ions on ne détecte presque aucun électron (7 électrons pour 207000 ions au seuil d'ionisation $^2\text{P}_{3/2}$ d' Ar^+). On appelle ces conditions de potentiels le mode DC ion. Les ions sont détectés en continu et les électrons formés ne sont pas collectés. Un exemple de jeu de potentiel utilisé pour le mode DC ions est présenté en Figure III-70.



<u>SOURCE</u>	
Res = 5.01 V	Fr = -5.05 V
ExG = 4.23 V	ExD = 4.22 V
DevAr = 4.23 V	DevAv = 4.23 V
IC = -14.89 V	

<u>SOURCE EXIT</u>
L1 = 0 V
L2 = -4.9 V
L3 = -27 V

<u>DEFLECTOR</u>			
DeflE = -5 V	DeflS = -5 V	HG = -3.9 V	HD = -24.9 V
DeflAr = -5 V	DeflAv = -5 V	BG = -2.3 V	BD = -0.5 V
DeflSC = -5 V			

Figure III-70: Schéma de la source MATI et jeu de potentiel utilisé pour le mode DC Ions

III.3.1.2 Transmission des électrons en continu

Un autre mode de fonctionnement de la source est le mode DC électron. Dans ce mode, les potentiels sont tels que l'on collecte uniquement les électrons. Les ions formés ne sont pas collectés. On utilise ce mode pour optimiser la transmission des électrons de seuil et la réjection des électrons rapides.

Dans un premier temps on constate la présence d'un large nombre d'électron de surface. Ce sont des électrons qui sont produits à toutes les énergies de photons étudiées. On suppose qu'ils proviennent de l'impact du rayonnement sur une surface métallique à l'intérieur du montage CERISES ce qui entrainerait une production d'électron. Ces électrons ne sont donc reliés à aucun évènement d'ionisation dans la source et sont donc des électrons parasites. On parvient à s'en débarrasser par la modification de plusieurs paramètres :

- On ajoute une plaque de cuivre couverte de graphite et orientée de biais devant la fenêtre de sortie de la lumière de CERISES. A l'avant du montage CERISES il y a une petite fenêtre permettant de voir le faisceau lorsque celui-ci est dans la lumière visible. On suppose que les photons qui traversent la source et atteignent cette fenêtre peuvent être réfléchis vers l'arrière et être à l'origine de la formation d'électrons de surface.
- On ajoute un diaphragme permettant de limiter la taille du faisceau de photons avant l'entrée dans la source.

Ces deux modifications ainsi qu'une optimisation des tensions ont permis l'élimination des électrons de surface.

Après optimisation des tensions des électrodes on parvient à obtenir le spectre présenté en Figure III-71. On voit que les électrons produits au seuil $^2P_{3/2}$ de l'argon sont majoritaires (2.3 fois plus intenses que le pic à 15.79 eV) ce qui signifie que l'on transmet mieux les électrons de seuil que les électrons rapides.

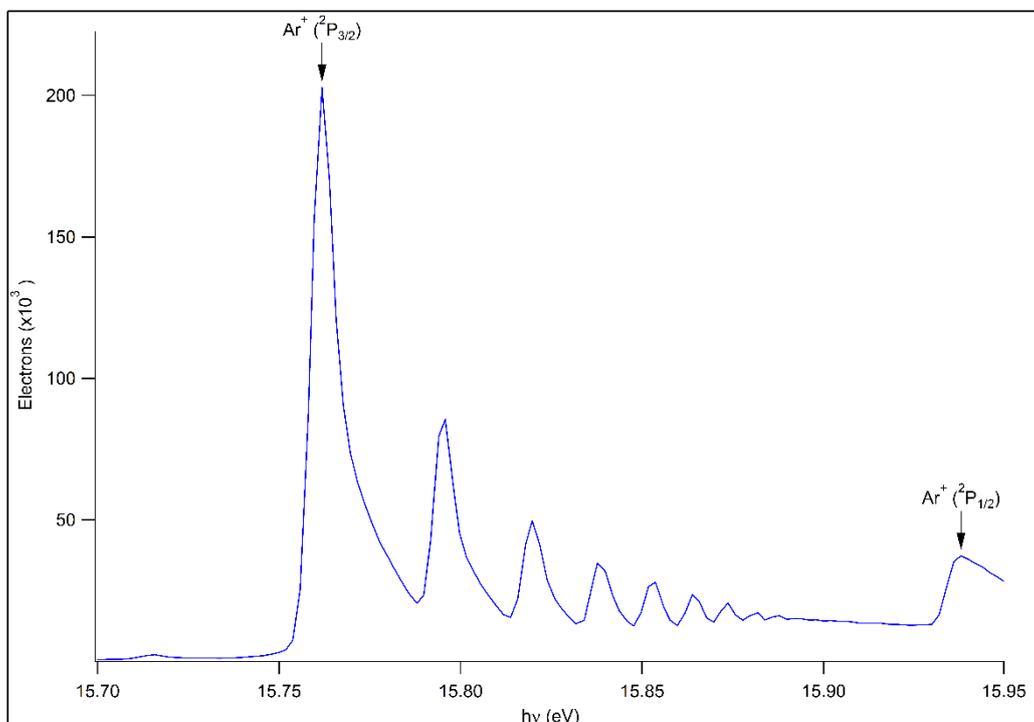


Figure III-71: Spectre de photoélectrons de l'argon en fonction de l'énergie de photon

A la discrimination géométrique obtenue par la taille du trou de sortie des électrons et les potentiels de la source on peut ajouter la discrimination temporelle des électrons. La discrimination temporelle va permettre d'optimiser la réjection des électrons énergétiques comme vu dans la partie expérimentale. Dans un premier temps nous avons mesuré le temps de vol des électrons à différentes énergies de photon. Les différents scans sont présentés en Figure III-72. Il est important de remarquer que les temps de vol relevés ne sont pas des temps de vol absolus. En effet le zéro est fixé de façon arbitraire par le signal SOLEIL qui correspond au moment où un paquet d'électrons passe devant la ligne. Cependant nous ne connaissons pas le temps mis par le faisceau de lumière émis par ce paquet d'électrons pour atteindre la source et déclencher l'ionisation. Nous ne pouvons donc pas donner de temps de vol absolu. En revanche le signal SOLEIL est très stable donc le zéro sera toujours le même, on peut comparer les temps de vol entre eux. De même le temps de vol d'un électron de seuil ne dépend pas du précurseur utilisé pour sa formation. Dans des conditions de source identiques, un électron de seuil formé lors de l'ionisation d'un atome d'argon aura le même temps de vol qu'un électron de seuil formé lors de l'ionisation d'un radical CH_3^\bullet . C'est pour cette raison que l'on peut régler la source en utilisant les ions Ar^+ avant d'étudier les ions CH_3^+ car les réglages de la source optimisant l'extraction des électrons seront identiques.

- Au seuil $^2\text{P}_{3/2}$ de Ar^+ (courbe rouge) on ne forme que des électrons de seuil dont le temps de vol est centré à 65 ns. Cette valeur dépend de plusieurs paramètres comme le potentiel des électrodes de la source et le potentiel appliqué à la face d'entrée du détecteur d'électron. La largeur du pic d'électrons observé est d'environ 7 ns.
- A 100 meV au-dessus du seuil $^2\text{P}_{3/2}$ (courbe noire) on constate que beaucoup moins d'électrons sont détectés et que la distribution est bien plus élargie avec un pic centré à 47 ns suivi d'une large composante peu intense. Le pic à temps de vol court correspond aux électrons énergétiques émis dans la direction du trou de sortie des électrons. Ensuite les autres électrons énergétiques émis dans les autres directions arrivent progressivement ce qui explique la composante étendue sur le reste du temps. La courbe orange représente la distribution des temps de vol d'électrons de 100 meV d'énergie cinétique obtenu lors des simulations SIMION. Les temps de vol obtenus expérimentalement n'étant pas absolus on fait correspondre le maximum du pic de la simulation au maximum du pic expérimental. On constate que le pic de la simulation est de même largeur que le pic expérimental mais diminue plus rapidement et que le fond est moins intense.
- Au seuil $^2\text{P}_{1/2}$ de l'argon (courbe bleue), on forme à nouveau principalement des électrons de seuil qui sont représentés par le pic centré à 65 ns (comme celui du seuil $^2\text{P}_{3/2}$). La largeur de ce pic est d'environ 8 ns. On constate également la présence d'un pic peu intense à temps de vol plus court, environ 42 ns. Ce pic correspond aux électrons énergétiques associés à la formation de l'ion Ar^+ dans l'état $^2\text{P}_{3/2}$ qui sont dirigés vers le trou de sortie des électrons.
- A 60 meV au-dessus du seuil $^2\text{P}_{1/2}$ de l'argon (courbe verte), on retrouve une distribution semblable à celle observée pour la courbe noire. La différence majeure étant la présence de deux pics à temps de vol courts, le premier centré à 39.5 ns, représente les électrons énergétiques associés à l'état $^2\text{P}_{3/2}$. Le second, centré à 50 ns, représente les électrons énergétiques associés à l'état $^2\text{P}_{1/2}$. Ces deux pics représentent les électrons émis dans la direction du trou de sortie des électrons. La large composante observée aux temps de vol plus long représente les électrons énergétiques émis dans toutes les directions.

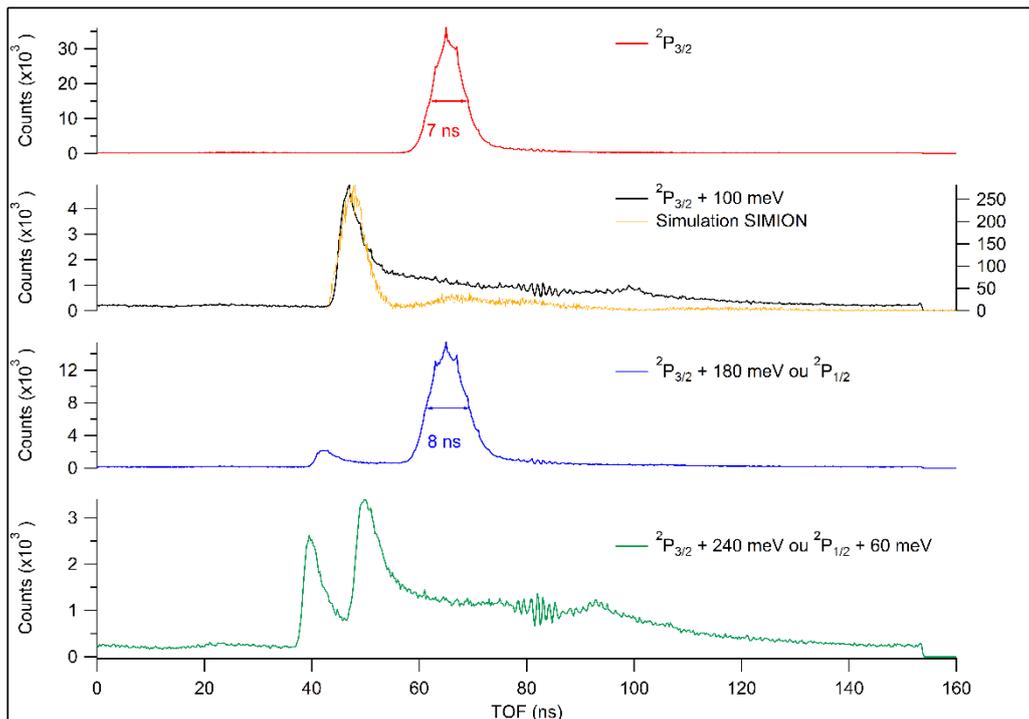


Figure III-72: Temps de vol d'électrons à différentes énergies de photon.

Maintenant que l'on connaît le temps de vol des électrons et la largeur du pic d'électrons de seuil, on peut fixer la porte temporelle. Comme présenté dans la partie expérimentale, cette porte va permettre de filtrer les électrons en fonction de leur temps de vol. La Figure III-73 présente les spectres de photoélectron en fonction de l'énergie de photon avec et sans porte temporelle. Pour cette expérience, la porte temporelle a été fixée à 9 ns de large et centrée sur le pic d'électron de seuil observé dans la figure précédente. On constate clairement que le nombre d'électron passant dans la porte temporelle est plus faible que le nombre total d'électron détecté. Au seuil (à 15.764 eV), environ 87% des électrons détectés passent dans la porte temporelle. Sur le pic d'autoionisation suivant à 15.798 eV seuls 22% des électrons détectés passent dans la porte temporelle. Ces électrons énergétiques parvenant à passer la porte temporelle représentent 8% des électrons de seuil passant la porte temporelle. Plus les électrons sont énergétiques et plus ce ratio diminue.

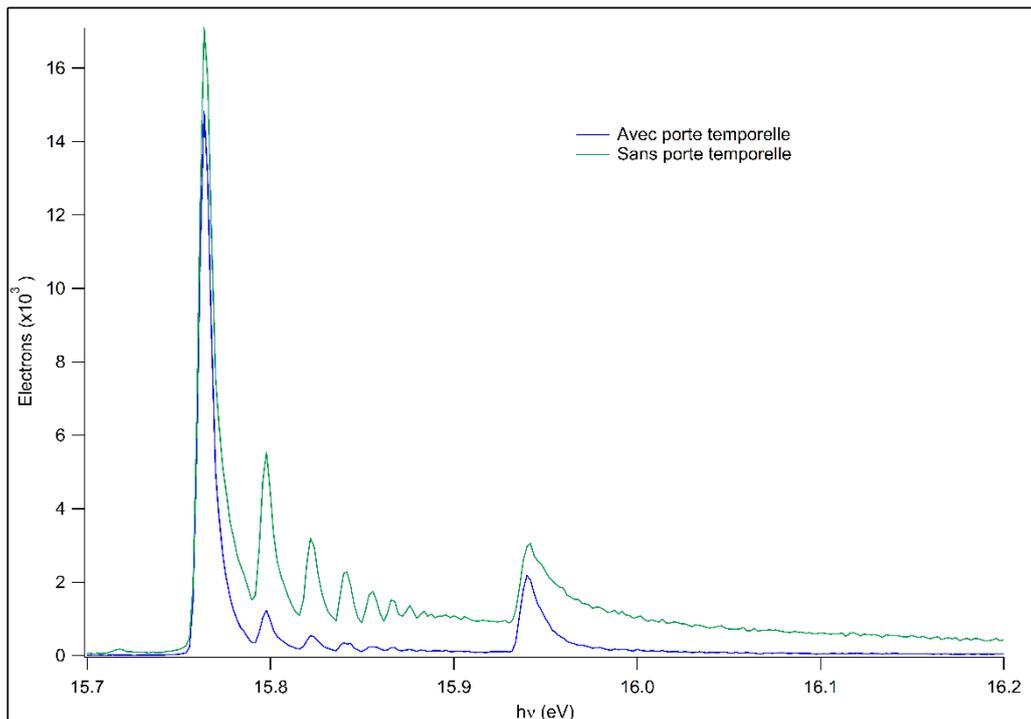


Figure III-73: Spectre de photoélectron en fonction de l'énergie de photon avec et sans porte temporelle.

On parvient ainsi à tracer la transmission des électrons en fonction de leur énergie. La Figure III-74 présente les transmissions obtenues sans porte temporelle au seuil $^2P_{3/2}$ (courbe verte), avec porte temporelle au seuil $^2P_{3/2}$ (courbe bleue pleine) et au seuil $^2P_{1/2}$ (courbe bleue pointillée) ainsi que la résolution sans porte temporelle obtenue par simulation sur SIMION (courbe rouge). Pour connaître la transmission absolue des électrons, il faudrait connaître précisément le nombre d'évènements se produisant dans la source ce qui n'est pas le cas dans notre montage. On décide donc de calculer la transmission à partir du nombre d'ions détectés car les ions ne subissent pas de discrimination géométriques ni temporelle et sont donc plus représentatifs du nombre d'évènements. La transmission est obtenue en effectuant le rapport du nombre d'électrons détecté sur le nombre d'ions détectés. On fixe ensuite la transmission des électrons de seuil sans porte temporelle à 1. Pour la transmission des électrons avec la porte temporelle, la transmission des électrons de seuil est différente de 1 car certains électrons de seuil sont filtrés par la porte temporelle. Les transmissions d'électrons aux deux seuils de Ar^+ sont très proches, ce qui permet de confirmer le comportement similaire d'électrons de même énergie, indépendamment du niveau d'énergie depuis lequel ils sont émis. Les transmissions obtenues par SIMION sont assez proches à basse énergie cinétique d'électrons puis divergent plus à partir de 50 meV. L'augmentation de la transmission obtenue sur SIMION avec la porte temporelle au-dessus de 50 meV d'énergie cinétique est difficile à expliquer.

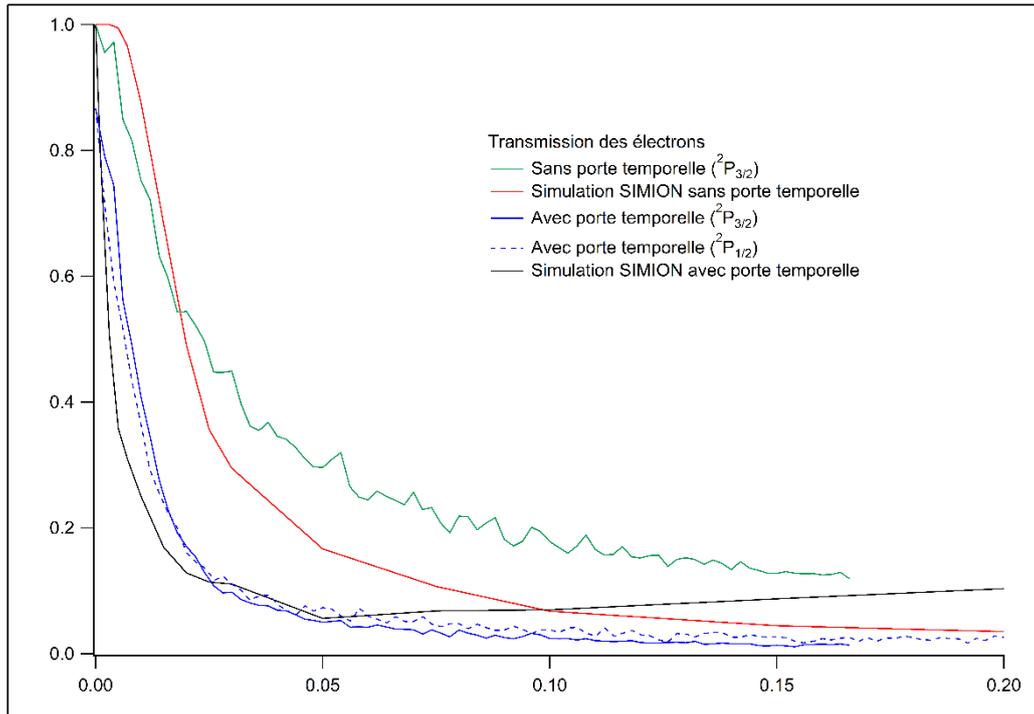


Figure III-74: Transmission des électrons en fonction de leur énergie cinétique.

III.3.1.3 Détection des ions en coïncidences avec les électrons

Une fois la résolution déterminée et la porte temporelle fixée, on peut passer au troisième et dernier mode de fonctionnement de la source : le mode TPEPICO. C'est le mode qui permet de réaliser les mesures d'ions et d'électrons en coïncidences. Un électron est formé dans la source en même temps qu'un ion par un photon. Si l'électron est un électron de seuil il va être extrait de la source puis passer dans la porte temporelle avant d'être détecté. La détection de l'électron de seuil est le signal déclenchant la modification des tensions des électrodes de la source afin de permettre l'extraction de l'ion. Les électrodes de la source sont donc alimentées par des pulseurs permettant d'appliquer deux tensions différentes. A la détection de l'électron, les pulseurs vont appliquer les tensions adaptées à l'extraction des ions pendant un certain laps de temps. Plus le temps du pulse est long, plus la fenêtre de temps disponible pour l'extraction de l'ion sera grande ce qui permet une perturbation des ions plus faible. Cependant, on augmente également le risque d'extraire un ion non lié à l'électron de seuil détecté, on parle alors de fausse coïncidence. L'objectif est donc de trouver le temps de pulse le plus court possible afin de limiter le risque de fausses coïncidences tout en gardant un temps de pulse suffisamment long pour ne pas influencer sur le temps de vol de l'ion. Les résultats sont présentés dans la Figure III-75.

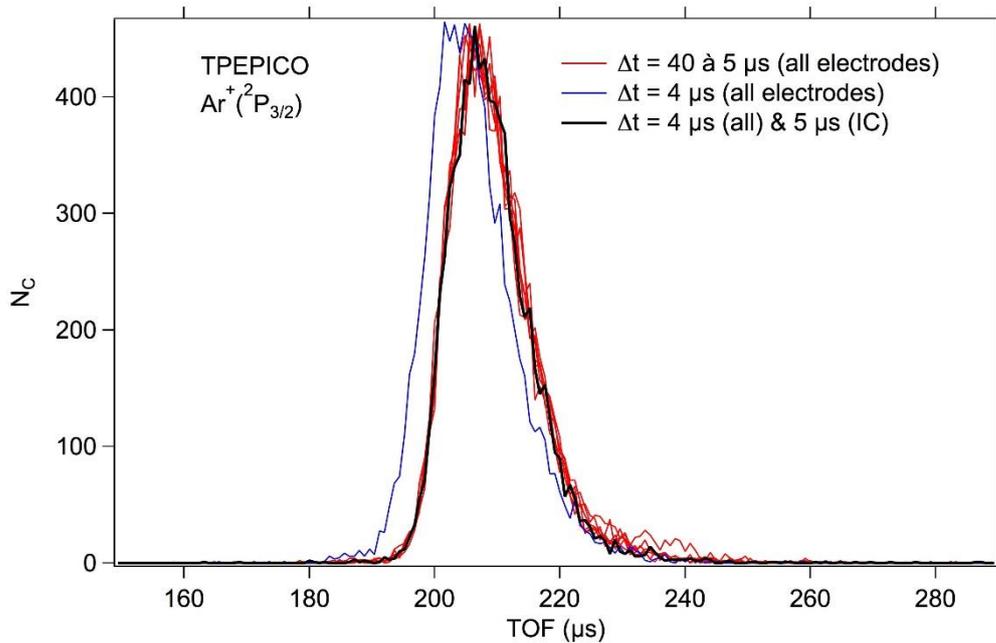


Figure III-75 : Temps de vol d'ions en fonction de la durée des pulses sur les électrodes de la source.

Dans un premier temps, la durée des pulses est fixée à 40 μs sur toutes les électrodes de la source puis est progressivement diminuée jusqu'à 5 μs . Les temps de vol obtenus dans ces conditions sont représentés par les courbes rouges. On constate qu'elles sont toutes très similaires et donc que la variation de la durée des pulses de 40 à 5 μs n'a pas d'influence sur les temps de vol d'ions.

En revanche si l'on fixe la durée des pulses à 4 μs (courbe bleue) on constate une nette diminution des temps de vol, le pic est clairement décalé aux temps de vol plus courts. Nous ne souhaitons pas que la durée des pulses ait une influence sur le temps de vol des ions, nous avons donc atteint la limite en termes de durée minimale des pulses. Si on laisse tous les pulses à 4 μs à l'exception du pulse sur IC qui est fixé à 5 μs , on obtient la courbe noire. Celle-ci est superposable aux courbes rouges précédentes ce qui signifie que ces conditions n'ont pas d'impact sur les temps de vol d'ions. On décide donc de rester dans ces conditions.

Pendant ces tests, nous avons également mesuré l'influence de la durée des pulses sur le taux de fausses coïncidences. On rappelle que lorsque l'on enregistre les temps de vol d'ions on enregistre à la fois les vraies et les fausses coïncidences. On peut ensuite enregistrer uniquement les temps de vol d'ions issus de fausses coïncidences en déclenchant l'extraction de l'ion non pas par un électron de seuil mais par un générateur d'impulsions électriques. Les starts sont donc générés de façon aléatoire par rapport aux événements d'ionisation. La Figure III-76 présente un spectre de temps d'ion obtenu pour des pulses de 40 μs . Le spectre de vraies et fausses coïncidences est représenté en bleu tandis que celui de fausses coïncidences uniquement est représenté en rouge. Les fausses coïncidences ne représentent, on le voit, qu'une faible partie des vraies coïncidences.

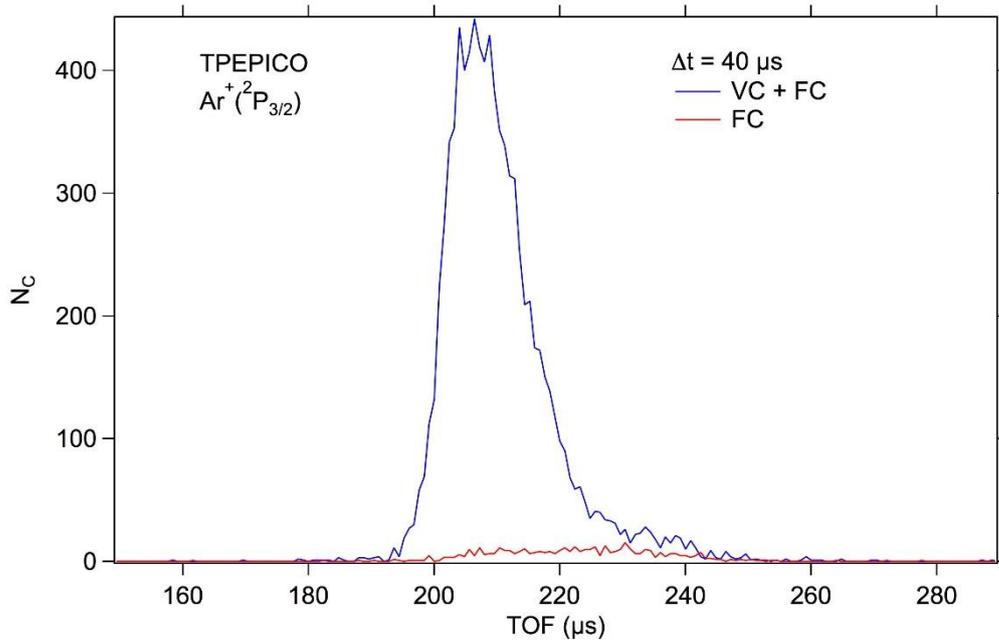


Figure III-76: Temps de vol d'ion en vraies et fausses coïncidences en bleu et en fausses coïncidences uniquement en rouge.

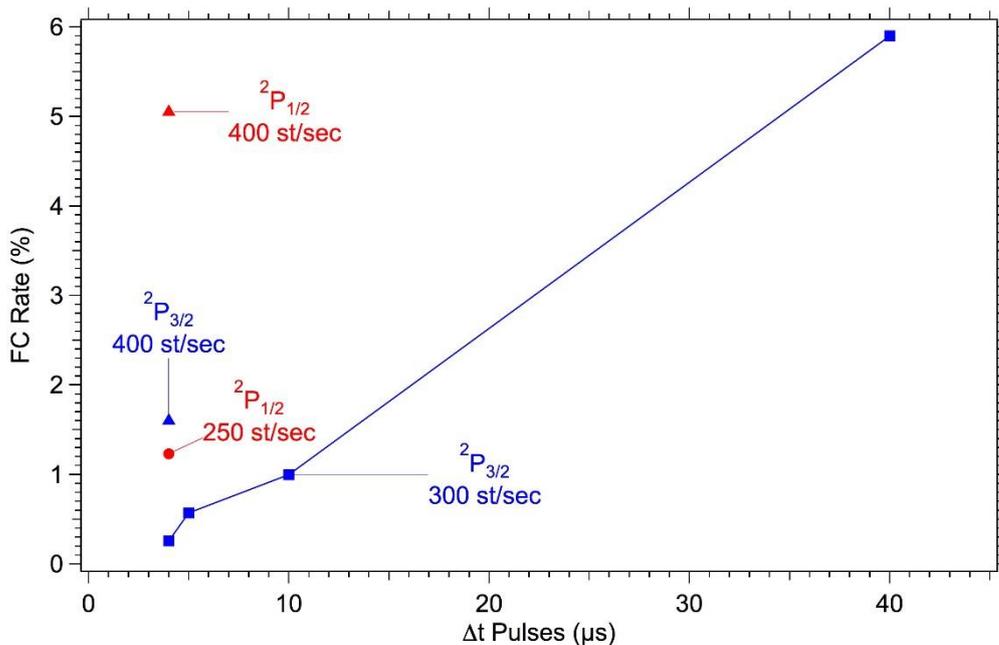


Figure III-77: Taux de fausses coïncidences en fonction de la largeur des pulses et du nombre de starts par seconde.

La Figure III-77 présente le taux de fausses coïncidences mesuré en fonction de la largeur des pulses et du nombre de starts par seconde. Notons que le premier point à « 4 μs » correspond à une largeur de pulse de 4 μs sur toutes les électrodes à l'exception d'IC pour laquelle la largeur du pulse est de 5 μs pour les raisons expliquées précédemment. Pour les autres points, toutes les électrodes sont pulsées pendant la même durée. A nombre de starts par seconde constant, on constate que l'augmentation de la largeur des pulses entraine une augmentation du taux de fausses coïncidences ce qui est attendu. A largeur de pulse constante, l'augmentation du nombre de starts par seconde entraine également une augmentation du taux de fausses coïncidences. Ces résultats se comparent aux taux mesurés avec la source TPEPICO de CERISES standard pour laquelle on obtient typiquement un taux de FC de 5 % pour ${}^2P_{3/2}$ avec 300 st/s et 5 à 10 % pour ${}^2P_{1/2}$ avec 150 st/s. On voit que la nouvelle

source TPEPICO de CERISES Jet avec un pulse de 4 μs donne des taux bien plus faibles de 0.25 % pour ${}^2\text{P}_{3/2}$ et 1.25 % pour ${}^2\text{P}_{1/2}$.

Nous avons ensuite mesuré les efficacités de détection d'ions et d'électrons en suivant la procédure décrite dans la partie expérimentale. En effectuant le rapport du nombre de coïncidences N_c sur le nombre d'électrons de seuil détectés N_e on obtient l'efficacité de détection des ions χ_i :

- $\chi_i = N_c / N_e \approx 11 \%$

Cette valeur est comparable avec celle obtenue dans la version standard de CERISES qui était de l'ordre de 5 à 10 %.

On mesure ensuite le nombre d'électrons N'_e détectés en 40 s en conditions DC électrons, puis on mesure le nombre d'ions N'_i détectés en 40 s en conditions DC ions. Connaissant N'_e , N'_i et χ_i on peut déterminer χ_e de la façon suivante :

- $\chi_e = \chi_i \cdot (N'_e / N'_i) \approx 43 \%$

Cette valeur est bien supérieure à celle obtenue dans la version standard de CERISES qui était de l'ordre de 10 à 20 %.

La source adaptée au jet moléculaire possède donc des caractéristiques différentes de la source standard. On constate une diminution du taux de fausses coïncidences ainsi qu'une augmentation de l'efficacité de détection des électrons.

La diminution du taux de fausses coïncidences peut s'expliquer par deux facteurs :

- Premièrement, la géométrie de la source est différente. Ici les électrons sont extraits au-dessus de l'axe principal de CERISES. Cela a pour conséquence l'utilisation de deux jeux de potentiels, un pour extraire les électrons, et un autre pour extraire les ions. Ces jeux de potentiels sont tels qu'aucun ion ne peut sortir de la source avec le jeu utilisé pour les électrons. De ce fait les faux ions ne peuvent être extraits de la source que pendant la durée du pulse d'extraction des ions, ce qui limite la probabilité d'obtenir une fausse coïncidence.
- Deuxièmement, l'efficacité de détection des électrons est plus élevée pour deux raisons :
 - La géométrie de la source est différente.
 - Contrairement à la version standard de CERISES, il n'y a pas besoin de pulse de balayage dans la source. Ce pulse de balayage introduit du bruit électronique qui est ressenti par le détecteur d'électron. Pour supprimer la contribution du bruit, il est nécessaire d'augmenter le seuil du discriminateur sur la détection des électrons. Dans CERISES standard, il est fixé à 290 mV, c'est-à-dire que seuls les signaux d'intensité supérieure à 290 mV sont détectés. Cela réduit significativement le nombre d'électrons détectés. Dans la nouvelle version, le discriminateur a pu être diminué à 20 mV.

De ce fait, pour se régler à un taux de starts donné, on a besoin de moins d'événements d'ionisation, ce qui limite la probabilité de former un faux ion (le vrai ion est lui toujours détecté avec la même efficacité).

III.3.2 N₂⁺

Nous avons ensuite étudié le diazote. Nous avons enregistré le spectre d'électrons de seuil de N₂ afin de le comparer à celui obtenu par Stockbauer [10]. La Figure III-78 présente les résultats de Stockbauer en noir et les résultats obtenus sur CERISES en bleu. Les résultats que nous avons obtenus sont en très bon accord avec ceux de la littérature, que ce soit au niveau de la position des pics, ou bien de l'intensité relative des pics entre eux. Le spectre obtenu par Stockbauer n'est cependant pas de très haute résolution. Des expériences réalisées sur CERISES en configuration standard antérieures à celles présentées ici en configuration JET ont montré une bien meilleure résolution. La résolution actuelle de notre détecteur est donc assez moyenne, ce qui était le résultat attendu au regard du diamètre du trou de sortie des électrons qui est assez large (4 mm de diamètre). On a choisi un trou assez large dans un premier temps afin de collecter un maximum d'électrons de seuil pour nos premiers tests, cependant on récupère également des électrons possédant un peu d'énergie cinétique. L'objectif est de passer dans le futur à des trous plus petits pour améliorer la résolution.

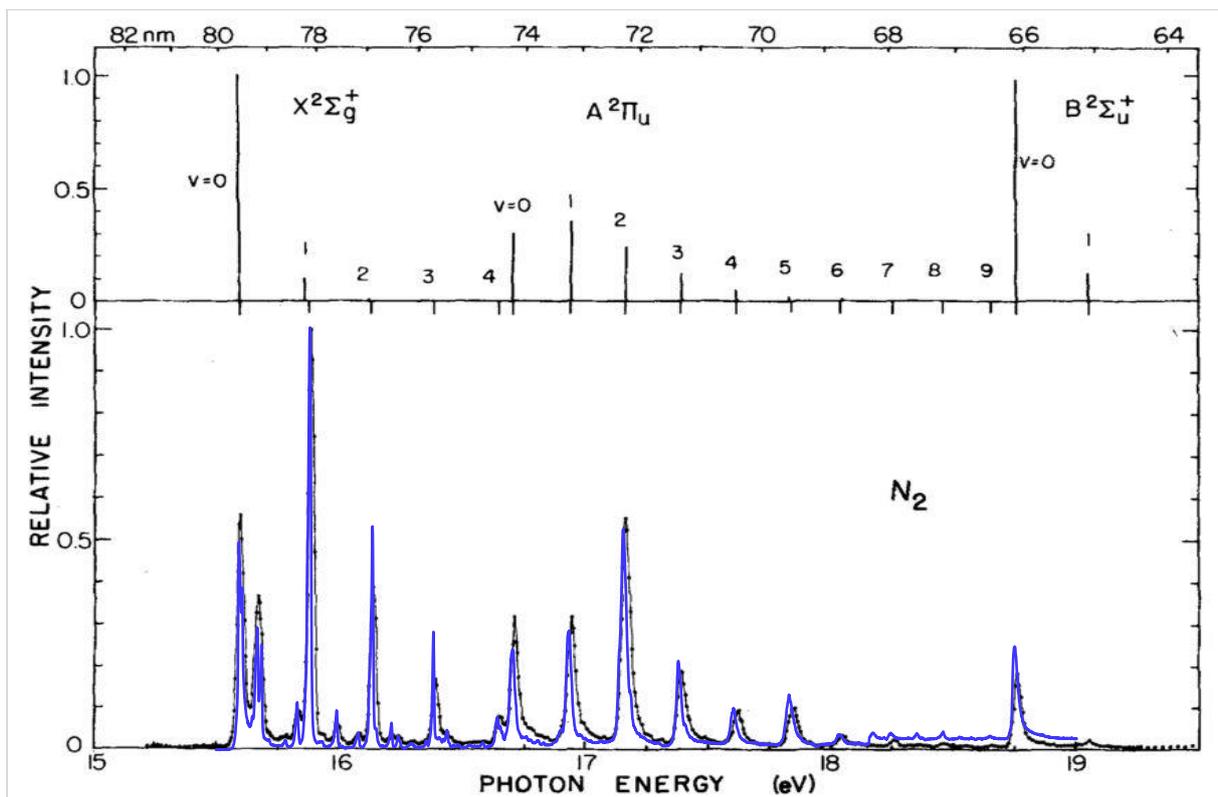


Figure III-78: Spectre d'électrons de seuil de N₂⁺ (en bas) obtenu par Stockbauer (en noir) et nos expériences (en bleu). La partie supérieure montre les facteurs Franck-Condon de transition vers les états vibrationnels. Les positions des pics du TPES de Stockbauer sont représentées sous la ligne.

III.3.3 O_2^+

Nous avons également réalisé des tests sur le système O_2^+ que nous comparons aux résultats obtenus par Merkt et al [11]. La Figure III-79 présente le TPES de la littérature et celui obtenu lors de nos expériences dans la zone de 15.4 à 17 eV ce qui correspond aux états $X^2\Pi_g$ et $a^4\Pi_u$. Les expériences de Merkt ont été réalisées avec un spectromètre permettant une mesure à haute résolution. En comparaison, il est aisé de remarquer que notre spectre est de bien moins bonne résolution. Le signal ne redescend pas à 0 entre deux pics et quand deux pics sont proches ils sont assez mal séparés. L'étude du scan a montré qu'une part non négligeable du fond des électrons provient de gaz résiduels présents dans la source. On réussit cependant à distinguer la plupart des états vibrationnels présents. On a ici la preuve que la nouvelle source de CERISES ne permettrait pas une étude à haute résolution des états vibrationnels pour l'instant.

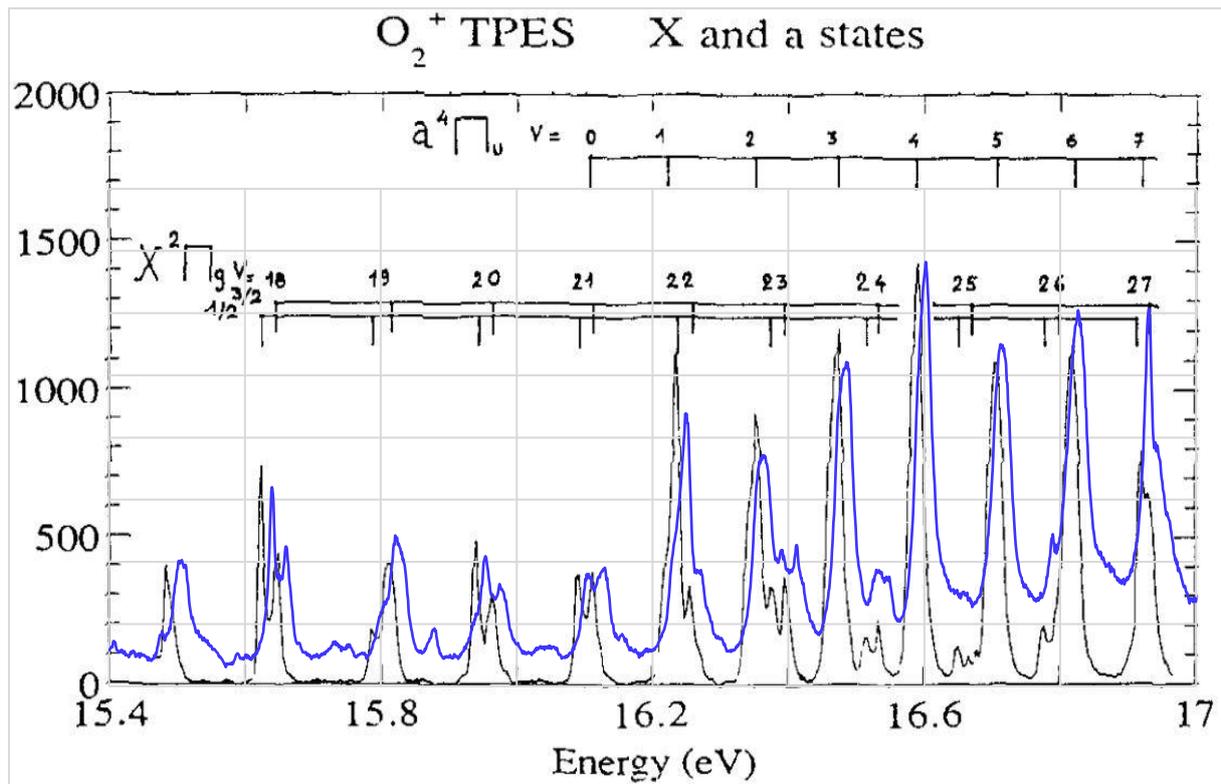


Figure III-79: Spectre d'électrons de seuil de O_2^+ avec en noir le spectre de Merkt et al et en bleu le spectre obtenu sur CERISES

III.3.4 CO_2^+

L'ion CO_2^+ a également été étudié et les données obtenues sont comparées à celles de Wang et al [12]. La Figure III-80 présente le spectre de photoélectrons obtenu avec CERISES JET et dans la littérature entre 13.7 et 14.5 eV. On observe les mêmes structures que dans la littérature notamment les deux pics 000 des états $^2\Pi_{g3/2}$ et $^2\Pi_{g1/2}$ à 13.78 et 13.79 eV ainsi que le doublet 100 de ces mêmes états à 13.93 et 13.95 eV.

La

Figure III-81 présente un autre spectre de photoélectron obtenu sur une autre gamme d'énergie de photons, entre 17.1 et 19 eV. On retrouve la plupart des pics de la littérature mais on observe l'apparition de nouveaux pics dont certains peuvent être dus à des pics intense d'autoionisation qu'on

détecterait à cause de notre résolution modeste. L'intensité relative de nos pics est elle aussi différente de celle de la littérature.

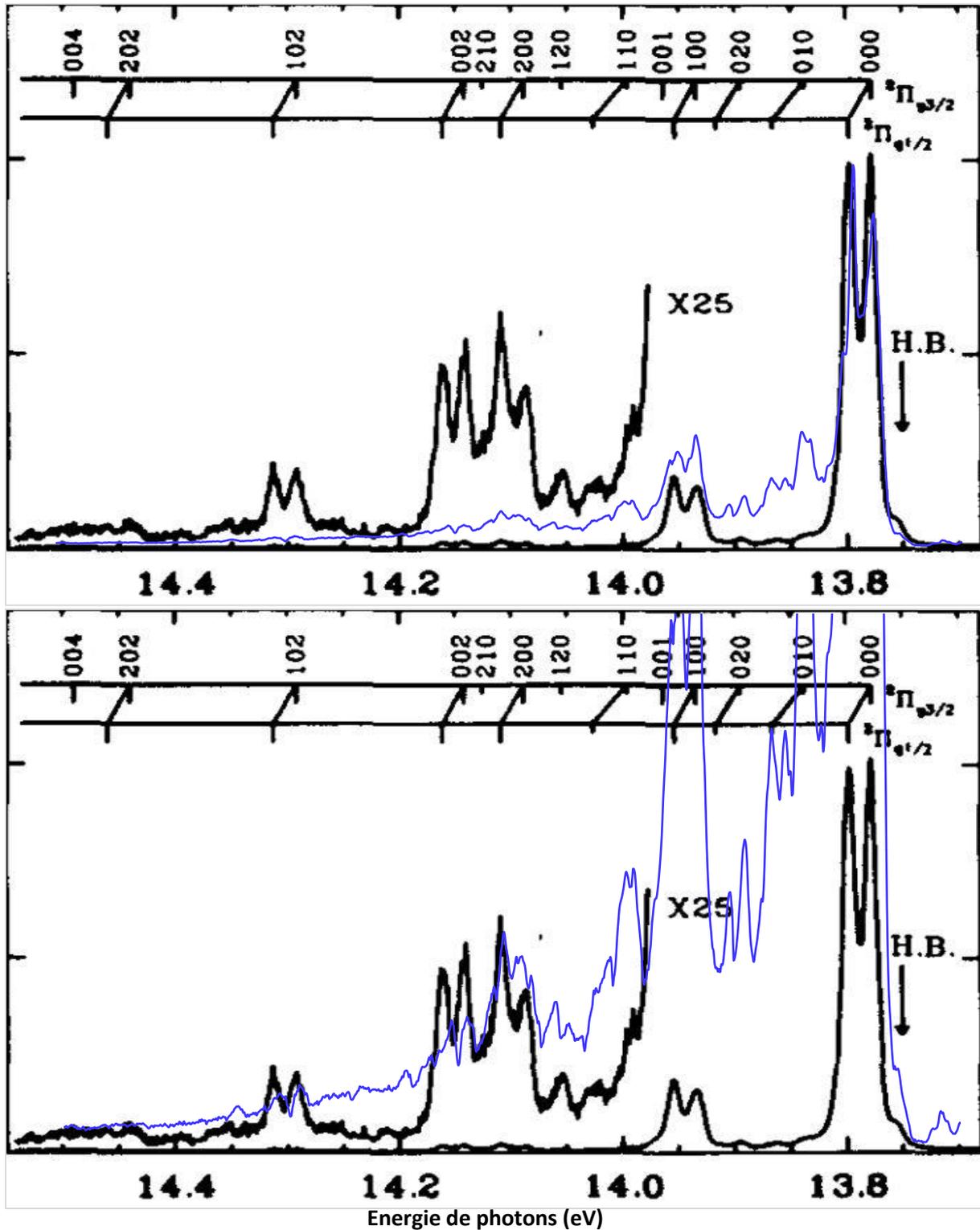


Figure III-80: Spectre de photoélectrons de seuil de CO_2^+ avec en noir le spectre issu de la littérature [12] et en bleu le scan obtenu sur CERISES entre 13.7 et 14.5 eV. Le spectre du bas est un agrandissement de notre scan pour comparer avec la partie x25 du scan de la littérature

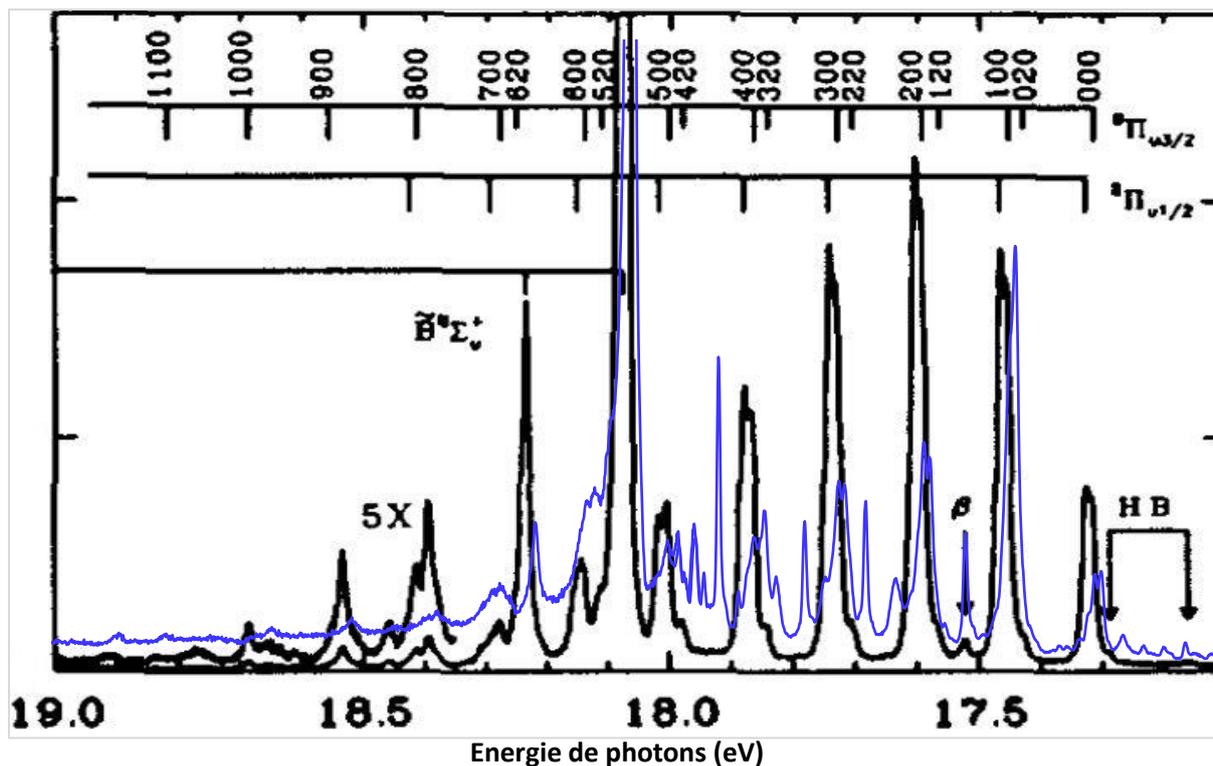


Figure III-81: Spectre de photoélectrons de seuil de CO_2^+ avec en noir le spectre issu de la littérature [12] et en bleu le scan obtenu sur CERISES JET entre 17.1 et 19 eV.

III.3.5 CH_3^+

Les ions CH_3^+ sont formés par photoionisation des radicaux CH_3 produits par la pyrolyse du CH_3NO_2 comme présenté précédemment.

Dans un premier temps, on s'est placé au voisinage du seuil de CH_3^+ (9.84 eV) et on a enregistré les temps de vol des ions en coïncidences avec les électrons de seuil représentés dans la Figure III-82. De manière volontaire, nous n'avons pas filtré en masse les ions détectés. On observe donc deux pics d'ions CH_3^+ et NO^+ qui correspondent à la photoionisation de CH_3 et NO , tous deux produits par la pyrolyse de CH_3NO_2 (l'ion CH_3^+ arrive aux temps les plus courts étant donné sa masse plus légère). Nous avons également enregistré les fausses coïncidences qui sont relativement faibles (en rouge sur la figure).

Le premier spectre d'ions filtrés en masse et en coïncidence avec des électrons de seuil est présenté en Figure III-83 en fonction de l'énergie de photon. Dans cette figure, les électrons de seuil sont représentés en bleu, les ions CH_3^+ en rouge, et les ions NO^+ en noir. On constate la présence d'électrons de seuil sous le seuil d'ionisation de CH_3 (situé à 9.84 eV). Ces électrons de seuil sont associés aux ions NO^+ .

Nous avons par ailleurs constaté la présence d'ions CH_3^+ en coïncidence avec les électrons de seuil en fonction de l'énergie de photon entre 9.5 et 15.8 eV ce qui garantit que nous pourrions effectuer des études de réactivité de l'ion CH_3^+ complètement sélectionnés en énergie interne. Nous n'avons pas eu le temps d'aller plus loin sur les études de CH_3^+ en coïncidences dans le cadre de cette thèse.

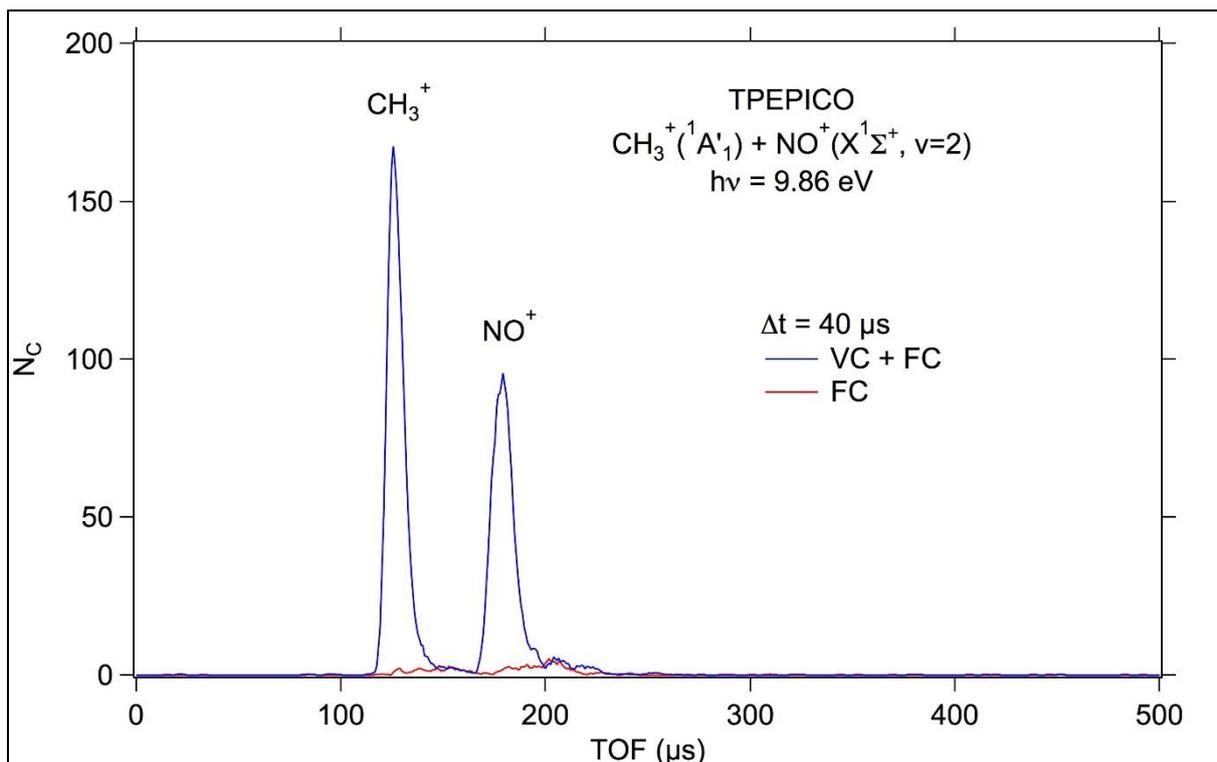


Figure III-82: Temps de vol des ions CH_3^+ et NO^+

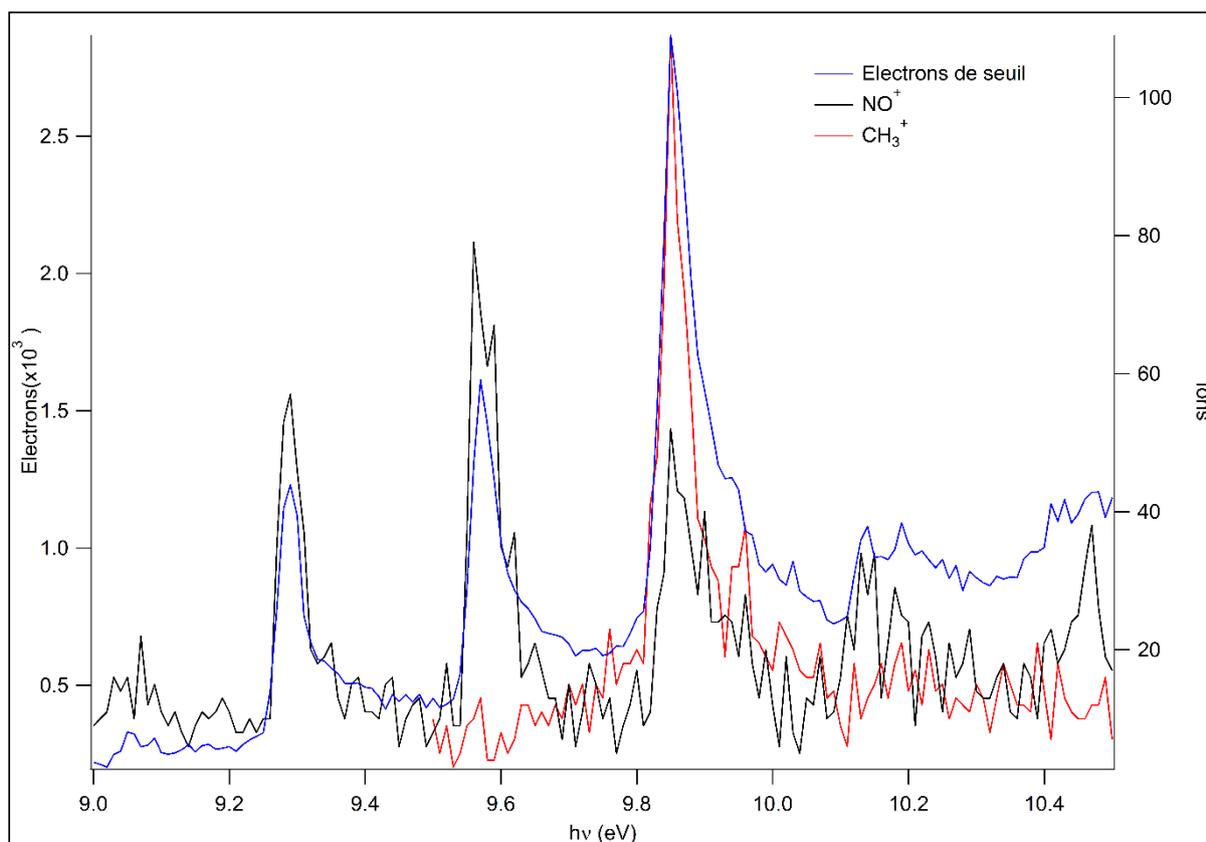


Figure III-83: Spectre d'ions CH_3^+ et NO^+ en coïncidences avec des électrons de seuil en fonction de l'énergie de photon

III.3.6 $N_2^+ + Ar$

Nous avons choisi d'étudier cette réaction pour tester la source TPEPICO car elle est bien décrite dans la littérature. Le système est également simple à étudier car une seule réaction peut avoir lieu, le transfert de charge pour former $Ar^+ + N_2$. Nous avons étudié la réactivité du système à plusieurs énergies de photon afin de sonder les trois premiers états vibrationnels de N_2^+ . On s'est placé aux trois énergies de photon 15.576, 15.847 et 16.115 eV correspondant aux seuils des états vibrationnels $v = 0, 1$ et 2 , respectivement. La réaction de formation d' Ar^+ est endothermique par 0.183 eV pour les ions N_2^+ dans l'état $v = 0$ et est exothermique pour tous les états excités.

La Figure III-84 présente les sections efficaces absolues de formation de l'ion Ar^+ à ces trois énergies de photon.

Les courbes continues de cette figure ont été obtenues en mode continu, on a donc *a priori* un mélange de population.

- La courbe bleue représente la réactivité des N_2^+ dans l'état $v = 0$. On constate que la section efficace est quasiment nulle à basse énergie de collision puis augmente légèrement avec l'énergie. La formation de Ar^+ étant endothermique, ce résultat est justifié.
- La courbe noire représente la réactivité des N_2^+ dans les états $v = 0$ et $v = 1$. L'augmentation rapide de la section efficace observée à $E_{CM} = 1.7$ eV est due aux Ar^+ produits vers l'arrière dans le référentiel du laboratoire qui ne sont pas récupérés si E_{CM} est trop faible. La section efficace est d'environ 5.5 \AA^2 à basse énergie de collision ce qui prouve la présence d'ions N_2^+ dans l'état vibrationnel $v = 1$. Ces ions possèdent suffisamment d'énergie pour former le produit Ar^+ sans ajout d'énergie de collision. La section efficace augmente là encore avec l'énergie de collision.
- La courbe rouge représente la réactivité des N_2^+ dans les états $v = 0 ; 1$ et 2 . L'augmentation rapide de σ observée à 1.7 eV est une nouvelle fois due aux produits Ar^+ formés vers l'arrière.

Les points colorés sur la Figure III-84 représentent les sections efficaces obtenues grâce aux mesures en coïncidences. Pour chacun de ces points, une seule population d'ions N_2^+ réagit. Les barres d'erreur sont assez importantes mais quelques informations ont été obtenues :

- Le point bleu représente la section efficace mesurée pour des N_2^+ à l'état $v = 0$. La section efficace mesurée est très proche de celle obtenue en mode continu ce qui s'explique par le fait que même en mode continu, une seule population d'ions N_2^+ dans l'état $v = 0$ est présente à cette énergie de photon.
- Les deux points noirs représentent la section efficace mesurée pour des ions N_2^+ dans l'état $v = 1$ à deux énergies de collision. A la différence de l'état $v = 0$, les sections efficaces mesurées en mode coïncidences pour l'état $v = 1$ sont bien plus importantes que celles mesurées en mode continu. En mode continu, la section efficace est mesurée pour un mélange d'ions dans les états $v = 0$ et $v = 1$. Si on avait par exemple une distribution de 50 % de $v = 0$ et 50 % de $v = 1$, la section efficace observée serait la moyenne des sections efficaces pour les états $v = 0$ et $v = 1$. Or, on sait que la section efficace de formation des ions dans l'état $v = 0$ est faible, la section efficace observée serait donc la moitié de celle de $v = 1$. Ici, la section efficace mesurée en mode continu à $E_{CM} = 1.89$ eV (on choisit cette énergie de collision pour être sûr de récupérer les ions produits vers l'arrière) vaut 6.3 \AA^2 , celle mesurée en mode coïncidence pour $v = 0$ vaut 0.3 \AA^2 et celle pour $v = 1$ vaut $21.4 \pm 5.7 \text{ \AA}^2$. On peut ainsi déterminer qu'à 15.847 eV d'énergie de photon la distribution de population entre les états $v = 0$ et $v = 1$ est d'environ $30 \pm 9\%$ de $v = 1$ pour $70 \pm 9\%$ de $v = 0$. On peut comparer nos sections efficaces obtenues en

coïncidence avec le travail de Govers et al [13] qui trouvent pour leur plus faible énergie de collision (8 eV) une section efficace de $18.7 \pm 1.6 \text{ \AA}^2$ à notre valeur de $21.4 \pm 5.7 \text{ \AA}^2$ à $E_{CM} = 1.7 \text{ eV}$. La comparaison est assez bonne même si les énergies de collision sont assez différentes mais la courbe continue noire indique que l'augmentation de la section efficace n'est pas très forte avec l'énergie de collision.

- Les deux points rouges représentent la section efficace mesurée pour des ions N_2^+ dans l'état $v = 2$ à deux énergies de collision. On constate que ces sections efficaces sont plus proches des valeurs obtenues en mode continu à la même énergie de photon. On peut donc supposer qu'à cette énergie de photon, on a une quantité non négligeable d'ions dans les états excités $v = 1$ et $v = 2$. On ne peut pas effectuer la détermination de la population effectuée précédemment car on a ici 3 populations différentes. Govers et al trouvent une section efficace de 23.1 ± 1.9 à comparer avec notre valeur de $14.8 \pm 3.4 \text{ \AA}^2$. Notre valeur est plus faible que celle de Govers mais si on l'extrapole à plus grande énergie de collision d'après la forme de la courbe rouge la comparaison reste bonne.

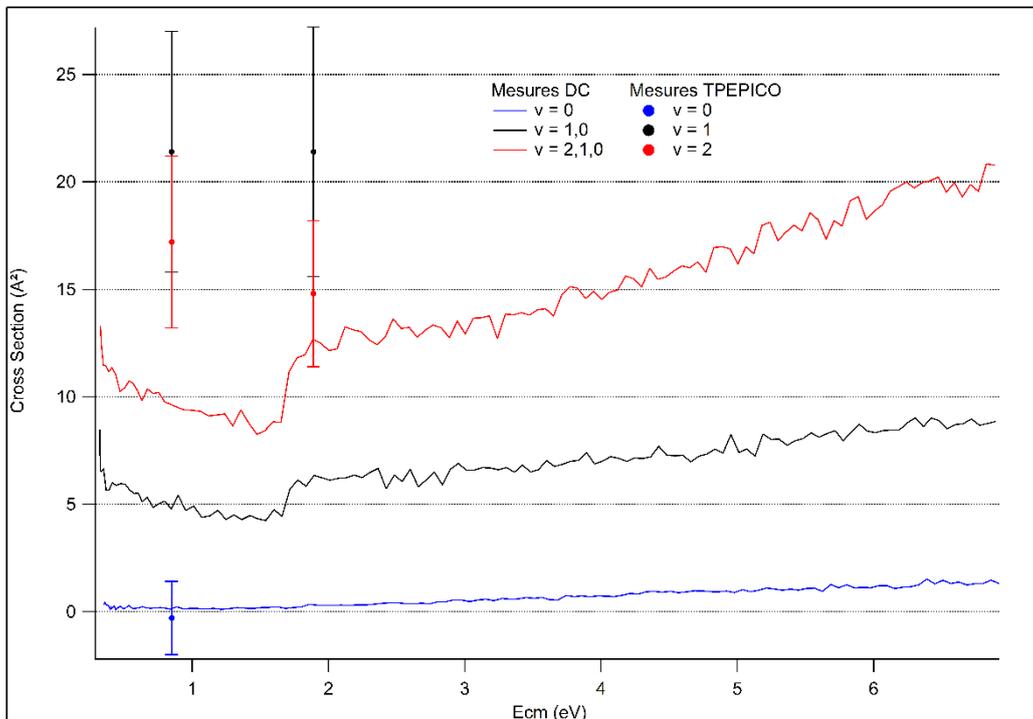


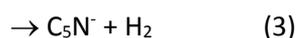
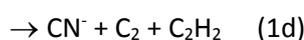
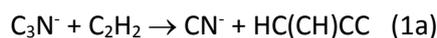
Figure III-84: Sections efficaces de formation absolue d'Ar⁺ en fonction de l'énergie de collision à plusieurs énergies de photon.

Même si les barres d'erreurs sont encore importantes, nous sommes parvenus à obtenir des sections efficaces absolues de réaction en mode coïncidences qui sont comparables à la littérature ce qui est de bon augure pour la suite.

III.4 CERISES : Réactivité d'anions $C_3N^- + C_2H_2$

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, des anions C_3N^- ont été observés dans l'atmosphère de Titan. Même s'il n'est pas l'anion majoritairement formé, l'ion C_3N^- est l'un des plus abondants de l'atmosphère de Titan. La réaction $C_3N^- + C_2H_2$ est considérée comme une des réactions susceptibles d'être à l'origine de la formation de grosses molécules avec de longues chaînes carbonées. Nous avons étudié cette réaction sur le montage CERISES et comparé nos résultats avec ceux de nos collaborateurs de Trento et Prague [14].

Les produits observés correspondent aux processus suivants :



La surface d'énergie potentielle du système $C_3N^- + C_2H_2$ a été calculée par F. Lindén pour les besoins de l'article [14] et est présentée en Figure III-85. Les lignes en trait plein présentent l'énergie des chemins réactionnels via leurs états de transition (T) et minima (S) respectifs le long des chemins réactionnels présentés en Figure III-86. Les traits en pointillés correspondent aux voies de sorties menant aux produits (P) observés expérimentalement.

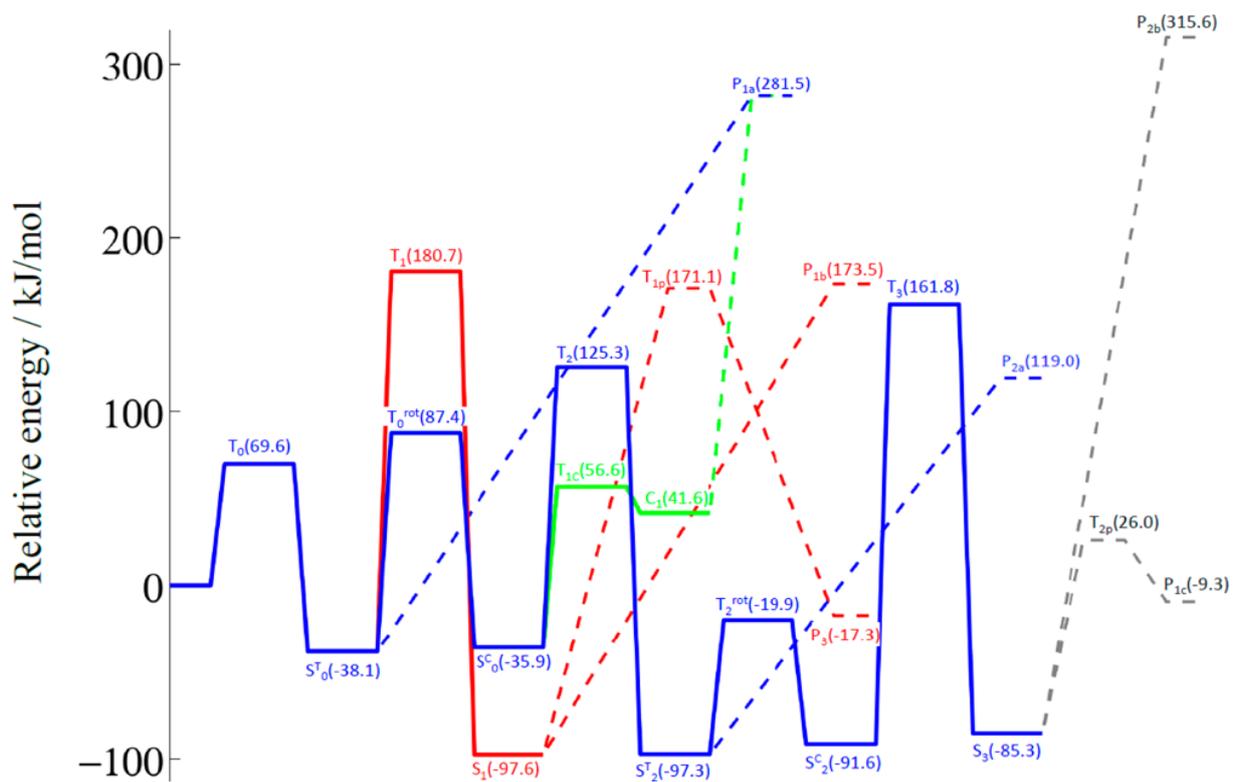


Figure III-85: Surface d'énergie potentielle pour la réaction $C_3N + C_2H_2$ calculée au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G**. [14]

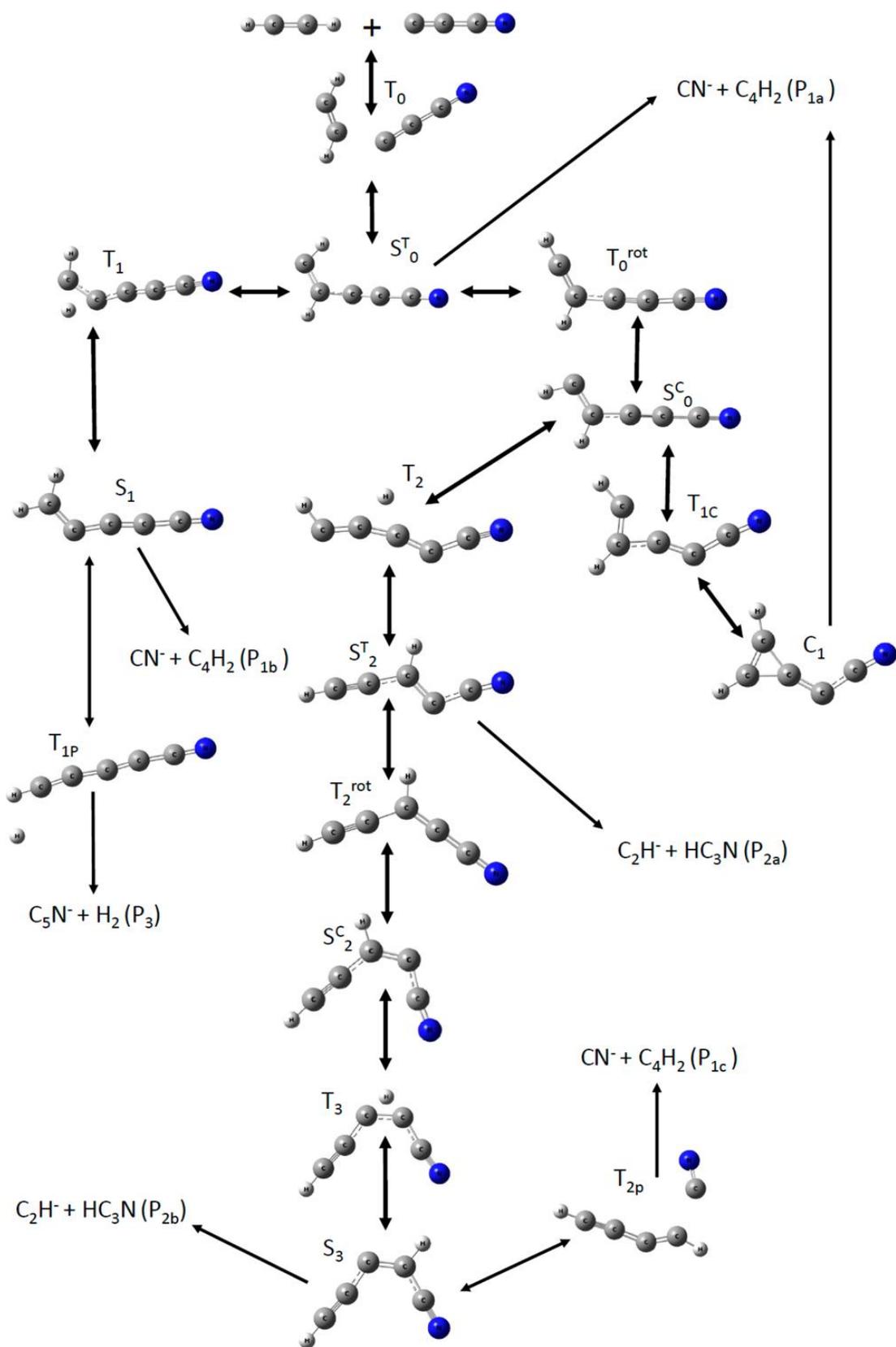


Figure III-86 : Schéma réactionnel pour la réaction $C_3N^- + C_2H_2$ [14]

On rappelle que les anions C_3N^- sont produits par attachement dissociatif sur BrC_3N . Les sections efficaces absolues de formation pour les produits CN^- , C_5N^- et C_2H^- ont été mesurées en fonction de l'énergie de collision et sont présentées en Figure III-87.

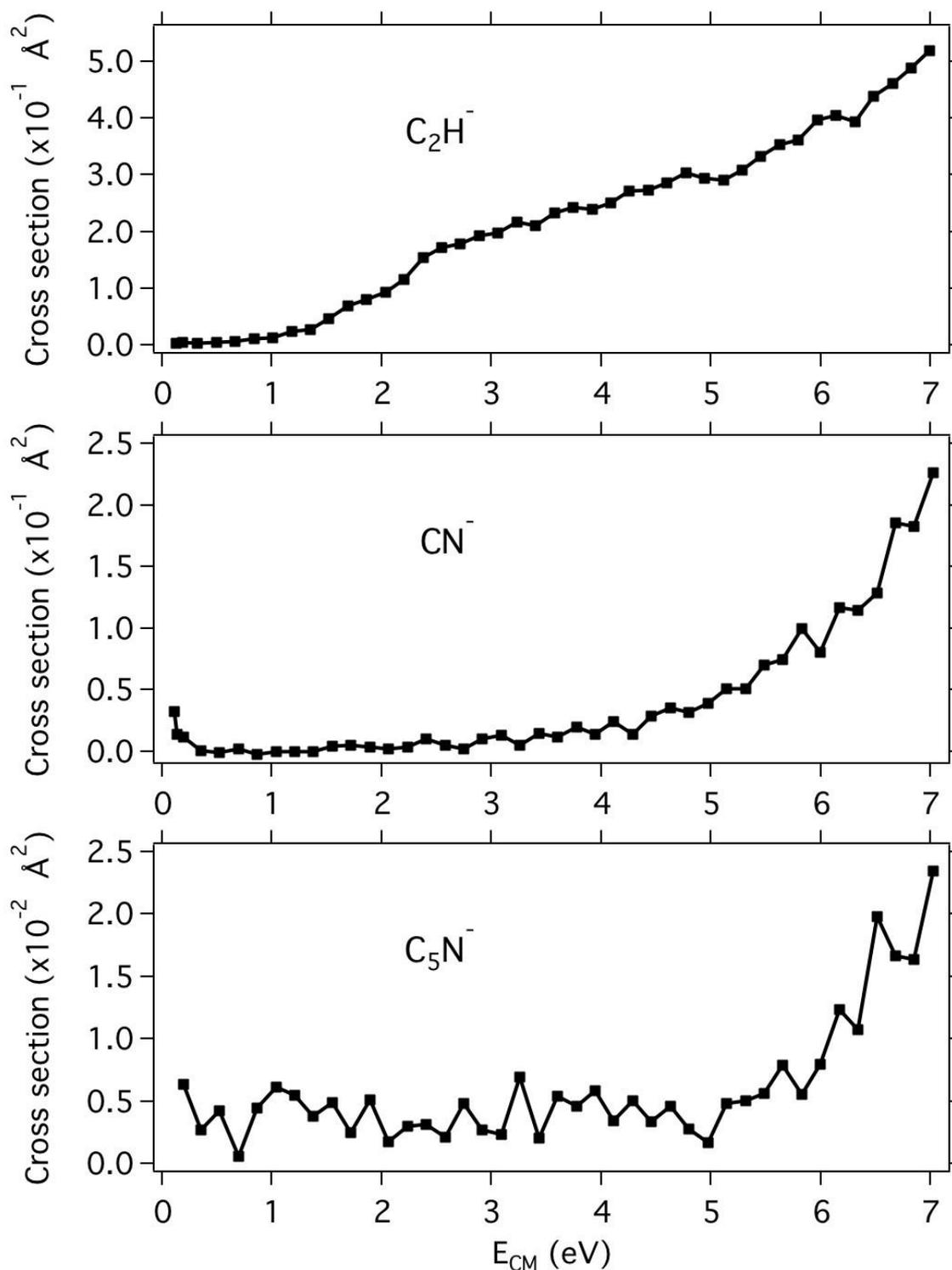


Figure III-87: Sections efficaces absolues de formation des produits C_2H^- , CN^- et C_5N^- en fonction de l'énergie de collision

Les sections efficaces observées sont assez faibles, atteignant au maximum 0.52\AA^2 pour C_2H^- , 0.23\AA^2 pour CN^- et 0.023\AA^2 pour C_5N^- , au maximum de l'énergie de collision étudiée, c'est-à-dire 7 eV. Pour les trois produits, la section efficace augmente avec E_{CM} après un seuil plus ou moins prononcé :

environ 1 eV pour C_2H^- , 5 eV pour C_5N^- . Pour CN^- , la section efficace croît lentement entre 1 et 4 eV puis plus rapidement au-dessus de 4 eV. On peut remarquer une augmentation de la section efficace de CN^- quand E_{CM} diminue en-dessous de 0.3 eV. Mais cette zone correspond au début de la transmission des ions parents, il y a donc peu d'ions parents et produits transmis. Les sections efficaces sont donc faibles avec de larges barres d'erreur qui comprennent zéro. L'allure de l'évolution de la section efficace en fonction d' E_{CM} obtenue pour les trois produits est parfois observée dans les processus de dissociation induite par collision ou CID. Dans le cas de la réaction étudiée, les produits C_2H^- et C_5N^- ne peuvent pas être formés par un processus de CID car leur formation implique des échanges d'atomes avec la cible C_2H_2 . Ce n'est pas le cas pour la formation de CN^- qui peut être formé par la dissociation de l'ion parent C_3N^- avec C_2H_2 . Pour vérifier l'importance de ce phénomène dans notre réaction, nous avons étudié les réactions $C_3N^- + Ne$ et $C_3N^- + Ar$ dans la même gamme d'énergie de collision. Ne (masse 20) et Ar (masse 40) sont les deux gaz rares dont la masse « encadre » celle de la cible C_2H_2 (masse 26). Seul le produit CN^- issu de la CID est observé. Les sections efficaces obtenues sont présentées dans la Figure III-88.

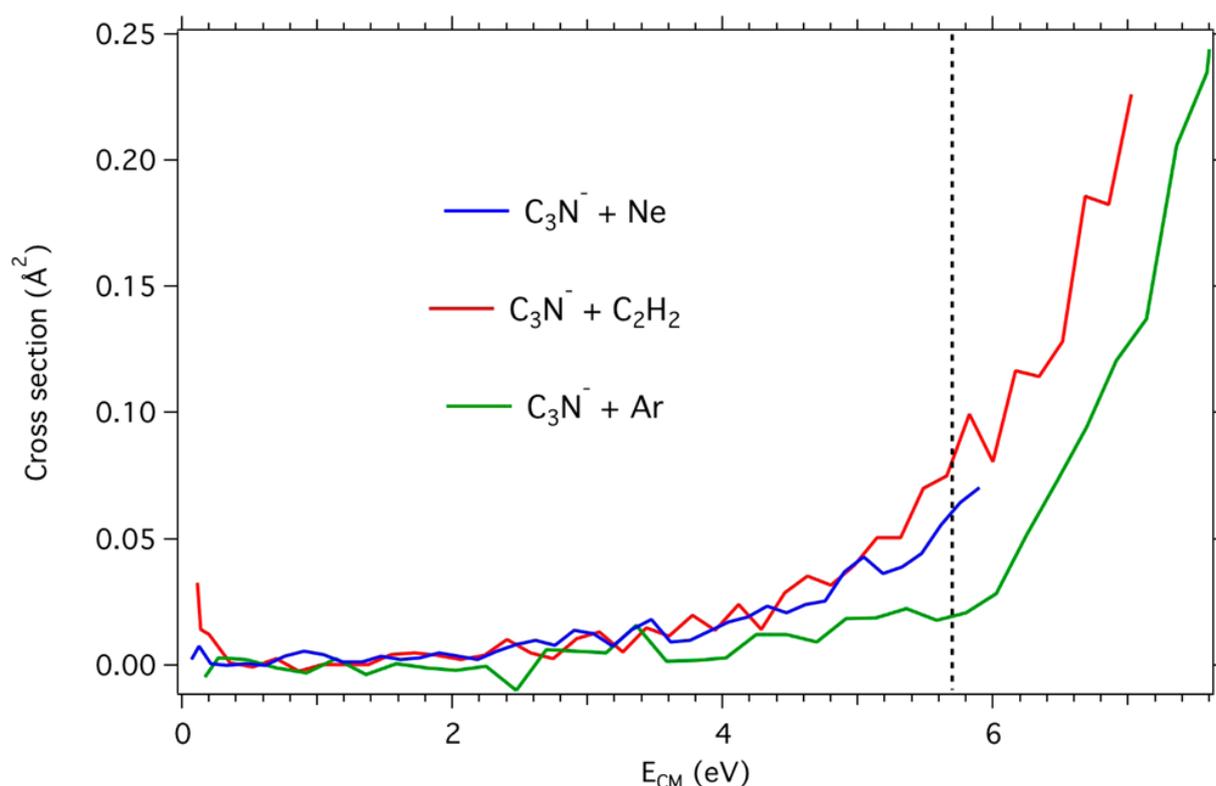


Figure III-88: Sections efficaces absolues de formation de l'ion CN^- en fonction d' E_{CM} dans les trois réactions étudiées. La ligne pointillée représente l'énergie de dissociation théorique (5.70 eV) de C_3N^- en $CN^- + C_2$

Dans le cas de l'Ar, la section efficace est faible et augmente lentement entre 4 et 6 eV puis beaucoup plus rapidement après 6 eV. Dans le cas du Ne, la section efficace, qui n'a pu être enregistré que jusqu'à 6 eV (qui correspond à l'énergie de translation dans le laboratoire E_{LAB} maximale du parent C_3N^- de 20 eV), est très similaire à celle obtenue pour C_2H_2 . C'est une indication sur le fait que le processus de CID est très important dans la production de CN^- dans la réaction $C_3N^- + C_2H_2$. Cependant l'augmentation de la section efficace à de plus hautes énergies peut indiquer une contribution de réactions par l'intermédiaire d'un adduit (formation des produits P1a, P1b et P1c dans la Figure III-86).

La Table III-8 présente les seuils expérimentaux obtenus sur les trois montages ainsi que les seuils théoriques de la formation des trois produits observés lors de la réaction de C_3N^- avec C_2H_2 . La première observation que l'on peut tirer de ce tableau est que la formation de chaque produit

nécessite de passer un seuil plus ou moins élevé. Ceci est dû à l'absence de chemin réactionnel sans barrière de potentiel comme présenté dans la Figure III-86. On ne peut donc pas conclure sur l'efficacité de la réaction formant tel ou tel produit en se basant uniquement sur l'exothermicité de sa formation. Il faut prendre en compte l'ensemble du chemin réactionnel.

product pathway	thresholds/eV			
	theoretical (CCSD(T)/6-311++ G**)	triple quadrupole (Trento)	tandem quadrupole (Prague)	CERISES (Orsay)
$\text{CN}^- + \text{C}_4\text{H}_2$	1.68	≈ 4	≈ 1.5	< 4
$\text{C}_2\text{H}^- + \text{HC}_3\text{N}$	1.30	≈ 1.8	≈ 1.5	≈ 1
$\text{C}_5\text{N}^- + \text{H}_2$	1.87	≈ 1.4	≈ 2.2	≈ 5

Table III-8 : Seuils expérimentaux et théoriques de la formation des trois produits observés

Dans notre montage expérimental, C_2H^- est clairement le produit majoritairement formé pour $E_{\text{CM}} < 5$ eV. Au-dessus de 5 eV, la production de CN^- et C_5N^- est plus importante mais C_2H^- reste majoritaire.

Il y a deux voies pour former C_2H^- , ces deux voies sont proches en termes d'énergie de seuil requise pour la formation du produit. La première est un transfert direct de proton menant directement au produit P_{2a} qui nécessite 1.23 eV si la réaction a lieu sans barrière de potentiel. La seconde implique plusieurs réarrangements de l'adduit et passe par trois barrières : T_0 , T_0^{rot} et T_2 pour enfin former le produit P_{2a} depuis l'intermédiaire S_2^{T} . Ce chemin nécessite 1.30 eV d'énergie d'activation pour passer la plus haute barrière T_2 . Le seuil expérimental observé à environ 1 eV est en accord avec le seuil théorique de ces deux voies de réaction qui peuvent donc être toutes deux responsables de la formation de C_2H^- . L'enregistrement de la distribution des vitesses du produit pourrait permettre de différencier les deux voies. En effet, on attend une distribution piquée vers l'arrière dans le cas du transfert direct de proton et une distribution centrée sur le centre de masse dans le cas de la voie passant par l'adduit.

Comme présenté plus haut, la production de CN^- est largement due au processus de CID. Dans le cas de la formation de CN^- par CID avec l'Ar (Figure III-88) la section efficace augmente fortement au-dessus de 6 eV ce qui est proche du seuil théorique de 5.70 eV. Néanmoins, la production de CN^- est observée entre 4 et 6 eV même si en quantité plus faible. Dans cette gamme d'énergie, la CID avec C_2H_2 et Ne produit également du CN^- en faible quantité (sections efficaces inférieures à 0.07 \AA^2). La production de CN^- sous le seuil attendu pour la réaction avec Ar et Ne indique qu'une énergie additionnelle est présente, qu'elle soit due à la queue de la distribution en énergie de collision ou bien de l'excitation de l'ion parent C_3N^- . Lors de la réaction avec C_2H_2 en plus des raisons précédentes, il faut également prendre en compte la possibilité de produire CN^- par l'intermédiaire d'un adduit dont le seuil théorique est de 1.68 eV.

Mise à part la production de CN^- par CID, tous les ions CN^- et C_5N^- formés proviennent nécessairement de la décomposition de l'adduit suivant une des voies réactionnelles de la Figure III-86. Il nous faut comprendre pourquoi la formation de CN^- est faible par rapport à la production de C_2H^- . Si le transfert direct de proton est impliqué dans la formation de C_2H^- , il se pourrait que le faible rapport de CN^- et C_5N^- par rapport à C_2H^- est dû à la meilleure efficacité généralement attendue pour les processus directs comparés aux processus impliquant la formation d'un adduit, dans le cas où de l'énergie de

collision est requise pour la réaction, comme c'est le cas ici. En revanche, si la production de C_2H^- résulte de la décomposition d'un adduit, il faut comparer tous les chemins réactionnels entre eux. Pour atteindre P_3 et la formation de C_5N^- , trois barrières doivent être surmontées : T_0 , T_1 et T_{1p} nécessitant 1.87 et 1.77 eV pour les deux derniers états de transition. Clairement, ces hautes barrières de potentiel favorisent la formation de C_2H^- qui nécessite seulement 1.30 eV (via T_2). Pour la formation de CN^- par l'intermédiaire de l'adduit, trois chemins réactionnels sont possibles menant aux trois produits P_{1a} , P_{1b} et P_{1c} . Pour atteindre P_{1a} une seule faible barrière (T_0 haute de 0.72 eV) doit être franchie mais la dernière étape pour former P_{1a} , nécessite environ 2.92 eV. Pour atteindre P_{1b} , il faut passer par l'état de transition T_1 comme pour former C_5N^- . Pour atteindre P_{1c} , il est nécessaire de passer par 6 états de transition requérant au minimum 1.68 eV pour passer T_3 . Bien que la production de CN^- via l'adduit soit en compétition avec la formation via CID, il est difficile d'exclure même l'une de ces trois voies. Dans tous les cas, comme pour C_5N^- , c'est la production de C_2H^- qui est largement majoritaire. On peut donc en conclure que la production de CN^- et C_5N^- par l'intermédiaire d'adduit n'est pas efficace dans le régime de collision unique propre au montage CERISES.

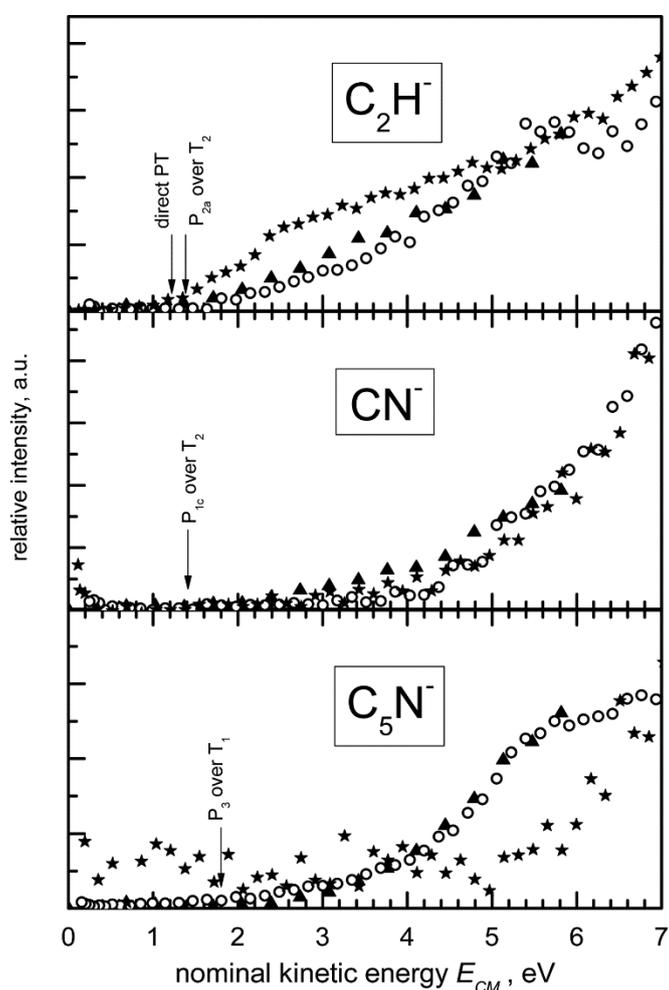


Figure III-89: Comparisons des rendements en ions produits en fonction d' E_{CM} . Les expériences à Prague sont représentées par des triangles, Orsay par des étoiles et Trento par des cercles. Les flèches indiquent les seuils calculés.

La Figure III-89 permet de comparer les rendements en produits obtenus sur les trois montages expérimentaux d'Orsay, Prague et Trento. Les évolutions des rendements en C_2H^- et CN^- sont semblables pour les trois expériences. En revanche, dans le cas de C_5N^- , les évolutions des rendements de Prague et Trento sont proches entre elles (seuils à 1.4 eV à Trento et 2.2 eV à Prague) mais différentes de celle d'Orsay (seuil à 5 eV). D'après les calculs théoriques, le seul chemin réactionnel

menant à la formation de C_5N^- passe par un adduit et doit passer les trois états de transition T_0 , T_1 et T_{1p} et il faut au minimum 1.87 eV pour passer l'état T_1 . L'augmentation du rendement observée au-dessus de 2 eV à Trento et Prague peut être expliquée par ce chemin réactionnel. Une question reste cependant en suspens : pourquoi la production de C_5N^- à Orsay est-elle si faible avec un seuil observé à environ 5 eV ? il faut relativiser néanmoins cette différence car les valeurs absolues mesurées dans CERISES sont extrêmement faibles pour C_5N^- ($< 0.01 \text{ \AA}^2$ pour $E_{CM} < 5 \text{ eV}$). Il est donc très difficile de voir un seuil dans cette zone s'il existe dans nos conditions de collision unique. Une autre réponse pourrait venir d'une éventuelle stabilisation par collision qui peut avoir lieu dans les montages de Trento et Prague qui fonctionnent dans un régime de collisions multiples, ce qui constitue la différence majeure avec l'expérience CERISES d'Orsay. Des études précédentes sur la réaction de C_3N^- avec HC_3N [15] ont montré comment la stabilisation par collision avec un troisième corps pouvait abaisser les énergies des différents intermédiaires réactionnels et ainsi modifier la surface de potentiel. Cet effet pourrait jouer un rôle majeur dans la production de C_5N^- dans la réaction étudiée.

En conclusion, même si la réaction de C_3N^- avec l'acétylène conduit à la formation de trois produits, ils sont formés dans de faibles quantités même à de hautes énergies de collision (la section efficace absolue de formation du produit majoritaire C_2H^- est inférieure à 0.5 \AA^2 à 7 eV d'énergie de collision). En conséquence, ces réactions ne sont pas réalisables dans des environnements à basses températures comme les nuages interstellaires ou l'atmosphère de Titan, à moins que l'ion parent C_3N^- possède suffisamment d'énergie provenant de sa production, et ne sont donc probablement pas efficaces pour initier la croissance de grosses molécules.

III.5 Bibliographie de la partie Résultats

1. Cunha de Miranda, B.K., et al., *Threshold photoelectron spectroscopy of the methyl radical isotopomers, CH₃, CH₂D, CHD₂ and CD₃: synergy between VUV synchrotron radiation experiments and explicitly correlated coupled clusters calculations*. J. Phys. Chem. A, 2010. **114**: p. 4818-4830.
2. Gans, B., et al., *Synchrotron-based valence shell photoionization of CH radical*. The Journal of Chemical Physics, 2016. **144**(20): p. 204307.
3. Gans, B., et al., *Communication: On the first ionization threshold of the C₂H radical*. Journal of Chemical Physics, 2017. **146**(1): p. 6.
4. Delsaut, M., *Methyl cation in astrochemistry: ab initio study of its formation* PhD thesis Université Libre de Bruxelles, 2014.
5. Fisher, J.J., Koyanagi, G.K., and McMahon, T.B., *The C₂H⁺ potential energy surface: a Fourier transform ion cyclotron resonance investigation of the reaction of methyl cation with methane*. International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **195/196**: p. 491-505.
6. Yu, W., Satoshi, M., and Koichi, O., *Global reaction route mapping on potential energy surfaces of C₂H⁺ and C₃H₉⁺*. Chemical Physics Letter, 2007. **447**: p. 6.
7. Clow, R.P. and Futrell, J.H., *Ion-cyclotron resonance study of the kinetic energy dependence of ion-molecule reactions rates*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1970. **4**: p. 165-179.
8. Munson, M.S.B., Franklin, J.L., and Field, F.H., *High Pressure Mass Spectrometric Study of Alkanes*. The Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(11): p. 3098-3107.
9. Kiefer, J.H., Kumaran, S.S., and Mudipalli, P.S., *The mutual isomerization of allene and propyne*. Chemical Physics Letters, 1994. **224**(1): p. 51-55.
10. Stockbauer, R., *Threshold photoelectron spectra of atmospheric molecules. I. Description of method and application to H₂, D₂, and N₂*. The Journal of Chemical Physics, 1979. **70**(5): p. 2108-2114.
11. Merkt, F., Guyon, P.M., and Hepburn, J., *High-resolution threshold photoelectron spectrum of molecular oxygen*. Chemical Physics, 1993. **173**(3): p. 479-484.
12. Wang, L.-S., et al., *High resolution UV photoelectron spectroscopy of CO₂⁺, COS⁺ and CS₂⁺ using supersonic molecular beams*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1988. **47**: p. 167-186.
13. Govers, T.R., et al., *STATE-SELECTED ION-MOLECULE REACTIONS : N₂⁺(X,NU''), N₂⁺(A,NU')+ Ar -> N₂ + Ar⁺*. Chemical Physics, 1984. **87**(3): p. 373-387.
14. Lindén, F., et al., *Is the Reaction of C₃N⁻ with C₂H₂ a Possible Process for Chain Elongation in Titan's Ionosphere?* The Journal of Physical Chemistry A, 2016.
15. Žabka, J., et al., *Experimental and theoretical study of the mechanism of formation of astrochemically important C_{2n+1}N⁻ anions via ion/molecule reactions*. International Journal of Mass Spectrometry, 2014. **367**: p. 1-9.

IV Discussion

Dans la partie précédente nous avons pu observer les produits formés par la réaction de CH_3^+ avec différents hydrocarbures. Nous avons constaté que certains produits sont à première vue formés par des mécanismes similaires comme le transfert d'hydrure, le transfert de charge ou la formation d'un complexe. Dans cette partie, nous allons dans un premier temps revenir sur les différents systèmes étudiés pour comparer nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature et tenter d'interpréter les évolutions de la réactivité en fonction des deux types d'énergie, collision et interne, en termes de mécanismes réactionnels. Nous comparerons d'abord nos résultats aux travaux publiés pour des ions CH_3^+ à l'état fondamental qui représentent la grande majorité de la littérature. Nous nous concentrerons ensuite sur l'effet de l'énergie interne qui n'a pratiquement jamais été reporté dans la littérature.

Pour certains de ces systèmes, des études des surfaces de potentiel sont disponibles dans la littérature dont on s'est servi pour interpréter les mécanismes. Pour le système $\text{CH}_3^+ + 2\text{-butyne}$, on a obtenu la surface de potentiel grâce à une collaboration avec des groupes italiens et la publication acceptée sur le travail expérimental et théorique est sous presse. Pour les systèmes pour lesquels il n'existe pas de surface de potentiel dans la littérature, il était hors de portée d'étudier leurs surfaces de potentiel dans le cadre de cette thèse expérimentale. Il sera donc intéressant de les obtenir dans le futur pour aller plus loin dans l'interprétation de nos résultats.

Dans un deuxième temps, nous regarderons les résultats sous un autre angle en essayant de mettre en évidence les processus communs aux systèmes et des similarités entre systèmes en fonction de l'insaturation ou de la taille de la molécule cible.

IV.1 Retour sur les systèmes $\text{CH}_3^+ + \text{C}_x\text{H}_y$

IV.1.1 $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4/\text{CD}_4$

IV.1.1.1 Réactivité de l'état fondamental

La littérature rapporte principalement la formation des ions C_2H_5^+ et C_2H_3^+ comme nous l'avons observé. La diminution de la section efficace de formation de C_2H_5^+ et l'augmentation de celle de C_2H_3^+ avec l'énergie de collision a été mesurée lors de nombreuses études [1-8] et est confirmée une nouvelle fois par nos résultats. On trouve que C_2H_3^+ devient l'ion majoritaire au-dessus de 2.5 eV d'énergie de collision.

Des mesures de section efficace de formation des ions C_2H_5^+ sont également disponibles dans la littérature : à une énergie de collision d'environ 0.5 eV, Schissler et Stevenson [2] et Field et al [3] trouvent des valeurs de 39 \AA^2 et 28 \AA^2 qui sont plus élevées que notre valeur de 12 \AA^2 pour cette énergie de collision. Cependant dans ces expériences, l'ionisation du gaz et la réaction se font dans une même cellule et la définition de l'énergie de collision est plus difficile. Comme la section efficace de formation de C_2H_5^+ décroît fortement avec l'énergie de collision, la comparaison est difficile à faire. Nous avons converti nos sections efficaces en constantes de vitesse par la relation $k = \sigma v$ où k est la constante de vitesse microcanonique ($k(v)$). Nous obtenons une valeur de $8,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à une énergie de collision de 0.15 eV proche des nombreuses valeurs relevées dans la littérature entre $9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de Durden et al [9] pour des CH_3^+ thermiques et $13 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de Ryan et Harland [10] qui relèvent d'ailleurs la grande diversité de ces valeurs de constantes de vitesse. Mais comme k varie

avec l'énergie de collision, il faudrait connaître les énergies de collision auxquelles ses constantes de vitesse ont été déterminées.

Nous n'avons pas relevé de valeurs de section efficace de formation de $C_2H_3^+$ dans la littérature.

Nous avons étudié la formation des ions CX_3^+ dans les systèmes $CH_3^+ + CD_4$ et $CD_3^+ + CH_4$. Rappelons que ces processus sont à peu près athermiques et qu'ils sont minoritaires (sections efficaces inférieures à 4 \AA^2). Nous avons observé que l'ion majoritairement formé est, contrairement à ce qui est annoncé par la statistique combinatoire, l'ion CD_3^+ dans le système $CH_3^+ + CD_4$ et l'ion CH_3^+ dans le système $CD_3^+ + CH_4$. Cet écart à la statistique et l'augmentation de la section efficace avec l'énergie de collision nous a permis de supposer un mécanisme de transfert direct de D^-/H^- . Une étude de la formation des ions CX_3^+ dans le système $CD_3^+ + CH_4$ a été réalisée par Zabka et al [11] sur le dispositif EVA. Ils ont également observé que l'ion CX_3^+ majoritairement formé est l'ion CH_3^+ , pouvant provenir du transfert direct de H^- . Ils ont mesuré une distribution angulaire symétrique des ions CH_3^+ et CHD_2^+ pour des énergies de collision comprises entre 1.16 et 2.98 eV ce qui leur permet de supposer que le produit CH_3^+ est formé par l'intermédiaire d'un complexe intermédiaire de durée de vie supérieure à plusieurs périodes rotationnelles. Mark [8] a également étudié la formation des ions CX_3^+ dans le système $CH_3^+ + CD_4$. Il a observé lui aussi que l'ion CD_3^+ issu du transfert de D^- est l'ion CX_3^+ majoritaire au-delà de 0.3 eV d'énergie de collision, l'ion CHD_2^+ étant minoritaire. Pour le produit CHD_2^+ qui nécessite un échange important de H et de D, il observe une distribution angulaire symétrique dans le centre de masse et pour le produit CD_3^+ , qui peut être issu d'un transfert direct de D^- , il observe des produits piqués vers l'arrière au-delà de 1.5 eV d'énergie de collision, contrairement à Zabka et al, ce qui est attendu pour de tels processus. L'ion CHD_2^+ serait donc formé par l'intermédiaire d'un complexe à toutes les énergies de collision, ce qui est en accord avec la diminution de la section efficace avec l'énergie de collision que nous avons enregistrée. En revanche, même si l'ion CD_3^+ peut être formé par l'intermédiaire d'un complexe à basse énergie de collision, c'est le mécanisme de transfert direct de D^- qui est majoritaire quand elle augmente. Mark explique la différence entre sa distribution angulaire et celle enregistrée par Zabka et al en supposant que ces derniers perdent une partie des ions formés avec des énergies cinétiques faibles dans le laboratoire, ce qui est le cas des ions formés par transfert direct de H^-/D^- . C'est donc le mécanisme de transfert direct de X^- qui domine dans la formation des ions CX_3^+ et explique les écarts à la statistique que nous avons observés lors de nos expériences.

Pour la formation de l'ion majoritaire $C_2H_5^+$, on observe une décroissance forte de la section efficace avec l'énergie de collision et des échanges importants de H et de D dans le système deutéré, comme observé par tous les autres auteurs dans la littérature, avec de faibles écarts à la statistique sur lesquels nous reviendrons en détail plus loin dans cette partie. Cela semblerait indiquer de prime abord que la formation de l'ion $C_2H_5^+$ passerait par la décomposition d'un complexe de longue durée de vie $C_2H_7^+$ ce qui ne serait pas surprenant vu que l'on doit former une nouvelle liaison C-C.

Néanmoins, ces conclusions ont été remises en cause par les premières mesures de distributions angulaires. En effet, ces distributions mesurées pour les ions $C_2H_5^+$ et $C_2D_5^+$, issus des systèmes $CH_3^+ + CH_4$ et $CD_3^+ + CD_4$ respectivement, par Herman et al [12] et celle des divers ions $C_2X_5^+$, issus des systèmes $CH_3^+ + CD_4$ et $CD_3^+ + CH_4$, par Weiner et al [13] sont piquées vers l'avant. Ceci a conduit les auteurs à suggérer un mécanisme direct ne passant pas par un complexe ou alors passant par un complexe de durée de vie inférieure à une période rotationnelle qui « n'oublie pas » la direction initiale des réactifs. Pour expliquer les proportions de $C_2X_5^+$ proches de la statistique, ils proposent alors des transferts de H et de D très importants, plus rapides que la dissociation. Cependant, la distribution angulaire du produit $C_2H_2D_3^+$, le plus fort des $C_2X_5^+$ produit dans le système $CH_3^+ + CD_4$, mesurée par Mark [8] est quasi-symétrique, très différente de celle mesurée par Weiner et al. ce qui serait donc, au contraire, compatible avec un mécanisme impliquant un complexe intermédiaire de longue durée de

vie. Dans ce cas, un mélange des H et des D serait plus simple à expliquer. Il y a donc un désaccord, mais d'après Mark, les deux distributions obtenues par Herman et Weiner sur le dispositif EVA sont susceptibles de ne pas prendre en compte certains ions produits avec de faibles énergies comme cela a été le cas pour les ions CX_3^+ vus plus haut, ce qui induirait la différence des observations.

Plusieurs études théoriques ont été réalisées afin de déterminer la structure des états intermédiaires [14-16]. Trois minima principaux ont été déterminés, le plus stable implique une liaison pontée $[H_3C-H-CH_3]^+$, le deuxième est de la forme $[CH_3-CH_4]^+$ avec un carbone pentacoordiné et deux atomes d'hydrogène du CH_4 légèrement liés, et enfin le troisième correspondant à un ion $C_2H_5^+$ solvaté par un H_2 .

Afin de déterminer si des échanges d'atomes d'hydrogène ont lieu entre CH_3^+ et CH_4 nous avons étudié la formation des produits $C_2X_5^+$ dans le système $CH_3^+ + CD_4$. Nos résultats et ceux issus de la littérature sont présentés dans la Table IV-1.

	Ref [4]	Ref [17]	Ref [13]	Ref [18]	Ref [19]	Ref [20]	Ref [21]	Nos travaux Ecm = 0.14 eV	Stat
$C_2HD_4^+ + H_2$	0.24	0.22	0.2	0.22	0.21	0.18	0.18	0.17	0.14
$C_2H_2D_3^+ + HD$	0.51	0.5	0.45	0.5	0.51	0.5	0.49	0.5	0.57
$C_2H_3D_2^+ + D_2$	0.25	0.28	0.35	0.28	0.28	0.32	0.33	0.33	0.29

Table IV-1 : Rapports de la formation des produits $C_2X_5^+$ pour le système $CH_3^+ + CD_4$

Nous avons observé que globalement les produits sont formés dans les rapports prévus par la statistique combinatoire avec de légers écarts.

- Le produit $C_2H_2D_3^+$ formé par perte de HD est légèrement inférieur à la statistique
- Les deux autres produits $C_2H_3D_2^+$ et $C_2HD_4^+$, formés par perte de D_2 et H_2 respectivement, sont légèrement supérieurs à la statistique.

C'est le résultat qui a également été reporté dans de nombreux articles [4, 13, 17-21]. L'étude des produits $C_2X_5^+$ du système analogue $CD_3^+ + CH_4$ a également été effectuée [11, 19-22] et ont montré des résultats présentés dans la Table IV-2.

	Ref [22]	Ref [19]	Ref [11]	Ref [20]	Ref [21]	Stat
$C_2H_2D_3^+ + H_2$	0.4	0.42	0.47	0.4	0.37	0.29
$C_2H_3D_2^+ + HD$	0.44	0.51	0.42	0.45	0.45	0.57
$C_2H_4D^+ + D_2$	0.16	0.07	0.1	0.15	0.18	0.14

Table IV-2: Rapports de la formation des produits $C_2X_5^+$ pour le système $CD_3^+ + CH_4$

Dans ce système, on observe que :

- L'ion $C_2H_4D^+$, formé par perte de D_2 , est produit dans des proportions environ égales à celles prévues par la statistique.
- L'ion $C_2H_3D_2^+$, formé par perte de HD, est produit dans des proportions inférieures à celles prévues par la statistique.

- L'ion $C_2H_2D_3^+$, formé par perte de H_2 , est produit dans des proportions supérieures à celles prévues par la statistique.

Dans leur article, Lee et al [20] ont développé un modèle permettant un excellent fit de leurs mesures des fractions de $C_2X_5^+$ produits dans 14 réactions de type $CH_nD_{3-n}^+ + CH_mD_{4-m}$. Ce modèle est basé sur la compétition entre la dissociation (perte de X_2) et les échanges des H et des D. La dissociation s'effectue toujours par perte de X_2 depuis le carbone pentacoordiné (depuis le CX_4 dans la structure $[CX_3-CX_4]^+$ décrite plus haut). Un échange H/D se fait en partant de cette forme $[CX_3-CX_4]^+$ vers une forme pontée $[X_3C-X-CX_3]^+$ puis retour vers une forme $[CX_3-CX_4]^+$. Ils considèrent qu'il y a un effet isotopique lors de la perte de X_2 (qui favorise la perte de H_2 par rapport à celle de HD puis de D_2) mais pas lors de l'échange des H et D. Dans leur modèle, un seul jeu de paramètres (rapport des taux d'échanges et de dissociation $k_s/k_d = 6.8$ et effets isotopiques $H_2 : HD : D_2$ de $1 : 0.82 : 0.75$) leur permet d'interpréter les proportions de $C_2X_5^+$ dans les 14 réactions.

A partir de ce modèle on peut comprendre les écarts à la statistique observés :

Dans le système $CH_3^+ + CD_4$, lors de la formation du complexe, la première structure atteinte est une structure pontée $[CH_3 - D - CD_3]^+$ qui conduit ensuite aux structures $[CH_3D-CD_3]^+$ ou $[CH_3-CD_4]^+$. La première dissociation par perte de $H_2 : HD : D_2$ se fait donc dans un rapport $3 : 3 : 6$ (si on néglige les effets isotopiques). Ceci favorise donc la perte de D_2 . A l'inverse, l'effet isotopique favorise la perte de H_2 . Au total, on peut comprendre que la perte de D_2 et H_2 soit un peu plus favorisée que celle de HD. En réalité, il y a plusieurs cycles d'échanges H/D – dissociations (environ 7 selon Lee et al), le résultat quantitatif final est donc plus difficile à prévoir.

La même hypothèse permet de justifier l'écart à la statistique observée dans le système $CD_3^+ + CH_4$. Dans ce système la perte de H_2 est supérieure à la statistique ce qui peut s'expliquer par la combinaison de l'effet isotopique qui favorise la perte de H_2 et de la dissociation initiale qui favorise également la perte de H_2 .

En appliquant ce modèle à nos données en fonction de l'énergie de collision à 10 eV d'énergie de photon (Figure 33 p78), on obtient un jeu de paramètres qui reproduit les fractions de $C_2X_5^+$ sans que l'effet isotopique ne joue un rôle important et dans lequel k_s/k_d décroît avec l'énergie de collision. Nous n'avons cependant étudié qu'une des 14 réactions de Lee et al. La décroissance de k_s/k_d indique que k_d croît plus vite que k_s avec l'énergie de collision ce qui peut s'expliquer car la dissociation nécessite plus d'énergie que le mélange H/D.

L'étude de la production des ions $C_2X_3^+$ dans le système $CH_3^+ + CD_4$ a révélé que les quatre différents ions sont produits dans des rapports proches de ceux prévus par la statistique. Les écarts à la statistique sont plus difficiles à interpréter car les ions $C_2X_3^+$ sont produits à partir de différents ions $C_2X_5^+$ ce qui complique l'interprétation.

IV.1.1.2 Effet de l'énergie interne

Ce système est celui pour lequel l'effet de l'énergie interne sur la réactivité est le plus remarquable impliquant notamment l'apparition de deux nouveaux produits : CH_4^+ (transfert de charge ou de H) et CH_5^+ (transfert de proton) pour des énergies de photon comprises entre 13 et 15.5 eV. A noter, le système méthane est le seul à avoir été étudié jusqu'à 15.5 eV, zone qui couvre le premier état électronique excité de CH_3^+ .

Le premier effet visible de l'énergie interne sur la réactivité est la diminution de la section efficace de formation de $C_2H_5^+$ au profit de celle de $C_2H_3^+$ à partir de 11 eV d'énergie de photon pour une énergie de collision de 0.18 eV. A 11 eV d'énergie de photon, l'énergie moyenne des ions CH_3^+ est de 0.12 eV

mais l'énergie interne maximale des ions est de 1.16 eV (différence entre l'énergie de photon et le potentiel d'ionisation de CH_3 qui vaut 9.84 eV). Les ions ont donc une énergie moyenne totale de 0.3 eV (énergie interne moyenne + énergie de collision) mais peuvent posséder jusqu'à 1.34 eV d'énergie totale. La formation de C_2H_3^+ nécessitant 1.12 eV d'énergie, l'énergie maximale disponible est suffisante ce qui peut expliquer l'augmentation de la section efficace de formation de C_2H_3^+ . La somme des sections efficaces de formation C_2H_5^+ et C_2H_3^+ reste à peu près constante avec l'énergie de photon ce qui est en faveur de la production de C_2H_3^+ à partir de C_2H_5^+ par perte de H_2 .

L'étude de la formation des produits C_2X_5^+ et C_2X_3^+ en fonction de l'énergie de photon a montré que les différents ions sont produits dans des rapports proches de ceux prévus par la statistique. Les écarts à la statistique pour les ions C_2X_5^+ sont similaires à ceux observés en fonction de l'énergie de collision donc les conclusions tirées précédemment sont toujours valables.

Les produits CH_4^+ et CH_5^+ formés par mécanisme de transfert de charge et de proton respectivement apparaissent à partir de 13 eV d'énergie de photon et leur section efficace de formation augmente jusqu'à 14.3 eV avant de commencer à diminuer. On rappelle que les ions CH_5^+ ne sont pas issus de réactions secondaires de CH_4^+ avec CH_4 (voir partie résultats). A 13 eV, les ions CH_3^+ ont une énergie interne moyenne de 1.55 eV avec un maximum d'énergie interne de 3.16 eV. La formation de CH_4^+ nécessitant 2.78 eV et celle de CH_5^+ 2.92 eV certains ions CH_3^+ possèdent suffisamment d'énergie pour former ces deux produits. A noter que ces deux produits apparaissent à une énergie de photon pour laquelle les ions CH_3^+ peuvent être dans le premier état électronique excité (voir partie Résultats II.1.2). Dans ces expériences sur SAPHIRS, nous avons observé une augmentation nette du nombre d'ions CH_3^+ en coïncidences avec des électrons de seuil à ces énergies de photon. Cette augmentation a été identifiée comme l'apparition du premier état électronique excité de CH_3^+ par comparaison avec les calculs théoriques de M. Delsaut [23]. La réalisation d'expériences de réactivité de CH_3^+ préparés en coïncidences avec des électrons de seuil (TPEPICO) dans cette zone d'énergie de photon (13.5 - 14 eV) permettra de sonder la réactivité des CH_3^+ principalement dans les états électroniques excités et d'attribuer ou non la formation des CH_4^+ et CH_5^+ aux états électroniques excités.

Lors de l'étude de la formation des ions CX_4^+ dans le système $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$, nous avons constaté que l'ion CD_4^+ est produit dans des proportions bien supérieures à celles prévues par la statistique. Ceci peut être dû à sa formation par un mécanisme de transfert de charge direct en plus du mécanisme impliquant la formation d'un complexe qui est le seul pris en compte pour le calcul des rapports statistiques. La section efficace de l'ion CHD_4^+ formé par transfert de proton augmente rapidement avec l'énergie de photon à partir de 12.8 eV d'énergie de photon. A cette énergie de photon, les ions CH_3^+ possèdent suffisamment d'énergie interne pour vaincre l'endothéricité de la réaction. Cet ion est le seul ion de type CX_5^+ qui ne subit aucun recouvrement en masse avec des ions CX_4^+ . Il n'est cependant pas exclu de penser que l'évolution de sa section efficace avec l'énergie de collision et/ou interne peut être différente de celle des autres ions CX_5^+ (CH_3D_2^+ et CH_2D_3^+) car CHD_4^+ peut être formé par transfert direct de proton contrairement aux deux autres ions qui nécessitent un mélange plus important des H et des D ce qui implique probablement de passer par un complexe. La mesure des distributions angulaires pourrait permettre de confirmer le mécanisme de transfert de proton pour lequel on s'attend à une distribution piquée vers l'arrière.

IV.1.2 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$

IV.1.2.1 Réactivité de l'état fondamental

D'après la littérature [24-26], le produit majoritairement formé dans la réaction de CH_3^+ avec C_2H_6 est l'ion C_2H_5^+ ce qui est en accord avec nos expériences. Les produits de condensation C_3H_7^+ et C_3H_5^+ ont également été observés en plus faible quantité. Kim et al [24] mesurent une constante de vitesse de

réaction totale de $1,74 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Berg et al [25] obtiennent une constante de $1,05 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le système $\text{CD}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$. Nous obtenons une constante de vitesse de $1,07 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 10 eV et 0.24 eV d'énergie de collision et celle-ci augmente avec l'énergie de collision jusqu'à $2,12 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 5.2 eV d'énergie de collision.

Pour identifier le mécanisme de production des ions C_2H_5^+ , pouvant être produit par transfert direct de H^+ ou par transfert de méthylène (CH_2), Berg et al [25] ont étudié la réaction $\text{CD}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ et ont observé les produits C_2H_5^+ , issu du transfert de H^+ , et $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3^+$, issu du transfert de méthylène. Ils observent que l'ion C_2H_5^+ est formé en majorité (88 % sans apport d'énergie de collision) et que son intensité relative diminue légèrement avec l'énergie de collision ce qui peut être dû à l'apparition des ions C_2H_3^+ , provenant probablement de la décomposition de l'ion C_2H_5^+ en $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$, et des ions C_2H_4^+ , pouvant provenir de la décomposition des ions C_2H_5^+ en $\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H}$. Nous avons également observé l'apparition des ions C_2H_3^+ à partir de 1 eV d'énergie de collision sur CERISES mais nous n'avons pas observé d'ions C_2H_4^+ . A l'inverse, les ions $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3^+$ sont observés par Berg en quantité plus faible (6.5 % sans apport d'énergie de collision) et qui diminue avec l'énergie de collision à partir de 1 eV. Ce produit n'est plus visible au-dessus de 5 eV d'énergie de collision. La diminution de la section efficace de formation de l'ion C_2H_5^+ en fonction de l'énergie de collision que nous observons pourrait donc être due à la disparition des ions formés par transfert de CH_2 .

Mark et al [26] ont mesuré les sections efficaces absolues de formation des ions C_2H_5^+ du système $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6^+$ et des ions C_2X_5^+ du système $\text{CD}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$, ainsi que les distributions angulaires pour ce dernier système des ions C_2H_5^+ (possiblement produits par transfert d'hydrure) et $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3^+$ (possiblement produits par transfert de méthylène). La section efficace de formation de l'ion C_2H_5^+ dans le système non deutéré diminue avec l'énergie de collision comme nous l'avons observé même si les valeurs obtenues par Mark et al semblent légèrement supérieures à celles que nous avons obtenues. La distribution angulaire des ions C_2H_5^+ , dans le système deutéré, est clairement piquée vers l'arrière avec un rapport arrière/avant de 9 pour 1, ce qui est compatible avec un mécanisme de transfert direct de H^+ , tandis que la distribution angulaire des ions $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3^+$ est piquée vers l'avant, ce qui est compatible avec un mécanisme de transfert direct de méthylène. Le transfert d'hydrure est là encore le mécanisme dominant par rapport à celui de transfert de méthylène. Les auteurs relèvent un rapport de 17 pour 1 en faveur du transfert d'hydrure ce qui est comparable au rapport de 14 pour 1 relevé par Berg et al [25].

Les deux mécanismes de formation des ions C_2H_5^+ ont également été étudiés par Farnik et al [27] sur le dispositif EVA et obtiennent des résultats assez différents de ceux obtenus par Berg et al et Mark et al. Ils observent des distributions angulaires des produits C_2H_5^+ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3^+$ symétriques ce qui est très différents des distributions piquées respectivement vers l'arrière et vers l'avant obtenues par Mark et al. Ils observent également un rapport $\text{C}_2\text{H}_5^+/\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3^+$ de 2 pour 1 très différents des rapports de 14 pour 1 et 17 pour 1 obtenus par Berg et Mark respectivement. Cette différence est expliquée par Mark comme étant due à une perte possible des produits lents dans le dispositif EVA.

Pour conclure, les ions C_2H_5^+ sont principalement produits par mécanisme de transfert direct de H^+ . Le mécanisme minoritaire de transfert de méthylène a lieu à basse énergie de collision mais devient négligeable quand l'énergie de collision dépasse 2 eV. Ce mécanisme direct est la raison pour laquelle la section efficace de formation de C_2H_5^+ ne devient pas nulle à haute énergie comme on l'observe pour des mécanismes impliquant la formation d'un complexe de longue durée de vie. Le mécanisme de formation d'un complexe et dissociation par perte de CH_4 ne serait donc pas dominant dans ce système.

La section efficace de formation des produits de condensation $C_3H_7^+$ et $C_3H_5^+$ (perte de H_2 et $2 H_2$ respectivement) sont faibles et ne varient pas avec l'énergie de collision comme observé par Berg et al [25]. Mark et al [26] ont mesuré la distribution angulaire de ces produits et ont obtenu des distributions symétriques pour les deux produits à 0.66 et 3 eV d'énergie de collision ce qui est compatible avec un mécanisme de décomposition d'un complexe. Les sections efficaces que nous avons enregistrées à 10 eV d'énergie de photon diminuent avec l'énergie de collision jusqu'à devenir nulle dans le cas de $C_3H_7^+$ ce qui est caractéristique d'un produit issu de la décomposition d'un complexe.

IV.1.2.2 Effet de l'énergie interne

Le seul effet important de l'énergie interne sur ce système est l'augmentation de la section efficace de formation de l'ion $C_2H_3^+$ à partir d'environ 11.3 eV d'énergie de photon, à basse énergie de collision, au détriment de celle de $C_2H_5^+$. Cette évolution est en faveur de la décomposition des ions $C_2H_5^+$ en $C_2H_3^+$ quand l'énergie interne disponible augmente. A haute énergie de collision, les sections efficaces des deux produits restent constantes.

On sait qu'à basse énergie de collision les ions $C_2H_5^+$ sont formés par deux mécanismes différents : le transfert d'hydrure et le transfert de méthylène. Pour essayer d'interpréter la dépendance avec l'énergie interne de CH_3^+ de la décomposition de $C_2H_5^+$ en $C_2H_3^+ + H_2$, qui suivrait ces deux processus directs, on peut imaginer un modèle simpliste dans lequel le CH_3^+ conserverait dans un premier temps son excitation lors de ces transferts directs. Dans le cas du transfert d'hydrure, l'énergie interne de l'ion CH_3^+ se retrouverait dans le fragment CH_4 et donc ne devrait pas alors pas avoir d'influence sur l'énergie interne de l'ion produit $C_2H_5^+$. La formation des ions $C_2H_3^+$ issus du transfert d'hydrure suivi de la perte de H_2 ne devrait donc pas dépendre de l'énergie de photon. En revanche, dans le cas du transfert de méthylène l'énergie interne de l'ion CH_3^+ se retrouverait dans le fragment $C_2H_5^+$ produit et donc sa décomposition pour donner $C_2H_3^+ + H_2$ devrait augmenter avec l'énergie de photon. Nous observons une augmentation de la section efficace de formation de $C_2H_3^+$ à partir de 11.5 eV d'énergie de photon, à basse énergie de collision. Ceci pourrait indiquer que le mécanisme de transfert de CH_2 serait dominant pour former $C_2H_3^+$ par l'apport d'excitation de CH_3^+ , à basse énergie de collision. A haute énergie de collision, le transfert de méthylène n'a plus lieu, la section efficace de $C_2H_3^+$ reste donc constante avec l'énergie de photon.

Un moyen de vérifier cette théorie serait d'étudier la réaction $CD_3^+ + C_2H_6$ en fonction de l'énergie de photon. Si cette théorie est vraie on observerait une diminution de la section efficace de formation de l'ion $C_2H_2D_3^+$, issu du transfert de méthylène, et l'augmentation des sections efficaces des ions $C_2D_3^+$, $C_2HD_2^+$ et $C_2H_2D^+$, issus de la perte de H_2 , HD et D_2 respectivement, avec l'énergie de photon. Les sections efficaces des ions $C_2H_5^+$, issu du transfert de H^+ , et $C_2H_3^+$, issu de la perte de H_2 , devraient rester constantes avec l'énergie de photon.

IV.1.3 $CH_3^+ + C_2H_4$

IV.1.3.1 Réactivité de l'état fondamental

D'après la littérature, les produits formés lors de la réaction de CH_3^+ avec C_2H_4 sont $C_2H_3^+$, le produit majoritaire à basse énergie de collision, $C_3H_5^+$ et $C_3H_3^+$. Le produit $C_2H_4^+$ n'est mentionné que dans le travail de thèse de Stefan Mark [8] mais est très faible et apparaît au-dessus de 1.5 eV. La comparaison de la constante de vitesse totale et de l'abondance des produits $C_2H_3^+$, issu du transfert d'hydrure, $C_3H_5^+$, issu de la perte de H_2 depuis le complexe intermédiaire, et $C_3H_3^+$, issu de la perte de $2 H_2$ depuis le complexe, entre nos résultats et la littérature est présentée dans la Table IV-3.

La constante de vitesse que nous avons obtenue est très proche de celle de Mark et se compare assez bien avec celles de Fiaux et de Kim. On constate une augmentation de la proportion de $C_2H_3^+$ et une diminution de celle de $C_3H_5^+$ quand l'énergie de collision augmente. Le produit $C_3H_5^+$ est même le produit majoritaire dans l'expérience de Kim et al réalisée à la plus basse énergie de collision.

	Kim et al [24]	Fiaux et al [28]	Mark [8]	Nos résultats
E_{CM} moyenne (eV)	0.06	0.08	0.1	0.26
$C_2H_3^+$	38%	53%	59%	65%
$C_3H_5^+$	57%	44%	38%	31%
$C_3H_3^+$	5%	3%	3%	2%
K_{tot} ($10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	9.2	12	14.8	14.5

Table IV-3 : Comparaison de nos résultats avec la littérature de l'abondance des trois ions principaux du système $CH_3^+ + C_2H_4$ et de la constante de vitesse de la réaction.

Le produit $C_2H_3^+$ peut être produit par transfert d'hydrure ou bien par l'intermédiaire du complexe $C_3H_7^+$ qui se décompose en $C_2H_3^+ + CH_4$. On constate qu'il devient le produit majoritaire dès 0.08 eV d'énergie de collision. Une première étude de la distribution angulaire des produits $C_2H_3^+$ a été effectuée par Smith et al [29] sur le dispositif EVA. Ils observaient une distribution fortement piquée vers l'avant. Dans le même temps, leur étude des systèmes $CH_3^+ + C_2D_4$ et $CD_3^+ + C_2H_4$ montraient que l'ion majoritairement formé était $C_2D_3^+$ et $C_2H_3^+$ respectivement très différent des fractions statistiques calculées dans le cas d'un échange complet de H et de D qui annonçait ces deux produits dans des proportions bien inférieures. Ces deux ions peuvent provenir de la décomposition du complexe mais aussi du transfert direct de D/H. Cependant on s'attend dans ce cas à une distribution des produits $C_2D_3^+$ et $C_2H_3^+$ piquée vers l'arrière ce qui n'est pas observé par Smith et al. Les auteurs qualifient eux-mêmes le comportement de ce système d'étrange.

Des expériences ultérieures par Sonnenfroh et Farrar [30] et Mark [8] ont montré une distribution angulaire des ions $C_2H_3^+$ piquée vers l'arrière. L'étude du système $CD_3^+ + C_2H_4$ par Mark a révélé que la distribution des ions $C_2H_3^+$ est bien piquée vers l'arrière tandis que celle des ions $C_2HD_2^+$ et $C_2D_3^+$ est symétrique car issu de la décomposition d'un complexe. La distribution arrière / avant des ions $C_2H_3^+$ est de plus en plus importante avec l'augmentation de l'énergie collision. Ceci est dû au fait qu'à basse énergie de collision, les ions $C_2H_3^+$ sont principalement formés par l'intermédiaire du complexe. La distribution angulaire observée est alors quasi-symétrique avec un pic vers l'arrière légèrement plus intense. La mesure des constantes de vitesse de formation des quatre ions $C_2X_3^+$ ($C_2H_3^+$, $C_2H_2D^+$, $C_2HD_2^+$ et $C_2D_3^+$) montre qu'ils sont formés dans les proportions prévues par la statistique combinatoire (4 ; 18 ; 12 ; 1 respectivement) jusqu'à une énergie de collision d'environ 0.5 eV. Au-delà, la constante de vitesse de formation de $C_2H_3^+$ augmente légèrement tandis que celle des produits les plus intenses ($C_2H_2D^+$ et $C_2HD_2^+$) diminuent. Au-delà de 0.5 eV, les ions $C_2H_3^+$ sont donc principalement produits par le mécanisme de transfert direct d'hydrure ce qui est la raison pour laquelle la section efficace de formation de $C_2H_3^+$ ne devient pas nulle à haute énergie de collision comme c'est le cas pour les produits issus de la décomposition d'un complexe.

Le produit $C_2H_4^+$ est produit par transfert de charge direct. Sa formation nécessite 0.78 eV d'énergie ce qui explique l'augmentation de sa section efficace avec l'énergie de collision que nous observons. La distribution angulaire mesurée par Mark [8] montre un pic vers l'arrière ce qui est compatible avec un mécanisme direct de transfert de charge.

L'ion $C_3H_5^+$ est produit par la décomposition du complexe $C_3H_7^+$ en $C_3H_5^+ + H_2$. Les distributions angulaires mesurées par Sonnenfroh et Farrar [30] et Mark [8] montrent une distribution quasi-symétrique légèrement piquée vers l'arrière entre 0.19 et 5.01 eV d'énergie de collision. Cette distribution piquée vers l'arrière pourrait indiquer que la durée de vie du complexe est inférieure à

une période rotationnelle et donc que les deux partenaires de la réaction n'oublient pas complètement leur direction d'origine. L'évolution de la section efficace de formation avec l'énergie de collision est caractéristique des mécanismes impliquant la décomposition d'un complexe, nos résultats sont donc en accord avec ceux de la littérature.

L'ion $C_3H_3^+$ que nous voyons de manière très faible est probablement issu de la décomposition de $C_3H_5^+$ par perte de H_2 car Sonnenfroh [30] observe des distributions angulaires semblables pour ces deux produits.

IV.1.3.2 Effet de l'énergie interne

On constate une diminution de la section efficace de formation de l'ion $C_2H_3^+$, issu du transfert d'hydrure, avec l'énergie de photon. Sa diminution pourrait être due à l'ouverture de nouvelles voies de réaction comme la production de $C_2H_4^+$ et $C_3H_3^+$ car la diminution de $C_2H_3^+$ est de l'ordre de grandeur de l'augmentation de ces deux produits.

La section efficace de formation de $C_3H_3^+$ (perte de 2 H_2) augmente avec l'énergie de photon à partir de 11 eV. L'ion $C_3H_3^+$ est vraisemblablement produit par dissociation de l'ion $C_3H_5^+$ en $C_3H_3^+$ + H_2 . On observe d'ailleurs une diminution de la section efficace de formation de $C_3H_5^+$ avec l'énergie de photon. Selon les critères thermodynamiques, c'est la forme cyclique de l'ion $C_3H_3^+$ (notée c- $C_3H_3^+$ dans le diagramme énergétique de la Figure 44 p89), dont la formation est exothermique, qui devrait être favorisée au détriment de la forme allyle (notée n- $C_3H_3^+$) dont la formation est endothermique. Cependant, Fischer et al [31] ont réalisé une étude théorique de la dissociation du cation allyl $C_3H_5^+$ (noté n- $C_3H_5^+$, isomère le plus stable) en $C_3H_3^+$ + H_2 et ont déterminé la structure et l'énergie des états de transition menant aux isomères n- $C_3H_3^+$ et c- $C_3H_3^+$ qui valent 10.77 eV et 10.67 eV respectivement ce qui peut expliquer l'augmentation de la section efficace lorsque l'énergie de photon atteint ces valeurs. Bien que la structure cyclique soit plus basse en énergie, la barrière de potentiel à franchir pour former l'isomère n- $C_3H_3^+$ n'est supérieure que de 0.1 eV. Donc, sur des arguments énergétiques uniquement les deux isomères pourraient être formés en quantité comparable. Mais la structure de l'état de transition peut aussi avoir une importance. Fischer montre que l'état de transition qui conduit à n- $C_3H_3^+$ est plus lâche (loose) et celui qui conduit à c- $C_3H_3^+$ est plus rigide (tight). De ce fait un calcul RRKM montre que le taux de dissociation $C_3H_5^+ \rightarrow C_3H_3^+ + H_2$ augmente plus vite avec l'énergie pour former le n- $C_3H_3^+$ qui serait donc favorisé aux plus grandes énergies. Sonnenfroh [30] a une indication de ce résultat par la mesure de la distribution d'énergie cinétique du produit $C_3H_3^+$ qui est moins large quand l'énergie de collision est plus grande. Ceci serait lié à la plus petite barrière de sortie qui conduit au produit n- $C_3H_3^+$, et donc, quand l'énergie (de collision) est plus grande, la plus grande proportion de n- $C_3H_3^+$ formée conduit à moins d'énergie cinétique de recul dans les produit $C_3H_3^+$.

Cette discussion illustre qu'au-delà de l'énergétique de formation d'un produit, la connaissance de la surface de potentiel et donc de la hauteur des états de transition conduisant à ce produit est importante, mais aussi de la nature de ces états car elle peut être déterminante pour la valeur du taux de formation de ce produit via cet état de transition.

On observe également une augmentation de la section efficace de formation de l'ion $C_2H_4^+$ avec l'énergie de photon à partir de 11.5 eV à une énergie de collision de 0.7 eV. A 11.5 eV, les ions CH_3^+ ont une énergie interne moyenne de 0.25 eV mais l'énergie interne maximale des ions est de 1.66 eV (différence entre l'énergie de photon et le potentiel d'ionisation de CH_3 qui vaut 9.84 eV). Les ions ont donc une énergie moyenne totale de 0.95 eV (énergie interne moyenne + énergie de collision) mais peuvent posséder jusqu'à 2.36 eV d'énergie totale. La formation de $C_2H_4^+$ nécessitant 0.78 eV d'énergie l'énergie moyenne disponible est suffisante ce qui peut expliquer l'augmentation de la section efficace.

IV.1.4 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$

IV.1.4.1 Réactivité de l'état fondamental

Tous les articles que nous avons trouvés dans la littérature s'accordent sur le fait que l'ion C_3H_3^+ , formé par perte de H_2 depuis le complexe (C_3H_5^+), est l'ion majoritairement formé [24, 30, 32-36] comme observé dans nos expériences. A notre connaissance, seuls Sonnenfroh et Farrar [30] font référence à la formation de l'ion C_2H_2^+ , issu de la réaction de transfert de charge. Nous observons ces deux processus également.

Nous avons déterminé une constante de réaction de formation de C_3H_3^+ de $17.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ à 0.27 eV d'énergie de collision et 10 eV d'énergie de photon et $12.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ à la même énergie de collision et 12 eV d'énergie de photon ce qui est proche des valeurs trouvées par Myher et Harrison [32] ($15,4.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$), Kim et al [24] ($11,5.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$) et Smith et Adams [33] ($12.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$).

Sharma et al [35] ont observé l'évolution des sections efficaces de formation des produits $\text{C}_3\text{D}_2\text{H}^+$ et C_3DH_2^+ , issus de la réaction $\text{CD}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$, en fonction de l'énergie cinétique de l'ion CD_3^+ . Les sections efficaces des deux produits diminuent avec l'énergie cinétique de CD_3^+ . Le ratio $\text{C}_3\text{D}_2\text{H}^+/\text{C}_3\text{DH}_2^+$ est proche de 2 à basse énergie cinétique qui est le rapport prévu par la statistique combinatoire et ce rapport devient égal à 1 au-dessus de 6 eV d'énergie cinétique. Ce ratio $\text{C}_3\text{D}_2\text{H}^+ : \text{C}_3\text{DH}_2^+$ de 2 : 1 est également reporté par Mitchell et al [34] à basse énergie de collision. Le ratio proche de celui attendu par la statistique combinatoire permet de supposer un mécanisme impliquant la formation d'un complexe de durée de vie suffisamment longue pour permettre un mélange de H et de D et peut être de plus courte durée de vie à haute énergie de collision. Nous n'avons pas observé le système marqué isotopiquement mais la diminution rapide de la section efficace avec l'énergie de collision que nous avons observée lors de nos expériences sur la réaction non marquée est également en faveur d'un mécanisme passant par un complexe. On peut noter que les deux isomères n- C_3H_3^+ et c- C_3H_3^+ peuvent être formés car les états de transition qui y conduisent à partir de C_3H_5^+ sont environ 1 eV sous l'énergie des réactifs.

Sonnenfroh [30] évoque la formation du produit C_2H_2^+ dans la réaction endothermique de transfert de charge pour sonder l'éventuelle excitation des ions parents CH_3^+ et observe une décroissance du signal quand l'énergie de collision décroît de 1.5 à 0.48 eV, cette dernière valeur étant la plus basse énergie atteignable, sans voir de seuil. Il en déduit une estimation de l'énergie interne maximale des ions CH_3^+ de 1 eV sur laquelle on reviendra dans la partie suivante. Nous observons pour des ions CH_3^+ fondamentaux (10 eV d'énergie de photon) un seuil à 1.6 eV très proche de la valeur de l'endothermicité de la réaction de transfert de charge (1.56 eV), puis une augmentation régulière mais très faible avec l'énergie de collision.

IV.1.4.2 Effet de l'énergie interne

Nous observons pour ces deux processus : la perte de H_2 (C_3H_3^+) et le transfert de charge (C_2H_2^+), des variations d'efficacité avec l'excitation de CH_3^+ .

Dans la Figure 49, nous observons clairement que la section efficace de formation de C_3H_3^+ diminue avec l'énergie de photon, à basse énergie de collision, et reste relativement constante à plus haute énergie de collision. Dans leur article, Sharma et al [35] font le constat que l'état d'excitation de l'ion parent a souvent été ignoré dans les réactions ion-molécule alors qu'il peut avoir un effet important sur la réactivité, constat avec lequel nous sommes en parfait accord. Ils ont alors tenté de maintenir l'énergie interne de leurs ions CH_3^+ au minimum en les préparant par impact électronique d'électrons de 100 eV d'énergie sur des mélanges de gaz comme $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Xe}$, $\text{CH}_3\text{F} + \text{Kr}$ et $\text{CH}_4 + \text{Kr}$. L'idée est de mettre un excès de gaz rare et de créer CH_3^+ en deux étapes : l'ionisation du gaz rare suivi du transfert

de charge dissociatif entre l'ion gaz rare et le précurseur. Ils observent alors une section efficace de formation des ions $C_3H_3^+$ quatre fois plus faible que celle observée lorsque les ions CH_3^+ sont produits par impact électronique sur CH_4 , ce qui leur fait dire que leur méthode d'ionisation par l'intermédiaire de gaz rares produit des CH_3^+ moins excités, en supposant que la section efficace de production de $C_3H_3^+$ augmente avec l'excitation. Nous nous étonnons beaucoup de ces résultats à plusieurs titres. Premièrement, nous avons observé une diminution de la section efficace de formation de $C_3H_3^+$ d'environ 20 % avec l'énergie interne jusqu'à 13 eV d'énergie de photon. Deuxièmement, nous avons montré précédemment que les ions CH_3^+ produits par impact électronique d'électrons de 100 eV sur CH_4 sont formés dans un état proche du fondamental (voir partie résultats pour $CH_3^+ + CH_4$). Nous envisageons deux possibilités pour expliquer ce désaccord : la méthode utilisée par Sharma et al produirait des ions CH_3^+ au contraire très excités ou bien la réaction de transfert de charge dissociatif occasionnerait un élargissement de la distribution d'énergie cinétique des CH_3^+ ce qui induit, on l'a vu, une diminution forte de la production des $C_3H_3^+$.

Pour le transfert de charge à partir d'ions CH_3^+ excités (12 eV d'énergie de photon), comme pour les ions fondamentaux, nous observons aussi un seuil mais à 0.9 eV au lieu de 1.6 eV c'est-à-dire décalé de 0.7 eV, ce qui indique que l'excitation des CH_3^+ favorise le transfert de charge. A 12 eV d'énergie de photon, on a mesuré une excitation moyenne de CH_3^+ d'environ 0.6 eV (Figure III-3) qui est en bon accord avec le décalage observé du seuil. Le décalage du seuil d'environ 1 eV observé par Sonnenfroh [30] indiquerait une énergie interne moyenne et non pas maximale des CH_3^+ de 1 eV dans son expérience.

Pour les spectres en énergies de photon, un effet de seuil est présent pour la formation de $C_2H_2^+$ entre 11.5 et 12 eV d'énergie de photon, à 0.67 eV d'énergie de collision. A 11.5 eV, les ions CH_3^+ ont une énergie interne moyenne de 0.25 eV et une énergie interne maximale de 1.66 eV, donc les ions ont une énergie moyenne totale de 0.92 eV et jusqu'à 2.33 eV d'énergie totale au maximum. La formation de $C_2H_2^+$ nécessitant 1.56 eV d'énergie, certains ions CH_3^+ possèdent donc suffisamment d'énergie pour le former. Une fois le seuil passé, la section efficace augmente d'ailleurs plus rapidement avec l'énergie de photon qu'avec l'énergie de collision.

On constate que la diminution de la section efficace de formation de $C_3H_3^+$ est plus importante que l'augmentation de celle de $C_2H_2^+$. La diminution de $C_3H_3^+$ ne peut donc pas être uniquement expliquée par l'ouverture de la voie $C_2H_2^+$. Une voie non observée pouvant être à l'origine de cette diminution est la voie de retour au système initial $CH_3^+ + C_2H_2$. Cette voie est athermique donc juste ouverte sans apport d'énergie, elle pourrait donc devenir plus importante quand la quantité d'énergie interne disponible augmente.

IV.1.5 $CH_3^+ + C_3H_8$

IV.1.5.1 Réactivité de l'état fondamental

La seule étude de ce système reporté dans la littérature est, à notre connaissance, l'étude effectuée par Mark et al [26] du système $CD_3^+ + C_3H_8$. Certains résultats non présents dans l'article sont détaillés dans la thèse de Mark [8].

Le produit majoritairement formé est l'ion $C_3H_7^+$, issu du transfert d'hydrure. On remarque que c'est également le cas pour le système $CH_3^+ + C_2H_6$. Mark observe également l'ion $CD_3C_2H_4^+$, issu du transfert d'éthylène C_2H_4 dans le système $CD_3^+ + C_3H_8$, mais dans des proportions bien inférieures au $C_3H_7^+$. La constante de vitesse de formation de $CD_3C_2H_4^+$ est constante jusqu'à 2 eV d'énergie de collision puis diminue rapidement alors que la constante de vitesse de formation de $C_3H_7^+$ reste constante avec

l'énergie de collision. Dans le cas du système non-deutéié que nous avons étudié, ces deux produits sont confondus, mais comme le transfert de H⁻ est bien plus important que le transfert de C₂H₄, ce que nous observons est principalement le transfert de H⁻.

Dans les mesures de distribution angulaire mesurées par Mark et al, C₃H₇⁺ est clairement piquée vers l'arrière, ce qui est compatible avec un mécanisme de transfert direct de H⁻ et CD₃C₂H₄⁺ est légèrement piquée vers l'avant ce qui est compatible avec un mécanisme de transfert direct de C₂H₄.

Le second produit le plus abondant est C₃H₅⁺ probablement issu de la décomposition de l'ion C₃H₇⁺ en C₃H₅⁺ + H₂. L'évolution de sa section efficace de formation avec l'énergie de collision que nous mesurons est très similaire à celle de C₃H₇⁺ car la formation de C₃H₅⁺ est également exothermique ce qui explique qu'elle soit non nulle même à basse énergie de collision. De plus, la distribution angulaire mesurée par Mark [8] est piquée vers l'arrière et est très similaire à celle de C₃H₇⁺. Ces deux observations supportent le fait que C₃H₅⁺ soit formé de manière séquentielle par perte de H₂ à partir de C₃H₇⁺.

La section efficace de l'ion C₂H₅⁺, probablement issu du transfert de méthylène CH₂, que nous mesurons est très proche de celle de C₃H₅⁺. Mark [8] observe deux ions de type C₂X₅⁺ dans le système deutéré: l'ion CD₃CH₂⁺, issu du transfert de CH₂, et l'ion C₂H₅⁺ issu du transfert d'anion CH₃⁻. La distribution angulaire de l'ion CD₃CH₂⁺ est légèrement piquée vers l'avant, ce qui est compatible avec un mécanisme de transfert direct de CH₂. Celle de l'ion C₂H₅⁺ est piquée vers l'arrière, ce qui est compatible avec le mécanisme de transfert d'anion CH₃⁻. Dans le cas du système non-deutéié que nous avons étudié, ces deux ions sont confondus. La mesure des constantes de vitesse en fonction de l'énergie de collision effectuée par Mark montre que les deux constantes de vitesses sont relativement proches. La constante de vitesse de formation de C₂H₅⁺ est la plus forte des deux ($k \approx 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à basse énergie de collision) et augmente avec l'énergie de collision à partir de 1 eV tandis que celle de CD₃CH₂⁺ ($k \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à basse énergie de collision) diminue à partir de 3 eV. Si l'on considère que la réactivité de CD₃⁺ est identique à celle de CH₃⁺, nous observons des ions C₂H₅⁺ majoritairement formé par transfert de CH₃⁻ et une quantité moindre d'ions formés par transfert de CH₂. Plus l'énergie de collision augmente, plus la proportion d'ions produits par transfert de CH₃⁻ devient importante.

On observe que la section efficace de formation de C₂H₃⁺ augmente avec l'énergie de collision jusqu'à devenir supérieure à celle de C₂H₅⁺ et C₃H₅⁺. Au vu de ce qui a été observé dans les systèmes précédents, on peut supposer que les ions C₂H₃⁺ proviennent de la décomposition des ions C₂H₅⁺ en C₂H₃⁺ + H₂. Etonnement, Mark [8] ne parle pas de cet ion, la mesure de la distribution angulaire de ce produit pourrait permettre de confirmer cette hypothèse dans le cas où la distribution angulaire de C₂H₃⁺ serait similaire à celle de C₂H₅⁺.

Nous n'avons pas observé dans CERISES la perte de H₂ (C₄H₉⁺) ou 2 H₂ (C₄H₇⁺) depuis le complexe (C₄H₁₁⁺). En revanche, Mark [8] est parvenu à détecter ces produits dans le cas de la réaction deutérée : C₄H₆D₃⁺ + H₂ et C₄H₅D₂⁺ + H₂ + HD. Les constantes de vitesses de formation sont très faibles (inférieures à $0,15 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ce qui peut expliquer pourquoi nous n'avons pas pu détecter ces produits.

Même si la production de ces deux produits est faible, il est très important de souligner l'absence de mélange de H et de D auquel on pourrait s'attendre pour la formation d'ions à partir du complexe intermédiaire. Seule la perte de H₂ puis HD a lieu depuis le complexe C₄H₈D₃⁺. Ceci est surprenant au vu du mélange de H et de D important dans les voies de perte de X₂ et 2 X₂ observé dans le système méthane.

Mark [8] donne une explication à cela en se basant sur un modèle proposé par Z. Herman pour la réaction avec l'éthane [27] étendu ici au propane. Dans ce modèle, l'ion CD₃⁺ se lie au propane par un

des carbones en bout de chaîne pour former une liaison pontée C-H-C. Contrairement au méthane, la barrière à franchir pour aller du complexe A (de la Figure IV-1) vers une forme $CD_3H^+ \dots C_3H_7$ qui perdrait facilement D_2 ou HD est plus grande que pour aller du complexe A vers B, c'est-à-dire une forme pontée sur les carbones centraux de la chaîne d'où seule la perte de H_2 est possible. Après cette première perte de H_2 , une forme insaturée est obtenue pour laquelle les échanges de H et de D sont possibles.

Tous les produits observés précédemment peuvent être obtenus à partir de l'un de ces complexes. Le produit $C_3H_7^+$ peut être formé par dissociation du complexe noté A dans la Figure IV-1 ci-dessous selon la ligne oblique. Le complexe A peut également adopter la forme B si le pont C-H-C se déplace entre les deux carbones centraux. La dissociation de B selon la ligne oblique forme l'ion $C_2H_5^+$. De la même façon, la dissociation de la forme C forme l'ion $CD_3C_2H_4^+$. Les distributions angulaires sont également compatibles avec ce modèle si l'on considère que la durée de vie du complexe est faible et que les réactifs se souviennent de leur direction initiale.

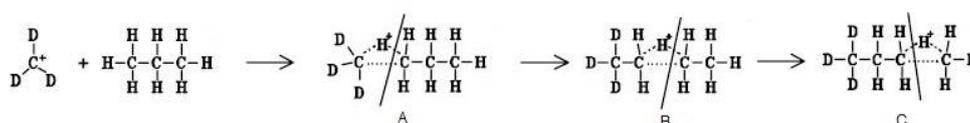


Figure IV-1: Déplacement du pont C-H-C dans le modèle d'Herman [27]

IV.1.5.2 Effet de l'énergie interne

On constate que l'énergie interne a très peu d'effet sur la réactivité de ce système comme c'est le cas pour le système C_2H_6 . La section efficace de formation de $C_3H_7^+$ (transfert de H) diminue légèrement tandis que celle de $C_3H_5^+$ augmente légèrement ce qui est compatible avec l'hypothèse que $C_3H_5^+$ est produit par la dissociation de $C_3H_7^+$ par perte de H_2 .

On observe que le spectre de la formation de $C_2H_3^+$ (transfert de CH_3^- et perte de H_2) en fonction de l'énergie de collision à 12 eV d'énergie de photon ne démarre pas de 0 aux basses énergies de collision comme c'est le cas à 10 eV. De plus, une augmentation à 11.7 eV d'énergie de photon environ, pour une énergie de collision de 0.84 eV est observée. A cette énergie de photon, les ions CH_3^+ possèdent une énergie interne moyenne d'environ 0.5 eV ce qui est suffisant pour vaincre l'endothermicité de la réaction (0.47 eV).

IV.1.6 $CH_3^+ + C_3H_6$

IV.1.6.1 Réactivité de l'état fondamental

Pour ce système également, la seule étude antérieure avec laquelle nous pouvons comparer nos résultats est celle effectuée par Mark [8].

Le produit majoritairement formé à basse énergie de collision est l'ion $C_2H_5^+$, associé à une perte de C_2H_4 depuis le complexe. L'évolution de sa section efficace absolue de formation avec l'énergie de collision, que nous avons mesurée, est caractéristique d'un mécanisme impliquant la décomposition d'un complexe : ici le complexe $C_4H_9^+$ se décompose en $C_2H_5^+ + C_2H_4$. La distribution angulaire mesurée par Mark est symétrique ce qui est en accord avec un mécanisme de décomposition d'un complexe de durée de vie supérieure à une période rotationnelle. Lors de son étude du système deutéré, Mark a observé les quatre types d'ions $C_2X_5^+$ observables ce qui signifie que des échanges H/D sont possibles dans le complexe intermédiaire.

A basse énergie de collision, le second produit le plus formé est $C_3H_5^+$, probablement issu du transfert direct d'hydrure car nous mesurons une section efficace qui ne devient pas nulle à haute énergie de collision, ce qui serait le cas si le mécanisme impliquait un complexe intermédiaire. La distribution angulaire observée par Mark est clairement piquée vers l'arrière et l'est de plus en plus quand l'énergie de collision augmente, ce qui est compatible avec un mécanisme de transfert direct de H^- .

Le transfert de charge ($C_3H_6^+$), processus athermique, est très efficace quelle que soit l'énergie de collision et nous observons qu'il devient même le produit majoritairement formé à partir de 1 eV d'énergie de collision. La distribution angulaire mesurée par Mark est clairement piquée vers l'arrière et l'est de plus en plus quand l'énergie de collision augmente, ce qui est en accord avec un mécanisme de transfert de charge direct.

Nous avons également observé d'autres produits formés en quantité moins importante.

Quand l'énergie de collision augmente, nous observons l'augmentation de la section efficace de formation de l'ion $C_2H_3^+$. Cet ion peut être formé de plusieurs manières, soit par la dissociation du complexe intermédiaire $C_4H_9^+$ en $C_2H_3^+ + C_2H_6$ ($\Delta H_r^\circ = -0.75$ eV), soit par la dissociation de l'ion $C_2H_5^+$ en $C_2H_3^+ + H_2$ ($\Delta H_r^\circ = 0.67$ eV) ou bien par la dissociation de l'ion $C_3H_6^+$ en $C_2H_3^+ + CH_3$ ($\Delta H_r^\circ = 3.09$ eV). Cet ion n'apparaît que lorsque l'énergie de collision devient supérieure à environ 0.7 eV, cela signifierait donc que l'ion $C_2H_3^+$ serait principalement produit par la dissociation de $C_2H_5^+$ à basse énergie de collision. On note également que sa section efficace de formation ne devient pas nulle même à 14 eV d'énergie de collision ce qui devrait être le cas pour un produit issu d'un complexe. Dans le même temps, la distribution angulaire mesurée par Mark est symétrique à basse énergie de collision mais devient piquée vers l'arrière quand l'énergie de collision augmente. Ces informations nous laissent supposer qu'à plus haute énergie de collision, l'ion $C_2H_3^+$ proviendrait surtout de la dissociation, par perte de CH_3 , de l'ion $C_3H_6^+$, produit du transfert de charge qui domine à haute énergie et qui possède une distribution angulaire piquée vers l'arrière.

Nous observons l'augmentation de la section efficace de l'ion $C_3H_3^+$ quand l'énergie de collision augmente. Cet ion est issu de la dissociation de l'ion $C_3H_5^+$, issu du transfert d'hydrure, en $C_3H_3^+ + H_2$. La distribution angulaire mesurée par Mark est symétrique à basse énergie de collision et devient piquée vers l'arrière quand l'énergie de collision augmente. La distribution angulaire est donc similaire à celle obtenue pour le produit $C_3H_5^+$ ce qui confirme le mécanisme de dissociation de $C_3H_5^+$ en $C_3H_3^+ + H_2$.

Les ions $C_4H_7^+$ et $C_4H_8^+$ sont formés respectivement par perte de H_2 et H à partir du complexe intermédiaire. On pourrait donc s'attendre à des sections efficaces semblables à celle de $C_2H_5^+$ mais nous observons que la section efficace de formation de $C_4H_7^+$ diminue légèrement avec l'énergie de collision avant de se stabiliser alors que celle de $C_4H_8^+$ augmente légèrement avec l'énergie de collision.

IV.1.6.2 Effet de l'énergie interne

A basse énergie de collision, nous constatons que les sections efficaces des produits $C_2H_5^+$ (perte de C_2H_4) et $C_3H_5^+$ (transfert de H^-) diminuent avec l'énergie de photon alors que les sections efficaces de formation des produits $C_2H_3^+$ et $C_3H_3^+$ augmentent. Ces évolutions sont donc compatibles avec le mécanisme de production des ions $C_2H_3^+$ et $C_3H_3^+$ par la dissociation de $C_2H_5^+$ et $C_3H_5^+$ respectivement.

Le transfert de charge ($C_3H_6^+$) est efficace à toutes les énergies de photon et on voit une faible augmentation à partir de 11 eV à basse énergie de collision. Le transfert de charge du propène C_3H_6 vers l'isomère linéaire $C_3H_6^+$ est résonnant, ce qui peut expliquer sa grande efficacité. La formation de l'isomère cyclique (*c*- $C_3H_6^+$) est quant à elle endothermique par 0.39 eV. On ne peut pas exclure que l'augmentation observée à 11 eV soit due à l'apparition de cet autre isomère mais cela paraît

improbable vu la différence de structures et la nécessité de recouvrements vibrationnels importants pour une bonne efficacité du transfert de charge.

IV.1.7 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_4$

Nous allons traiter les systèmes allène et propyne ensemble afin de souligner les similarités et les différences entre ces deux systèmes. Les sections efficaces obtenues dans le système propyne sont plus faibles que celles obtenues dans le système allène. Les ions CH_3^+ seraient donc plus réactifs avec l'allène qu'avec le propyne.

IV.1.7.1 *Réactivité de l'état fondamental*

La différence majeure entre les deux produits concerne le transfert de charge (C_3H_4^+). Dans le cas de l'allène, la section efficace vaut environ 9 \AA^2 à basse énergie de collision puis augmente avec celle-ci jusqu'à environ 3 eV puis reste stable à une valeur d'environ 24 \AA^2 ce qui en fait l'ion majoritairement produit, cohérent avec l'exothermicité (-0.06 eV) de la réaction conduisant à l'ion $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2^+$. A l'inverse, dans le cas du propyne, la section efficace de formation de C_3H_4^+ reste quasi-nulle en fonction de l'énergie de collision alors que la réaction est seulement endothermique par 0.61 eV pour former l'isomère HCCCH_3^+ . On pourrait imaginer former l'ion $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2^+$ à partir du propyne, ce qui serait un processus presque athermique, mais l'efficacité du transfert de charge entre ces deux structures très différentes serait certainement faible à cause des faibles recouvrements vibrationnels. Depuis l'allène on forme donc principalement l'ion $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2^+$ car les recouvrements vibrationnels et l'énergétique sont favorables.

Le produit que nous observons majoritairement à basse énergie de collision dans les deux systèmes est l'ion C_2H_5^+ , formé par perte de C_2H_2 depuis le complexe ou par transfert direct de CH_2 . Sa section efficace de formation diminue rapidement avec l'énergie de collision. Cette évolution est caractéristique des mécanismes impliquant la décomposition d'un complexe ce qui nous fait penser que le mécanisme passe plutôt par la perte de C_2H_2 .

Nous observons que la section efficace de formation des ions C_2H_3^+ diminue également avec l'énergie de collision mais moins rapidement que celle de C_2H_5^+ . La section efficace non nulle à basse énergie de collision permet de supposer que l'ion C_2H_3^+ est formé par la dissociation du complexe C_4H_7^+ en $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ car la formation de C_2H_3^+ par perte de H_2 à partir de C_2H_5^+ est endothermique. A plus haute énergie de collision, la formation de C_2H_3^+ à partir de C_2H_5^+ est aussi envisageable et peut être la raison de la diminution plus lente de la section efficace de formation de C_2H_3^+ .

La section efficace de formation de C_3H_3^+ varie peu avec l'énergie de collision ce qui nous permet de supposer que cet ion n'est pas produit par la décomposition d'un complexe. Ce pourrait être transfert direct d'hydrure, néanmoins il n'a pas tout à fait la forme observée avec les autres systèmes à savoir une diminution puis une stabilisation avec l'énergie de collision. A la différence des systèmes étudiés précédemment, le transfert d'hydrure n'est pas un des produits majoritairement formé alors qu'on aurait pu s'attendre, dans le cas de l'allène, à une section efficace proche de celle observée dans le système éthène du fait de la ressemblance entre les deux structures.

IV.1.7.2 *Effet de l'énergie interne*

Là encore, la différence majeure observée entre les deux systèmes concerne l'évolution de la section efficace de formation de l'ion C_3H_4^+ par transfert de charge. Dans le cas de l'allène, le transfert de charge est toujours efficace à toutes les énergies de photon. Dans le cas du propyne, la section efficace augmente légèrement avec l'énergie de photon mais reste faible. Ni l'énergie interne ni l'énergie de collision ne favorisent le mécanisme de transfert de charge avec le propyne.

Le transfert de charge mis à part, les autres produits semblent se comporter de la même façon avec l'énergie de photon dans les deux systèmes.

La section efficace de formation de $C_2H_5^+$ diminue avec l'énergie de photon tandis que celle de $C_2H_3^+$ augmente. La somme de ces deux sections efficace reste à peu près constante avec l'énergie de photon ce qui semble indiquer que l'augmentation de l'énergie interne entraîne la dissociation de $C_2H_5^+$ en $C_2H_3^+ + H_2$ de façon bien plus efficace que l'énergie de collision.

Les autres sections efficaces restent relativement constantes avec l'énergie de photon.

IV.1.8 $CH_3^+ + C_4H_{10}$

Par manque de temps nous n'avons pas pu observer la réactivité de l'état fondamental pour ce système sauf pour la voie de transfert d'hydrure, les mesures des sections efficaces en fonction de l'énergie de collision ont été effectuées uniquement à 14.5 eV d'énergie de photon.

Nous observons que l'ion majoritairement formé à basse énergie de collision est $C_4H_9^+$ issu vraisemblablement du transfert d'hydrure. L'évolution de sa section efficace avec l'énergie de collision est similaire à celles observées dans les réactions de CH_3^+ avec les autres hydrocarbures saturés éthane et propane étudiés précédemment. La mesure de la distribution angulaire de formation de ce produit pourrait permettre de valider ce mécanisme si la distribution mesurée est piquée vers l'arrière.

Les sections efficaces de formation des ions $C_3H_9^+$ et $C_3H_7^+$, issus de la perte de C_2H_4 et C_2H_6 respectivement, évoluent de façon similaire avec l'énergie de collision. A basse énergie de collision, la section efficace de $C_3H_7^+$ est plus élevée que celle de $C_3H_9^+$. Ceci pourrait être dû à la décomposition des ions $C_3H_9^+$ en $C_3H_7^+ + H_2$ qui est possible dès les basses énergies de collision, à 14.5 eV d'énergie de photon. Les deux sections efficaces ne deviennent pas nulles à haute énergie de collision, comme on l'attendrait pour un mécanisme de décomposition d'un complexe de longue durée de vie. Ces résultats rappellent ceux obtenus dans le système propane. On peut donc envisager un mécanisme similaire à celui proposé par Mark [8] et Herman [27] de perte de C_2H_4 , ou C_2H_6 , ou $C_2H_4 + H_2$ à partir d'un complexe de courte durée de vie. L'ion $C_3H_7^+$ peut également être produit par transfert d'anion méthyle CH_3^- comme observé dans le système propane pour la formation de $C_2H_5^+$.

L'ion $C_2H_5^+$ n'est pas l'ion majoritairement formé à basse énergie de collision mais sa section efficace devient égale à celle de $C_4H_9^+$ à partir d'environ 3.5 eV d'énergie de collision. Sa section efficace ne devient pas nulle à haute énergie de collision ce qui semblerait indiquer qu'un mécanisme direct est impliqué dans sa formation. Il peut être formé par transfert direct de CH_2 comme observé dans le système propane. Une étude du système deutéré $CD_3^+ + C_4H_{10}$ pourrait confirmer ce mécanisme si on observe l'ion $CD_3CH_2^+$ et peu d'ions $C_2X_5^+$ issus de mélanges de H et D. La décomposition d'une partie des ions $C_2H_5^+$ en $C_2H_3^+ + H_2$ pourrait être la raison de la légère augmentation de la section efficace de $C_2H_3^+$ avec l'énergie de collision.

IV.1.9 $CH_3^+ + C_4H_6$ 2-butyne

IV.1.9.1 Réactivité de l'état fondamental

La surface d'énergie potentielle du système, obtenue grâce à une collaboration avec des groupes italiens, est présentée dans notre article [37].

Le transfert de charge ($C_4H_6^+$) augmente avec l'énergie de collision pour devenir le produit majoritaire au-dessus de 0.7 eV d'énergie de collision. Cette évolution est similaire à celle observée dans les systèmes allène et propène. On peut expliquer l'augmentation de la section efficace avec l'énergie de

collision par le fait qu'on puisse produire de manière efficace de plus en plus d'états vibrationnellement excités du $C_4H_6^+$.

La section efficace de formation de $C_4H_5^+$, issu du transfert de H⁺, diminue avec l'énergie de collision avant de se stabiliser à partir de 3 eV. La section efficace non nulle à haute énergie de collision indique un mécanisme direct, ne passant pas par un complexe de longue durée de vie à ces énergies.

Les calculs théoriques prévoient la formation de $C_3H_5^+$ et $C_5H_7^+$ via un complexe intermédiaire (structure 6 du schéma 2 de l'article [37]) toutes les « barrières » étant inférieures à l'énergie initiale des réactifs. La section efficace de formation de $C_3H_5^+$ en fonction de l'énergie de collision est en accord avec ce mécanisme. En revanche, celle de $C_5H_7^+$ ne varie presque pas avec l'énergie de collision et est très minoritaire. Cela peut s'expliquer par le chemin réactionnel proposé à partir de l'intermédiaire 6. Les structures 7 et 8 (qui représentent les deux isomères de $C_5H_7^+$) sont plus stables que la structure 10a (qui représente $C_3H_5^+$) mais les barrières d'énergie calculées pour la perte de H₂ depuis 6 pour former 7 et 8 (1.98 eV et 1.80 eV respectivement) sont plus élevées que la barrière pour l'isomérisation de 6 en 9 (0.95 eV) où 9 est un autre intermédiaire à partir duquel le produit $C_3H_5^+$ est formé sans barrière. On s'attend donc à ce que la majorité des ions atteignant la structure 6 s'isomérisent pour former préférentiellement $C_3H_5^+$ plutôt que $C_5H_7^+$. La compétition serait relativement plus favorable en faveur de $C_5H_7^+$ à haute énergie de collision à cause de ces hautes barrières d'énergie, ce qui expliquerait la dépendance avec l'énergie de collision.

La section efficace de formation de l'ion $C_3H_3^+$, issu de la perte de H₂ depuis $C_3H_5^+$, est nulle à basse énergie de collision puis augmente avec celle-ci. La formation des $C_3H_3^+$ est donc favorisée par l'apport d'énergie de collision même si elle est exothermique quand elle est associée à la perte de C₂H₆ (quel que soit l'isomère n- $C_3H_3^+$ ou c- $C_3H_3^+$). On ne forme effectivement pas $C_3H_3^+ + C_2H_6$ d'après le calcul de la surface de potentiel qui ne trouve aucun chemin réactionnel menant à ces produits.

L'autre façon de former les ions $C_3H_3^+$ est la perte séquentielle de C₂H₄ (conduisant à $C_3H_5^+$) puis de H₂. La dissociation de $C_3H_5^+$ en $C_3H_3^+ + H_2$ est une étape importante dans ce processus et a déjà été discutée dans les systèmes C₂H₄ et C₂H₂. Dans cette dissociation, on rappelle que la formation des deux isomères n- $C_3H_3^+$ et c- $C_3H_3^+$ nécessite de passer chacun par un état de transition qui sont proches entre eux en énergie et situés à environ 0.32 et 0.22 eV respectivement de la voie n- $C_3H_3^+ + H_2$. Comme cette voie est pratiquement à la même énergie que la voie d'entrée CH₃⁺ + C₄H₆, les deux états de transition sont donc légèrement au-dessus de cette voie d'entrée. Ceci explique l'augmentation de la section efficace de formation de $C_3H_3^+$ avec l'énergie de collision. On peut *a priori* former les deux isomères, mais on rappelle que les calculs RRKM de Fischer et al [31] prévoient une augmentation plus importante avec l'énergie de la forme n- $C_3H_3^+$ à cause de la nature de l'état de transition plus lâche que celui conduisant à c- $C_3H_3^+$.

Malheureusement, dans l'article [37] nous n'avons pas tiré les mêmes conclusions à propos de la forme c- $C_3H_3^+$, car un autre chemin, bien plus haut en énergie, avait été envisagé et celui à partir de la dissociation de $C_3H_5^+$ oublié.

La section efficace de formation de l'ion $C_2H_3^+$ augmente avec l'énergie de collision, ce qui n'est pas compatible avec le mécanisme de décomposition d'un complexe en $C_2H_3^+ + C_3H_6$ initialement suggéré dans la partie résultats. Des calculs théoriques CCSD(T)/CBS [37] montrent que l'ion $C_2H_3^+$ provient de la dissociation de l'ion $C_4H_5^+$ (transfert de H⁺) en $C_2H_3^+ + C_2H_2$. En effet, nous n'avons pas réussi à déterminer un chemin réactionnel viable menant à la formation des deux isomères de C₃H₆ comme contre-fragment neutre du produit $C_2H_3^+$.

La formation de $C_2H_5^+$ est minoritaire par rapport à la formation de $C_3H_5^+$ malgré le fait que les deux ions proviennent du même intermédiaire 9 par des mécanismes globalement exothermiques. Toutefois, la formation de $C_3H_5^+$ a lieu via une décomposition directe et irréversible de 9 en $C_3H_5^+ + C_2H_4$ ($\Delta H_r^\circ = -2.08$ eV), alors que la formation de $C_2H_5^+ + C_3H_4$ requière de surmonter au moins un état de transition, soit de 9 vers 18, soit de 9 vers 12 et qu'elle est énergétiquement défavorisée ($\Delta H_r^\circ = -1.56$ eV ou -1.52 eV).

IV.1.9.2 Effet de l'énergie interne

La section efficace de formation de l'ion majoritaire $C_4H_6^+$ (transfert de charge) augmente plus lentement avec l'énergie interne qu'avec l'énergie de collision. L'apport d'énergie de collision est plus efficace pour le mécanisme de transfert de charge que l'énergie de photon ce qui est semblable à ce que nous avons observé dans les systèmes allène et propène.

La section efficace de formation de $C_4H_5^+$, issu du transfert d'hydrure, augmente légèrement avec l'énergie de photon alors qu'elle diminue avec l'énergie de collision. L'apport d'énergie interne est donc légèrement favorable au transfert d'hydrure, ce qui est différent des systèmes étudiés précédemment dans lesquels il diminuait légèrement ou restait constant avec l'énergie de photon. Notons que l'augmentation relevée ici reste faible.

La section efficace de formation des ions $C_3H_5^+$ diminue avec l'énergie de photon tandis que celle des ions $C_3H_3^+$ augmente. La somme des deux sections efficaces reste à peu près constante sur toute la gamme d'énergie de photon étudiée, ce qui confirme les calculs théoriques indiquant que l'ion $C_3H_3^+$ provient de la dissociation par perte de H_2 du $C_3H_5^+$.

La section efficace de formation de $C_2H_3^+$ augmente avec l'énergie de photon ce qui est en accord avec le mécanisme endothermique par 0.4 eV supposé précédemment de dissociation de $C_4H_5^+$ en $C_2H_3^+ + C_2H_2$. Contrairement aux ions $C_3H_5^+$ et $C_3H_3^+$ pour lesquels la somme des sections efficaces reste constante, la somme des sections efficaces de $C_2H_3^+$ et $C_4H_5^+$ augmente avec l'énergie de photon. Si les ions $C_2H_3^+$ sont effectivement produits à partir des ions $C_4H_5^+$, cela signifie que l'énergie interne favorise la formation des ions $C_4H_5^+$ encore plus que l'on pourrait le supposer à partir de la faible augmentation de sa section efficace. En effet, si l'énergie interne ne favorisait pas la production des $C_4H_5^+$, on devrait observer une diminution due à leur consommation pour former $C_2H_3^+$, ce qui n'est pas le cas ici. Le transfert d'hydrure est donc très favorisé par l'ajout d'énergie interne.

Les sections efficaces de formation des ions $C_2H_5^+$ et $C_5H_7^+$ ne varient pas avec l'énergie de photon.

IV.2 Comparaisons entre systèmes

Dans cette partie nous allons comparer entre elles les sections efficaces de formation en fonction de l'énergie de collision et interne des ions produits par des mécanismes similaires dans les différents systèmes étudiés afin d'en tirer d'éventuelles tendances. Dans la suite de cette partie, on ne fait réagir que l'ion CH_3^+ sur une cible C_xH_y . On notera dans la figure et le texte $C_aH_b^+ (C_xH_y)$ le produit $C_aH_b^+$ de la réaction $CH_3^+ + C_xH_y$.

IV.2.1 Transfert d'hydrure

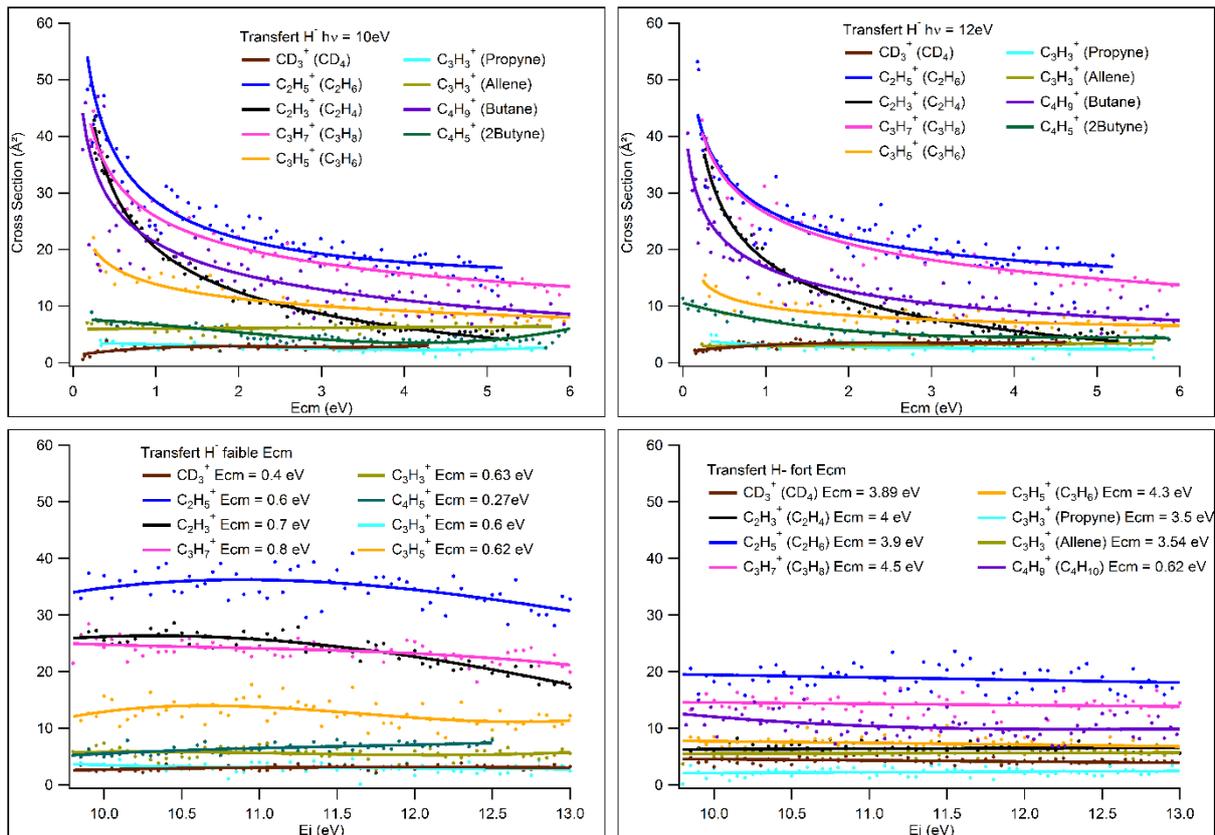


Figure IV-2: Sections efficaces de formation des produits issus du transfert d'hydrure en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photon.

Le transfert d'hydrure est le mécanisme majoritaire dans un grand nombre des systèmes que nous avons observé. Pour les produits les plus forts, la section efficace diminue avec l'énergie de collision avant de rester stable. On constate que les systèmes pour lesquels le transfert d'hydrure est le plus important sont les alcanes. On observe une décroissance de ce processus avec le nombre de carbone pour les alcanes : l'efficacité étant plus grande pour l'éthane suivi du propane puis du butane. Le transfert d'hydrure est exothermique par environ 1.9 eV dans les systèmes éthane et propane et par environ 2.8 eV dans le butane donc il est autorisé sans apport d'énergie dans ces trois systèmes. Pour expliquer l'efficacité plus faible pour le butane, on pourrait imaginer qu'un écart d'énergie trop important entre les voies de départ et d'arrivée pour un transfert d'hydrure est défavorable comme pour les réactions de transferts de charge à grande distance qui sont sensibles à cette résonance en énergie. Il faut noter cependant que dans les systèmes éthane et propane, le transfert d'hydrure n'est pas en compétition forte avec d'autres voies comme c'est le cas dans le système butane.

On ne peut pas observer directement le transfert d'hydrure dans le méthane car il produit des ions CH_3^+ indiscernables des ions parents mais seulement avec des marquages isotopiques. L'observation des ions CD_3^+ , obtenus par transfert de D^- dans le système deutéré, révèle que la réaction est faible. Or la réaction est athermique et pourrait donc possiblement être très efficace. Ceci pourrait être dû à la formation très efficace de $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$ dans ce système par dissociation de C_2H_7^+ qui rentre en compétition directe avec la formation de $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ qui serait issu de la dissociation du même complexe C_2H_7^+ . Cependant, pour la réaction $\text{CH}_3^+ + \text{CD}_4$, ce raisonnement s'applique surtout aux produits CH_3^+ , CH_2D^+ et CHD_2^+ qui viennent uniquement de la décomposition du complexe et pas pour CD_3^+ qui pourrait venir d'un processus direct très efficace.

Les sections efficaces sont plus ou moins constantes avec l'énergie de photon, elle ne semble donc pas avoir d'effet important sur ce mécanisme à l'exception du 2-butyne dont l'efficacité augmente avec l'énergie de photon.

IV.2.2 Formation du complexe et perte de H₂

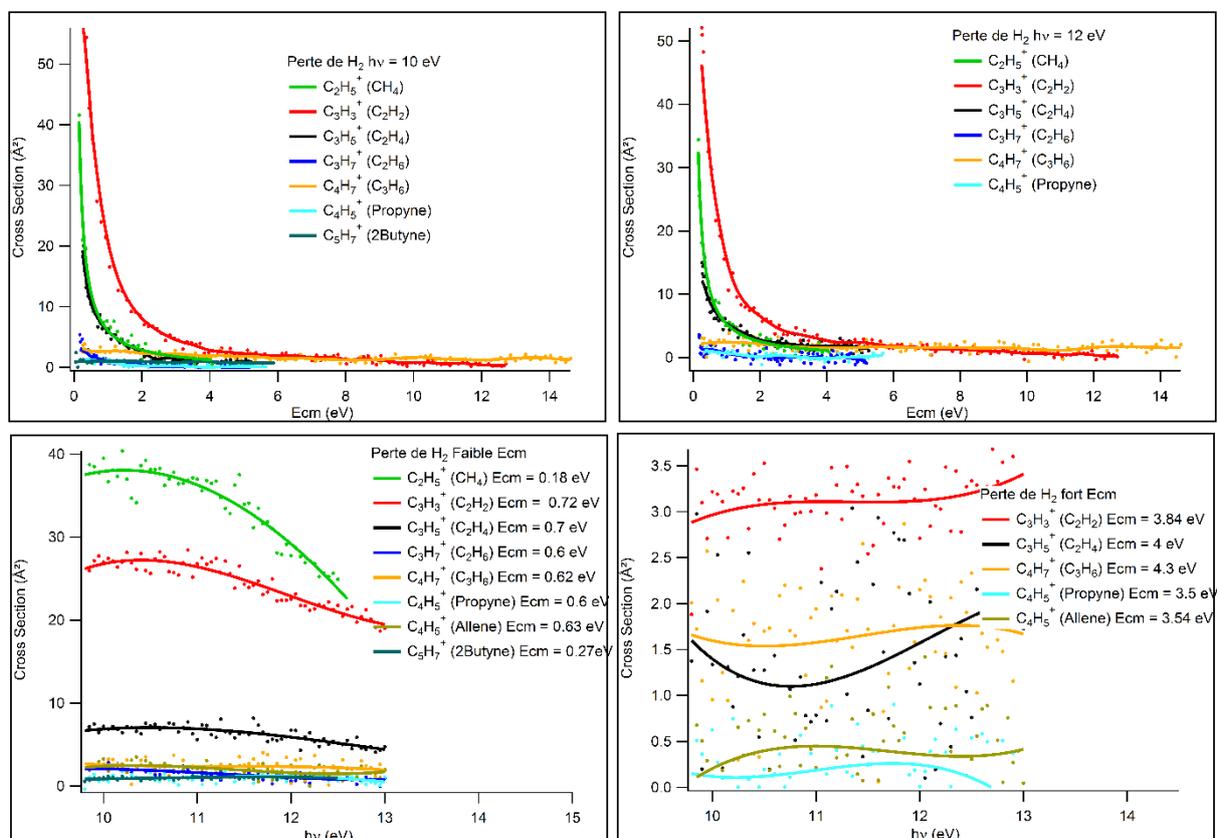


Figure IV-3: Sections efficaces de formation des produits issus de la décomposition d'un complexe par perte de H₂ en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photon.

Pour les systèmes CH₄, C₂H₂ et C₂H₄, on observe clairement une évolution de la section efficace en fonction de l'énergie de collision caractéristique de la décomposition d'un complexe. La section efficace diminue plus lentement dans le système C₂H₂ que dans les systèmes CH₄ et C₂H₄. Les enthalpies de réaction des trois produits (-1.12 eV pour CH₄, entre -0.8 et -2.1 eV pour les différents isomères de C₃H₅⁺ dans le système C₂H₄ et entre -1.5 et -2.6 eV dans le système C₂H₂) ne permettent pas d'expliquer la différence observée. Nous n'avons pas d'explications à proposer pour justifier cette différence.

Les sections efficaces de formation ont plutôt tendance à diminuer quand l'énergie de photon augmente pour une énergie de collision faible. Dans le cas de CH₄ et C₂H₄, on suppose que cette diminution est due à la décomposition des produits C₂H₅⁺ et C₃H₅⁺ par perte de H₂ comme on le verra dans la partie suivante. En revanche, dans le cas de C₂H₂ l'ion C₃H⁺ issu de la décomposition de C₃H₃⁺ par perte de H₂ n'est pas observée et l'augmentation de la section efficace du seul autre produit formé (C₂H₂⁺) n'est pas suffisante pour justifier la diminution de C₃H₃⁺.

A haute énergie de collision, toutes les sections efficaces sont faibles et les variations observées en fonction de l'énergie de photon ont peu de sens car les points sont très dispersés.

IV.2.3 Formation du complexe et perte de 2 H₂

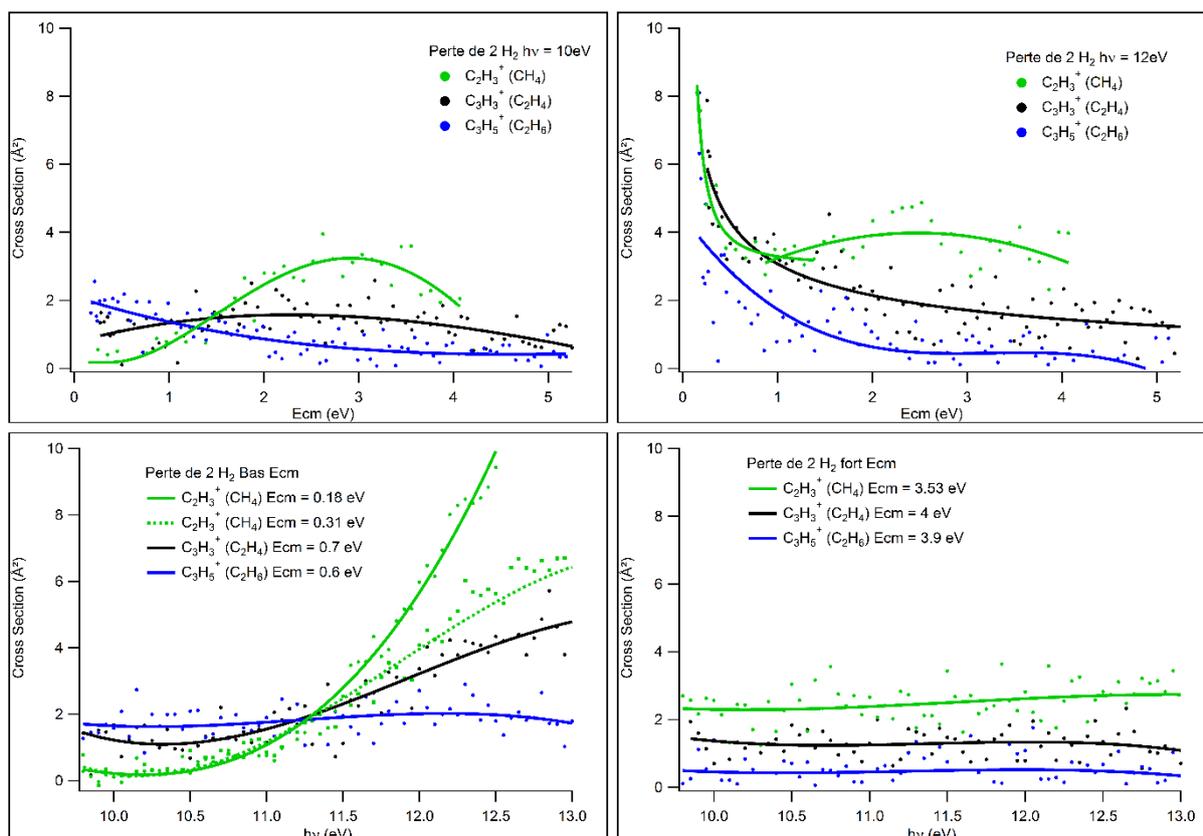


Figure IV-4: Sections efficaces de formation des produits issus de la décomposition d'un complexe par perte de 2 H₂ en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photon.

A basse énergie de photon, mise à part la section efficace de formation de C₂H₃⁺ (CH₄), qui augmente avec l'énergie de collision du fait de l'endothéricité de la réaction, aucun effet de seuil n'est observé pour les deux autres systèmes. A 12 eV d'énergie de photon, les sections efficaces diminuent d'abord avec l'énergie de collision. On rappelle que pour le système CH₄ l'évolution de la section efficace est due à la réactivité des deux populations d'ions CH₃⁺: une population vibrationnellement excitée responsable de la réactivité en-dessous de 1 eV d'énergie de collision et qui décroît avec celle-ci et une population à l'état fondamental responsable de la réactivité au-dessus de 1 eV d'énergie de collision qui explique la bosse observée avec un maximum à 2.5 eV environ.

La section efficace de formation de C₂H₃⁺ (CH₄) augmente rapidement avec l'énergie de photon à basse énergie de collision alors que celle de C₃H₃⁺ (C₂H₄) augmente plus lentement et celle de C₃H₅⁺ (C₂H₆) reste constante. Notons toutefois que l'énergie de collision a un effet sur l'évolution de la section efficace avec l'énergie de photon. Plus l'énergie de collision est grande, moins la section efficace augmente rapidement avec l'énergie de photon. Cet effet est visible sur les deux sections efficaces de formation de C₂H₃⁺ obtenues à 0.18 et 0.31 eV d'énergie de collision. L'augmentation plus lente de la section efficace de C₃H₃⁺ pourrait donc être expliquée par une énergie de collision plus importante (0.7 eV).

L'énergie de photon semble plus efficace que l'énergie de collision pour obtenir les produits issus de la dissociation d'un complexe suivie de la perte de 2 H₂.

IV.2.4 Transfert de charge

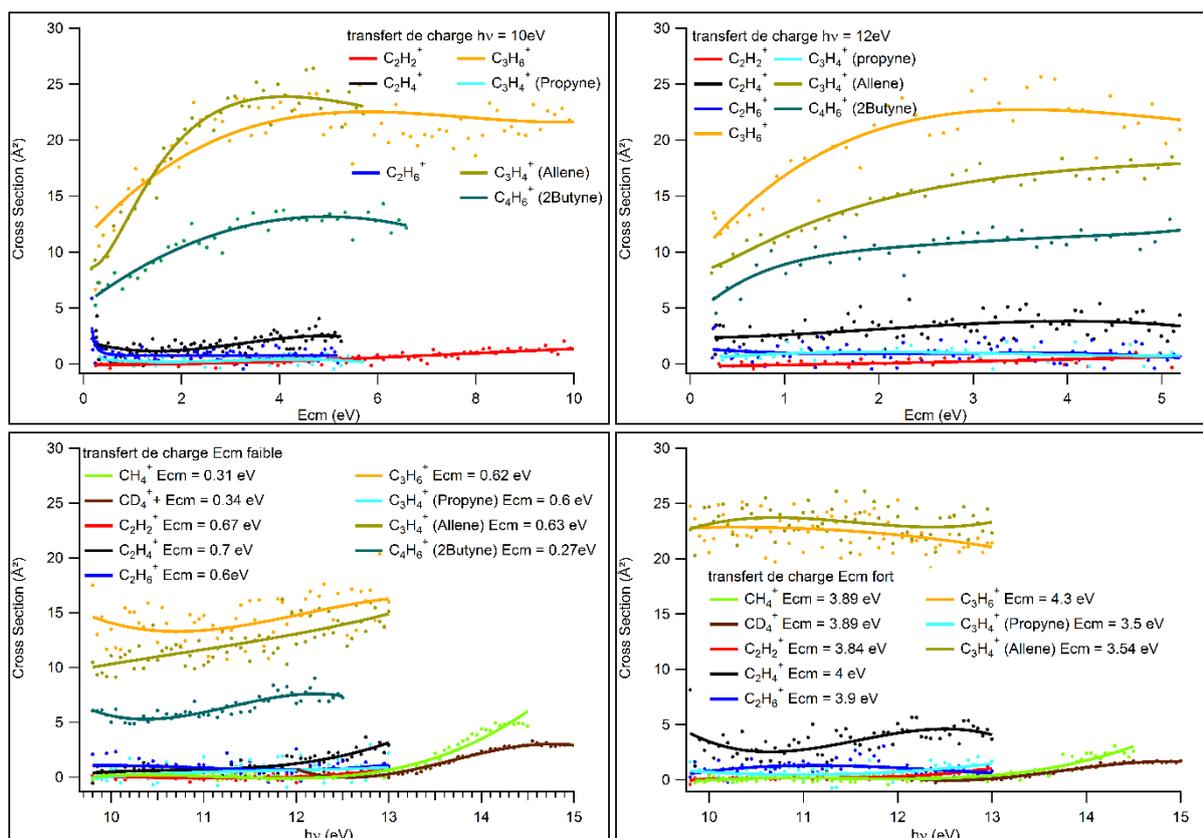


Figure IV-5: Sections efficaces de formation des produits issus du transfert de charge en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie de photon. Comme le produit $C_xH_y^+$ est identique à la cible C_xH_y on ne reporte pas la cible sauf pour distinguer les éventuels isomères de la cible.

Les transferts de charge les plus importants ont lieu dans les systèmes C_3H_6 , allène et 2-butynes pour lesquels l'enthalpie de formation du transfert de charge est quasiment nulle (0.005 eV, -0.057 eV et -0.17 eV respectivement). Pour les autres systèmes, la formation du produit issu du transfert de charge est endothermique par plus de 0.5 eV. La réaction de transfert de charge direct n'est efficace que si l'on a un bon recouvrement des fonctions vibrationnelles (facteurs Franck-Condon), ce qui peut être le cas si la réaction est quasiment athermique comme dans les systèmes propène, allène et 2-butynes.

Le système propène est particulier, il pourrait être presque athermique pour former $H_2C=C=CH_2^+$ (allène) mais cela suppose une transition avec de très mauvais facteurs Franck-Condon.

Les sections efficaces augmentent avec l'énergie de collision avant de rester stable au-dessus d'environ 3 eV pour les trois produits les plus intenses. En revanche, l'énergie de collision ne semble pas favoriser l'apparition du transfert de charge dans les systèmes où il est endothermique.

L'énergie interne est également favorable pour la réalisation du transfert de charge et, contrairement à l'énergie de collision, semble être capable de le faire apparaître pour les systèmes méthane et éthylène.

IV.3 Bibliographie de la partie Discussion

1. Field, F.H., Franklin, J.L., and Lampe, F.W., *GAS PHASE IONIC REACTIONS. METHANE AND ETHYLENE*. Journal of the American Chemical Society, 1956. **78**(21): p. 5697-5698.
2. Schissler, D.O. and Stevenson, D.P., *Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. II*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **24**(4): p. 926-926.
3. Field, F.H., Franklin, J.L., and Lampe, F.W., *Reactions of Gaseous Ions. I. Methane and Ethylene*. Journal of the American Chemical Society, 1957. **79**(10): p. 2419-2429.
4. Abramson, F.P. and Futrell, J.H., *Ion-Molecule Reactions of Methane*. Journal of chemical physics, 1966. **45**(6): p. 1925-1931.
5. Anders, L.R., *Study of the energetics of ion-molecule reactions by pulsed ion cyclotron double resonance*. Journal of physical chemistry, 1969. **73**: p. 469-470.
6. Clow, R.P. and Futrell, J.H., *Ion-cyclotron resonance study of the kinetic energy dependance of ion-molecule reactions rates*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1970. **4**: p. 165-179.
7. Harrison, A.G., et al., *Kinetic energy effects on product yields from ion-molecule reactions*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1972. **9**(3): p. 287-294.
8. Mark, S., *Experimentelle Untersuchungen zur Reaktionsdynamik einfacher Kohlenwasserstoffsysteme*. 1996, Technischen Universität Chemnitz-Zwickau. Available from: <http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/4043/top.html>.
9. Durden, D.A., Kebarle, P., and Good, A., *Thermal Ion-Molecule Reaction Rate Constants at Pressures up to 10 torr with a Pulsed Mass Spectrometer. Reactions in Methane, Krypton, and Oxygen*. The Journal of Chemical Physics, 1969. **50**(2): p. 805-813.
10. Ryan, K.R. and Harland, P.W., *Ionic collision processes in mixtures of methane with carbon dioxide and nitrous oxide*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1974. **15**(2): p. 197-213.
11. Zabka, J., et al., *Dynamics of the hydride ion transfer reaction between CD_3^+ and CH_4 : a crossed beam scattering study*. J. Phys. Chem, 1995. **99**: p. 15595-15601.
12. Z. Herman, et al., *Direct mechanism of reaction $CH_3^+ + CH_4 = C_2H_5^+ + H_2$* . J. Chem. Phys., 1969. **51**: p. 454-455.
13. J. Weiner, et al., *Mechanism for scrambling and dissociation of short-lived intermediate in a crossed-beam reaction of methyl cation and methane*. JACS, 1973. **95**(13): p. 4115-4120.
14. José Walkimar de M. Carneiro, et al., *Protonated ethane. A theoretical investigation of $C_2H_7^+$ structures and energies*. J. Am. Chem. Soc, 1994. **116**: p. 1483-1493.
15. East, A.L.L., et al., *The three isomers of protonated ethane $C_2H_7^+$* . J. Phys. Chem. A, 1998(102): p. 10903-10911.
16. Yu, W., Satoshi, M., and Koichi, O., *Global reaction route mapping on potential energy surfaces of $C_2H_7^+$ and $C_3H_9^+$* . Chemical Physics Letter, 2007. **447**: p. 6.
17. Huntress, W.T., *Hydrogen Atom Scrambling in Ion-Molecule Reactions of Methane and Ethylene*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(10): p. 5111-5120.
18. Henis, J.M.S. and Tripodi, M.K., *Relationship between isotopic scrambling and mechanism in labeled ion molecule reactions: the reaction of CH_3^+ with CH_4* . Journal of chemical physics, 1974. **61**(11): p. 4863-4867.
19. Karpas, Z., *On the mechanism of methyl ion condensation reactions with methane, ammonia and hydrogen sulfide*. Chemical Physics Letter, 1979. **67**(2,3): p. 446-449.
20. Lee, H.S., Bierbaum, V.M., and DePuy, C.H., *Hydrogen/deuterium exchange in the reaction of methyl cation with methane*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1997. **167/168**: p. 587-594.

21. Fisher, J.J., Koyanagi, G.K., and McMahon, T.B., *The C₂H₇⁺ potential energy surface: a Fourier transform ion cyclotron resonance investigation of the reaction of methyl cation with methane*. International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **195/196**: p. 491-505.
22. Lifshitz, C. and Weiner, J., *A tandem mass spectrometry study of isotopic scrambling in ion-molecule reactions*. Advances in mass spectroscopy, 1979: p. 172-177.
23. Delsaut, M., *Methyl cation in astrochemistry: ab initio study of its formation* PhD thesis Université Libre de Bruxelles, 2014.
24. Kim, J.K., Anicich, V.G., and Huntress, W.T., *Product distribution and rate constants for the reactions of CH₃⁺, CH₄⁺, C₂H_x⁺ ions with CH₄ and C₂H_x*. J. Phys. Chem A, 1977. **81**(19): p. 1798-1805.
25. Berg, C., et al., *USE OF ISOTOPIC LABELING IN ESTABLISHING REACTION-MECHANISMS - CD₃⁺+C₂H₆*. Chemical Physics Letters, 1993. **216**(3-6): p. 465-470.
26. Mark, S., et al., *Guided ion beam studies of scattering dynamics and energy disposal: the CD₃⁺ + C₂H₆ and the CD₃⁺ + C₃H₈ case*. J. Phys. Chem, 1995. **99**: p. 15587-15594.
27. Farnik, M., et al., *BEAM SCATTERING INVESTIGATION OF HYDRIDE-ION TRANSFER PROCESSES - REACTION CH₃⁺ AND CD₃⁺ WITH C₂H₆*. Chemical Physics Letters, 1993. **216**(3-6): p. 458-464.
28. Fiaux, A., Smith, D.L., and Futrell, J.H., *Ion-molecule reaction of CH₃⁺, C₂H₅⁺, C₃H₅⁺ and C₃H₇⁺ with unsaturated C₂, C₃ and C₄ hydrocarbons*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1977. **25**(3): p. 281-294.
29. Smith, G.P.K., et al., *Crossed beam isotope labeled studies of short-lived reaction intermediates CH₃⁺ + C₂H₄*. J. Am. Chem. Soc, 1975. **97**(13): p. 3593-3600.
30. Sonnenfroh, D.M. and Farrar, J.M., *Collision complexes in the reactions of CH₃⁺ with C₂H₄ and C₂H₂*. Journal of chemical physics, 1986. **85**: p. 7167-7177.
31. Fischer, I., et al., *Photoionization and dissociative photoionization of the allyl radical, C₃H₅*. International Journal of Mass Spectrometry, 2007. **261**(2): p. 227-233.
32. Myher, J.J. and Harrison, A.G., *ION-MOLECULE REACTIONS IN ACETYLENE AND ACETYLENE-METHANE MIXTURES*. Canadian Journal of Chemistry, 1968. **46**(10): p. 1755-&.
33. Smith, D. and Adams, N.G., *Binary and ternary reactions of CH₃⁺ ions with several molecules at thermal energies*. Chemical Physics Letters, 1978. **54**(3): p. 535-540.
34. Mitchell, A., et al., *THE FORMATION OF C₃H₃⁺ FROM THE REACTION OF CH₃⁺ WITH ACETYLENE*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1984(22): p. 1529-1530.
35. Sharma, R.B., Semo, N.M., and Koski, W.S., *DYNAMICS OF THE REACTIONS OF CH₃⁺, CH₂⁺, AND CH⁺ WITH ACETYLENE*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(15): p. 4127-4131.
36. Lopez, R., Sordo, J.A., and Sordo, T.L., *Ab Initio study of the formation of C₃H₃⁺ from the reaction of CH₃⁺ with acetylene*. Journal of computational chemistry, 1996. **17**(7): p. 905-909.
37. Cernuto, A., et al., *Effects of collision energy and vibrational excitation of CH₃⁺ cations on its reactivity with hydrocarbons: But-2-yne CH₃CCCH₃ as reagent partner*. The Journal of Chemical Physics, 2017. **147**(15): p. 154302.

V Conclusions

Au cours de cette thèse, nous sommes parvenus à mesurer les sections efficaces de formation des produits formés lors de la réaction de CH_3^+ avec un grand nombre d'hydrocarbures saturés et insaturés. Nous avons atteint notre objectif qui consistait à étudier l'influence des deux types d'énergie, collision et interne, sur la réactivité de CH_3^+ . Nous ne cherchions pas à effectuer une analyse en détail de chaque système mais plutôt à dégager des tendances dans le but d'identifier les systèmes pour lesquels l'énergie interne, dont l'influence sur la réactivité n'a pas été étudiée auparavant, a le plus d'effet.

A cette fin, nous avons utilisé le dispositif CERISES dans une configuration qui permet d'étudier la réactivité d'ions formés par la photoionisation de radicaux issus de la pyrolyse d'un précurseur, le nitrométhane par exemple pour l'obtention de radicaux CH_3 . Nous avons fait varier l'excitation des ions CH_3^+ en changeant l'énergie de photon et mesuré la distribution d'excitation de ces ions sur le montage SAPHIRS de la ligne DESIRS. Sur ce même montage, nous avons également produits les radicaux CH_3 dans un réacteur chimique adapté au rayonnement synchrotron par J.-C. Loison [1-3]. On a pu observer le premier état électronique excité de CH_3^+ dans la photoionisation de CH_3 produit avec les deux sources de radicaux : pyrolyse et réacteur chimique. Cette dernière source est très versatile et permet de produire un nombre important de radicaux différents, ce qui nous a permis d'étudier la photoionisation des radicaux CH et C_2H [4, 5].

Le développement au cours de la thèse d'un détecteur de photoélectron adapté à cette source préexistante de radicaux a permis de débiter l'étude de la réactivité des ions en coïncidence avec des électrons de seuil (TPEPICO) dans cette configuration. Les premiers résultats obtenus sur les spectres d'ions CH_3^+ ainsi que l'étude de la réaction $\text{N}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Ar}^+$ sont encourageants et permettent d'envisager l'étude prochaine des systèmes $\text{CH}_3^+ + \text{C}_x\text{H}_y$ complètement sélectionnés en énergie interne. Toutefois, une amélioration de la résolution sur les électrons de seuil sera nécessaire pour certains ions réactifs.

Une des observations les plus importantes effectuées au cours de cette thèse concerne la production des ions CH_3^+ par impact électronique sur CH_4 et CH_3Cl . Le précurseur CH_4 produit des ions CH_3^+ principalement à l'état fondamental tandis que CH_3Cl conduit à une proportion plus importante d'états excités. Cette distribution de population observée avec le précurseur CH_3Cl est similaire à ce qui est observé pour la photoionisation des radicaux CH_3 à 12 eV d'énergie de photon. Cette observation nous a permis de gagner un temps précieux lors des expériences à SOLEIL, limitées à quelques semaines par an, en permettant des études préalables au laboratoire des systèmes d'intérêt. Toutes ces informations sont très importantes pour ceux qui cherchent à connaître la quantité d'excitation des ions CH_3^+ qu'ils forment par diverses méthodes.

Lors de la discussion, nous sommes revenus sur des réactions se produisant dans plusieurs des systèmes étudiés, comme la réaction de transfert d'hydrure qui est le processus majoritaire dans les systèmes alcanes (à l'exception du méthane). Nous avons observé que sur certains systèmes comme le méthane, l'acétylène, l'allène et le propyne, l'apport d'énergie interne a une influence non négligeable sur les sections efficaces de formation des ions et a parfois des effets différents de l'énergie de collision. Nous espérons que nos résultats seront utiles aux modélisateurs d'atmosphère de Titan, comme par exemple l'efficacité différente de la réaction de transfert de charge entre les deux isomères de C_3H_4 , allène et propyne. On a aussi discuté de la formation relative des deux isomères de C_3H_3^+ : le propargyle ($n\text{-C}_3\text{H}_3^+$) et le cyclopropenyle ($c\text{-C}_3\text{H}_3^+$) qui est d'intérêt astrophysique et en particulier pour l'ionosphère de Titan [6].

Pendant la thèse, nous avons également modifié CERISES pour produire, pour la première fois sur ce dispositif, des anions par attachement dissociatif et étudier leur réactivité en fonction de l'énergie de collision. On a pu montrer que la réaction de $C_3N^- + C_2H_2$ produisait des ions C_2H^- , CN^- et C_5N^- en faibles quantités et seulement au-dessus de seuils en énergie de collision qui excluent leur formation dans des atmosphères très froides comme celle de Titan, sauf s'il existe des processus formant les anions C_3N^- avec de l'énergie [7].

Comme nous avons pu le voir pour les systèmes $CH_3^+ + 2$ -butyne [8] et $C_3N^- + C_2H_2$ [7] par nos calculs, et pour le système $CH_3^+ +$ méthane par la littérature, le calcul des surfaces d'énergie potentielle permet une bien meilleure interprétation des résultats expérimentaux grâce à la détermination des géométries et des énergies des états de transition menant à la formation des produits. Nous espérons que les résultats expérimentaux obtenus vont susciter un intérêt pour le calcul des surfaces des autres systèmes étudiés. La surface d'énergie potentielle est donc un outil précieux pour la compréhension de la réactivité d'un système, mais elle n'est pas suffisante pour une interprétation complète et détaillée. Idéalement, il faudrait réaliser des calculs de dynamique réactionnelle sur chaque système. Cependant, ces calculs sont très difficiles, notamment dans les cas où une grande quantité d'énergie est disponible dans le système (énergie de collision, énergie interne, exothermicité de la formation de certains produits...). Dans un premier temps, des calculs statistiques de type RRKM permettraient d'obtenir une première idée des produits formés en fonction de l'énergie apportée au système (énergie de collision ou interne). Les résultats provenant de ces calculs constitueraient un premier point de comparaison avec les résultats expérimentaux. Un exemple de l'importance de ces calculs concerne la dissociation de l'ion $C_3H_5^+$ en $C_3H_3^+ + H_2$ pour les systèmes C_2H_4 , C_2H_2 et 2-butyne, pour laquelle c'est la forme de l'état de transition qui pourrait être un paramètre des plus importants [9].

V.1 Bibliographie de la conclusion

1. Garcia, G.A., et al., *Threshold photoelectron spectroscopy of the imidogen radical*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2015. **203**: p. 25-30.
2. Garcia, G.A., et al., *Synchrotron-based double imaging photoelectron/photoion coincidence spectroscopy of radicals produced in a flow tube: OH and OD*. Journal of Chemical Physics, 2015. **142**(16): p. 8.
3. Holzmeier, F., et al., *Assignment of high-lying bending mode levels in the threshold photoelectron spectrum of NH₂: a comparison between pyrolysis and fluorine-atom abstraction radical sources*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(29): p. 19507-19514.
4. Gans, B., et al., *Synchrotron-based valence shell photoionization of CH radical*. The Journal of Chemical Physics, 2016. **144**(20): p. 204307.
5. Gans, B., et al., *Communication: On the first ionization threshold of the C₂H radical*. Journal of Chemical Physics, 2017. **146**(1): p. 6.
6. Ali, A., et al., *Cyclopropenyl cation, the simplest Huckel's aromatic molecule, and its cyclic methyl derivatives in Titan's upper atmosphere*. Planetary and Space Science, 2013. **87**: p. 96-105.
7. Lindén, F., et al., *Is the Reaction of C₃N⁻ with C₂H₂ a Possible Process for Chain Elongation in Titan's Ionosphere?* The Journal of Physical Chemistry A, 2016.
8. Cernuto, A., et al., *Effects of collision energy and vibrational excitation of CH₃⁺ cations on its reactivity with hydrocarbons: But-2-yne CH₃CCCH₃ as reagent partner*. The Journal of Chemical Physics, 2017. **147**(15): p. 154302.
9. Fischer, I., et al., *Photoionization and dissociative photoionization of the allyl radical, C₃H₅*. International Journal of Mass Spectrometry, 2007. **261**(2): p. 227-233.

Annexe 1 : Enthalpies de formation des ions et des neutres

Les enthalpies de formation des molécules neutres et des ions étudiés dans la thèse sont présentées dans le tableau suivant. Ces valeurs sont extraites de la base de données du NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry>) et de la base de données de Lias et al [1]

Produit	Enthalpie de formation (ev)
H	2,263
H ⁺	15,863
D	2,302
CH ₂	4,006
CH ₂ ⁺	14,402
CH ₃	1,520
CH ₃ ⁺	11,345
CH ₄	-0,777
CH ₄ ⁺	11,750
CH ₅ ⁺	9,396
H ₂ O	-2,506
H ₃ O ⁺	6,195
C ₂ H ⁺	17,454
C ₂ H ₂	2,370
C ₂ H ₂ ⁺	13,790
C ₂ H ₃	3,110
C ₂ H ₃ ⁺	11,602
C ₂ H ₄	0,544
C ₂ H ₄ ⁺	11,067
C ₂ H ₅	1,255
C ₂ H ₅ ⁺	9,365
C ₂ H ₆	-0,878
C ₂ H ₆ ⁺	10,673
C ₂ H ₇ ⁺	8,795
C ₃ H ⁺	16,510
C ₃ H ₃ propargyl	3,520

n_C ₃ H ₃ ⁺ (CH ₂ C≡CH)	12,240
c_C ₃ H ₃ ⁺	11,161
C ₃ H ₄ allène	1,994
C ₃ H ₄ ⁺ allène	11,686
C ₃ H ₄ propyne	1,922
C ₃ H ₄ ⁺ propyne	12,282
n_C ₃ H ₄ ⁺ (CH ₂ =C=CH ₂) ⁺	11,690
a_C ₃ H ₄ ⁺ (CH ₃ C≡CH) ⁺	12,313
c_C ₃ H ₄ ⁺	12,562
C ₃ H ₅ allyl radical	1,775
n_C ₃ H ₅ ⁺ (CH ₂ CH=CH ₂) ⁺	9,811
a_C ₃ H ₅ ⁺ (CH ₃ C=CH ₂) ⁺	10,060
c_C ₃ H ₅ ⁺	11,098
C ₃ H ₆	0,212
n_C ₃ H ₆ ⁺	9,956
c_C ₃ H ₆ ⁺	10,424
n_C ₃ H ₇ ⁺	9,137
iso_C ₃ H ₇ ⁺	8,303
cC ₃ H ₇ ⁺	8,613
C ₃ H ₈	-1,081
C ₃ H ₈ ⁺	9,859
C ₃ H ₉ ⁺	8,430
C ₄ H ₂ ⁺	14,763
C ₄ H ₃ ⁺	12,635
n_C ₄ H ₄ ⁺ (CH ₂ =CHC≡CH)	12,760
a_C ₄ H ₄ ⁺ (CH ₂ =C=C=CH ₂)	12,791
c_C ₄ H ₄ ⁺	12,552
n_C ₄ H ₅ ⁺ (CH ₂ =CCH=CH ₂)	10,683
a_C ₄ H ₅ ⁺ (CH≡CCHCH ₃)	11,150
b_C ₄ H ₅ ⁺ (CH ₃ C≡CCH ₂)	10,964
c_C ₄ H ₅ ⁺	10,299

C ₄ H ₆ 2-butyne	1,505
C ₄ H ₆ ⁺ 2-butyne	11,085
C ₄ H ₇ ⁺ 2-butène (Z)	8,907
C ₄ H ₇ ⁺ 2-butène (E)	8,865
nC ₄ H ₇ ⁺ (H ₃ C-CH-CH=CH ₂) ⁺	8,758
aC ₄ H ₇ ⁺ (H ₂ C-C(CH ₃)=CH ₂) ⁺	9,152
cC ₄ H ₇ ⁺	9,452
bC ₄ H ₇ ⁺	9,255
dC ₄ H ₇ ⁺	10,030
eC ₄ H ₇ ⁺	9,753
C ₄ H ₈ 2-butène (Z)	-0,080
C ₄ H ₈ ⁺ 2-butène (Z)	9,210
C ₄ H ₈ 2-butène (E)	-0,112
C ₄ H ₈ ⁺ 2-butène (E)	8,988
C ₄ H ₈ isobutène	-0,186
C ₄ H ₈ ⁺ isobutène	9,035
nC ₄ H ₉ 2-butyl radical	0,715
nC ₄ H ₉ ⁺	7,965
C ₄ H ₉ isobutyl	0,725
C ₄ H ₉ ⁺ isobutyl	8,655
C ₄ H ₁₀	-1,308
C ₄ H ₁₀ ⁺	9,222
C ₄ H ₁₁ ⁺	7,300
C ₅ H ₅ ⁺	11,778
C ₅ H ₆ 1,3-cyclopentadiène	1,441
C ₅ H ₆ Pent-3-en-1-yne	2,685
cC ₅ H ₇ ⁺	9,215
isoC ₅ H ₇ ⁺	10,255
C ₅ H ₈ penta-1,2-diène	1,510
C ₅ H ₉ ⁺ (CH ₂ =CHCHCH ₂ CH ₃) ⁺	8,395
C ₅ H ₉ ⁺ ((CH ₃) ₂ CCH=CH ₂) ⁺	7,949

$C_5H_9^+$ ($CH_3CHCH=CHCH_3$) ⁺	7,908
C_5H_{10} cyclopentane	-0,801
$C_5H_{11}^+$ 1pentyl	8,416
$C_5H_{11}^+$ ($CH_3CH_2CH_2CHCH_3$) ⁺	7,587
$C_5H_{11}^+$ ($(CH_3)_2CCH_2CH_3$) ⁺	6,851

1. Lias, S.G., et al., *GAS-PHASE ION AND NEUTRAL THERMOCHEMISTRY*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**: p. 1-861.

Titre : Réactions ion-molécule en phase gaz pour la chimie des ionosphères planétaires et des plasmas

Mots clés : Réactions ion-molécule, Spectrométrie de masse, Ionosphères

Résumé : La thèse porte sur des études expérimentales de réactions d'ions positifs et négatifs pour lesquelles on cherche à caractériser l'effet des différentes formes d'énergie : excitation des ions parents et/ou énergie de collision sur la réactivité. Deux buts sont poursuivis. Le premier, fondamental, est de comprendre la dynamique réactionnelle des systèmes étudiés. Le deuxième est plus appliqué. Il s'agit de fournir des données pour la modélisation de la chimie des milieux complexes (ionosphères, plasmas...).

Les systèmes étudiés concernent la réactivité de cations excités CH_3^+ avec des hydrocarbures saturés et insaturés (alc-ane, -ènes et -ynes en C1 à C4) pour sonder la réactivité sur des molécules de fonctionnalité et de tailles variées ainsi que la réactivité de l'anion C_3N^- avec l'acétylène C_2H_2 . Ces systèmes sont d'intérêt pour l'étude de l'ionosphère de Titan.

Nous avons étudié la réactivité de ces systèmes sur le dispositif CERISES en fonction de l'énergie de collision et de l'énergie interne des ions parents. Les anions C_3N^- sont produits par attachement dissociatif d'électrons sur le précurseur BrC_3N . Les cations CH_3^+ peuvent être formés par deux méthodes. Au laboratoire, l'impact électronique conduit, sur le méthane CH_4 , à la formation de CH_3^+ peu excité, et sur le chlorométhane CH_3Cl , à la formation de CH_3^+ plus excité. Cette observation a permis de préparer les expériences au synchrotron SOLEIL où on utilise la photoionisation des radicaux CH_3 produits par la pyrolyse du nitrométhane CH_3NO_2 pour former les ions CH_3^+ et contrôler leur excitation.

La variation de l'énergie de photon entre 9.8 et 15 eV a permis de faire varier la distribution d'énergie vibrationnelle ou électronique des ions CH_3^+ . Le développement d'un détecteur de photoélectrons adapté à la source de radicaux a permis la réalisation d'expériences TPEPICO (Threshold PhotoElectron PhotoIon Coincidence) où les ions sont extraits de la source en coïncidence avec des électrons de seuil permettant ainsi un contrôle complet de leur énergie.

Nous avons observé que l'énergie interne de CH_3^+ peut jouer un rôle important sur sa réactivité en ouvrant certaines voies de réaction comme la dissociation séquentielle de certains produits (réactions avec le méthane, le propène...) ou bien la voie de transfert de charge endothermique (réactions avec le méthane, l'éthène) que l'énergie de collision ne favorise pas efficacement. L'observation de l'évolution de la section efficace de formation des produits en fonction des deux types d'énergie nous a également permis de discuter les mécanismes de formation de certains produits, comme ceux passant par la décomposition d'un complexe ou par des transferts plus directs.

On a pu montrer que la réaction de $\text{C}_3\text{N}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ produisait des ions C_2H^- , CN^- et C_3N^- en faibles quantités et seulement au-dessus de seuils en énergie de collision qui excluent leur formation dans des atmosphères très froides comme celle de Titan, sauf s'il existe des processus formant les anions C_3N^- avec de l'énergie.

Title : Gaz-phase ion-molecule reactions for the study of planetary ionospheres and plasmas

Keywords : Ion-molecule reactions, Mass Spectrometry, Ionospheres

Abstract : This PhD project is focused on the experimental study of reactions of positive and negative ions for which we want to characterize the effect of different energies: internal energy of parents ions and/or collisional energy on the reactivity. There are two main goals. The first is to understand the reaction dynamics of the studied systems. The second one is to obtain data for modelisation of the chemistry in complex areas (ionosphere, plasmas...).

Studied systems will concern the reactivity of excited cations CH_3^+ with saturated and unsaturated hydrocarbons (alkane, alcene and alkyne from C1 to C4) as well as the reactivity of the C_3N^- anion with acetylene C_2H_2 . Targets are chosen for their different chemical functions and interesting size for theoretical studies of Titan.

We have studied the reactivity of these systems on the CERISES setup as a function of internal and collisional energies of the parent ions. C_3N^- anions are produced by dissociative electron attachment on BrC_3N . CH_3^+ cations can be produced by two different methods. At the LCP, electronic impact on methane CH_4 produce CH_3^+ cations with low internal energy whereas electronic impact on chloromethane CH_3Cl produce CH_3^+ cations with more internal energy. This observation allowed us to prepare for the experiments at the SOLEIL synchrotron where CH_3^+ cations are produced with controlled internal energy by photoionisation of CH_3 radicals produced *in-situ* by pyrolysis of nitromethane CH_3NO_2 .

Tuning of the photon energy between 9.8 and 15 eV allowed us to change the vibrational or electronic energy distribution of the CH_3^+ cations. The development of a photoelectron detector fitted to the radical source enabled TPEPICO experiments (Threshold PhotoElectron PhotoIon Coincidence) where ions are extracted from the source in coincidence with threshold electrons which allow a total control of their energy. We saw that the internal energy of CH_3^+ can have an important role on its reactivity by opening paths of reaction like sequential dissociation of products (seen in reactions with methane, propene...) or endothermic charge transfer (with methane and ethene) which is not efficiently enhanced by collisional energy. From the evolution of the absolute reaction cross section with the two different energies we discussed the mechanisms of formation of the observed products (decomposition of a complex or direct transfer).

The reaction $\text{C}_3\text{N}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ produce C_2H^- , CN^- and C_5N^- anions in small quantities and only above collisional energy threshold which exclude their formation in cold atmosphere like Titan's one unless there is processes leading to the production of C_3N^- with energy.