



Fragmentation des hydrocarbures $\text{CH}_y(+)$ ($y=2-4$) par collision. AGAT@ANDROMEDE.

Tijani Id Barkach

► To cite this version:

Tijani Id Barkach. Fragmentation des hydrocarbures $\text{CH}_y(+)$ ($y=2-4$) par collision. AGAT@ANDROMEDE.. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Paris-Saclay, 2019. Français. NNT : 2019SACLS263 . tel-02408706

HAL Id: tel-02408706

<https://theses.hal.science/tel-02408706>

Submitted on 13 Dec 2019

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.



Fragmentation des hydrocarbures $\text{CH}_y^{(+)}$ ($y=2-4$) par collision. AGAT@ANDROMEDE.

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à l'université Paris-Sud

École doctorale n°576 **particules hadrons énergie et noyau :
instrumentation, image, cosmos et simulation (PHENICS)**
Spécialité de doctorat : astrophysique nucléaire et nucléosynthèse

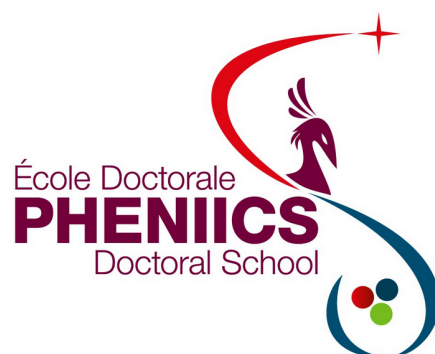
Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 18/09/2019, par

Tijani Id barkach

Composition du Jury :

Elias Khan
Professeur, Université Paris Sud
Marie-Anne Hervé du Penhoat
Maître de conférences, IMPMC
Xavier Urbain
Professeur, UCLouvain
Marin Chabot
Directeur de recherche, IPN

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse



Thèse réalisée à IPN Orsay
Pôle, Université
15 rue Georges Clemenceau
91406 Orsay

Tél : +33 6 98 18 01 27

Web : <http://ipnwww.in2p3.fr/>

Sous la direction de Marin Chabot chabot@ipno.in2p3.fr

Financement école doctorale PHENIICS

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Marin Chabot qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigué. C'est à ses côtés que j'ai acquis plusieurs compétences expérimentales et c'est grâce à lui que j'ai pu concilier avec bonheur recherche théorique et appliquée pendant cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Xavier Urbain, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, ainsi qu'à Madame Marie-Anne Hervé du Penhoat, Maître de conférence à l'IMPMC, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. J'exprime ma gratitude à Monsieur Elias Khan, Professeur à l'Université Paris Sud, qui a bien voulu être examinateur et président de jury lors de ma soutenance de thèse.

Je remercie chaleureusement Karine Béroff pour ses précieux conseils et encouragements. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai travaillé et collaboré. Notamment Jean Lesrel, Serge Della Negra, Kane Nguyen-Kim, Jean-Jacques Dormard et Jean Louis Coacolo pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant cette thèse. Un grand merci aux équipes NIM-PACS pour m'avoir accueilli et épaulé durant ces trois années. Merci à ceux que j'ai cotoyé tous les jours : Mathew, Henri, Marc, Henrique, Sarah, Claude et tous les membres de la division accélérateur.

Enfin, je souhaite remercier les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Introduction	1
 Partie expérimentale	 5
1 Dispositif expérimental et réduction des données	9
1.1 Production et accélération des ions CH_y^+ par ANDROMEDE	9
1.1.1 Principe de l'accélérateur ANDROMEDE	9
1.1.2 Production des ions CH_y^+	11
1.1.3 Analyse et conduite du faisceau	13
1.2 Le multi-détecteur AGAT	16
1.2.1 Vue générale et principe	16
1.2.2 Jet effusif	18
1.2.3 Détection de l'ion de recul	21
1.2.4 Déflecteur électrostatique	22
1.2.5 Les détecteurs Silicium	23
1.2.5.1 Principe de fonctionnement des détecteurs Silicium	23
1.2.5.2 Détecteurs silicium planaires	25
1.2.5.3 La caméra CCD	27
1.2.5.4 Correction de l'efficacité géométrique de la caméra	31
1.2.5.5 Configuration géométrique du détecteur AGAT . .	33
1.3 Mise en œuvre de la détection.	36
1.3.1 Électronique	36
1.3.2 Fonctionnement du système d'acquisition	38

1.4	Réductions des données	40
1.4.1	Traitement du signal des détecteurs silicium.	41
1.4.1.1	Traitement des détecteurs silicium planaires	41
1.4.1.2	Traitement du détecteur de H^+	43
1.4.1.3	Construction des voies de fragmentation pour la configuration sans caméra	46
1.4.2	Traitement des données issues de la caméra	47
1.4.2.1	Soustraction du bruit de fond	47
1.4.2.2	Localisation et identification des fragments	48
1.4.2.3	Construction des voies de fragmentation neutre . .	49
1.4.2.4	Construction des voies de fragmentation pour la configuration avec caméra	51
1.4.2.5	Efficacité géométrique de la caméra et correction .	51
1.4.2.6	Vérification des corrections	57
1.4.2.7	Estimation des erreurs	58
1.4.3	Mesure des sections efficaces.	59
1.4.3.1	Procédure de normalisation et soustraction du fond	59
1.4.3.2	Sections efficaces absolues	60
1.4.4	Mesure des rapports de branchement	60
1.4.5	Mesure des énergies cinétiques transverses des fragments neutres.	61
2	Résultats expérimentaux	63
2.1	Sections efficaces absolues	63
2.2	Rapports de branchement	64
2.2.1	Capture électronique	64
2.2.1.1	Rapports de branchement	64
2.2.1.2	Énergie cinétique libérée (KER)	67
2.2.2	Excitation dissociative	68
2.2.2.1	Rapports de branchement	68
2.2.2.2	Énergie cinétique libérée (KER)	68
2.2.3	Simple ionisation	71
2.2.4	Double ionisation	73
	Breakdown curves pour les $CH_y^{(+)}$	75
3	Données de structure des $CH_y^{(+)}$	79
3.1	Cadre théorique et définitions	79
3.1.1	Méthode Hartree-Fock	80
3.1.2	Méthodes post Hartree-Fock	81
3.1.3	Théorie de la fonctionnelle de densité	82

3.1.4	Les bases en chimie quantique	85
3.1.5	Multiplicité de spin et énergie de point zéro d'une molécule .	87
3.1.5.1	Multiplicité de spin	87
3.1.5.2	Énergie de point zéro	87
3.2	Outil de calcul	88
3.3	Méthode de calcul pour la détermination des énergies des fragments dans leur état fondamental et énergies de dissociation.	89
3.3.1	Optimisation géométrique	89
3.3.2	Méthodologie	91
3.4	Méthode de calcul pour la détermination des fréquences de vibration	93
3.4.1	Modèle de l'oscillateur harmonique	93
3.4.2	Calcul des fréquences de vibration	95
3.5	Méthode de calcul des barrières énergétiques.	98
3.5.1	Définition	98
3.5.2	Calcul des barrières	99
3.6	Résultats	101
3.6.1	Énergies des espèces	101
3.6.2	Énergies de dissociation et potentiels d'ionisation	101
3.6.3	Fréquences de vibration	103
4	Construction des « breakdown curves » semi-empiriques pour les $CH_y^{(+)}$	105
4.1	Principes et définitions	105
4.1.1	Définition	105
4.1.2	Théorie MMMC	106
4.1.3	Dynamique moléculaire	106
4.1.3.1	Dynamique moléculaire classique	106
4.1.3.2	Dynamique moléculaire ab-initio [1, 2]	108
4.1.3.3	Méthodologie et résultat	109
4.2	Breakdown curves semi-empiriques	110
4.2.1	Fonction générique	110
4.2.2	Procédure de minimisation	111
4.3	Distribution d'énergie interne associée aux différents processus col- lisionnels	112
4.3.1	Processus de capture électronique	113
4.3.2	Processus d'excitation	114
4.4	Extension des fonctions génériques	117
4.4.1	Valeurs canoniques	117
4.4.2	Génération des erreurs	117
4.4.3	Utilisation des KERs expérimentaux	119
4.4.3.1	Distribution d'énergie restante	119

4.4.3.2	Partition entre la translation et les autres modes entropiques	120
4.4.3.3	Calcul des KERs moyens à partir des distributions d'énergie des fragments neutres	121
4.4.4	Utilisation des mesures de recombinaison dissociative	122
4.5	Présentation des Breakdown Curves espèces par espèces	122
4.5.1	CH_2	123
4.5.2	CH_3	125
4.5.3	CH_4	127
4.5.4	CH_2^+	129
4.5.5	CH_3^+	130
4.5.6	CH_4^+	131
5	Application des BDCs aux processus physiques et chimiques	133
5.1	Application des BDCs aux processus d'excitation par les électrons et les photons UV.	133
5.2	Application des BDCs aux réactions chimiques	133
5.2.1	Réactions chimiques à très basse température	134
5.2.1.1	Réaction entre deux molécules neutres	135
5.2.1.2	Réaction entre un ion et une molécule neutre	135
5.2.1.3	Le transfert de charge	138
5.2.1.4	Recombinaison anion cation	138
5.2.2	Évolution des rapports de branchement avec la température.	140
5.2.2.1	Distribution d'énergie interne des réactants.	141
5.2.2.2	Effet des énergies cinétiques des réactants sur la distribution d'énergie interne du complexe intermédiaire	144
5.2.2.3	Résultats	147
	Conclusion et perspectives	157
	Annexes	159
A	Annexe sur les résultats supplémentaires	177
A.1	Distribution en énergie de vibration	177
	Bibliographie	189

Table des figures	199
Liste des tableaux	205

Introduction

Le milieu interstellaire (MIS) est l'espace qui sépare les étoiles au sein des galaxies ; il représente environ 10 % de la masse totale des étoiles dans la galaxie. Un des défis majeurs dans le domaine de l'astrochimie est de comprendre les mécanismes de synthèse qui sont responsables des molécules de gaz que l'on observe dans le milieu interstellaire. Ces molécules ainsi que leur abondance sont principalement observées par deux moyens. Le premier est l'utilisation des télescopes basés sur terre qui observent les raies d'émission aux longueurs d'onde de l'ordre du millimètre liées aux transitions entre niveaux de rotation ainsi que les raies d'absorption dans l'infrarouge dues aux transitions entre niveaux de vibrations. Toutefois, à cause de l'absorption de ces raies par l'atmosphère terrestre la plupart des dernières découvertes ont été réalisées grâce à des télescopes montés sur des satellites notamment les satellites ISO (Infrared Space Observatory), Spitzer Space Telescope et Herschel [3]. Une des espèces que l'on retrouve en abondance et dans de nombreuses régions aux conditions physiques très diverses du milieu interstellaire sont les hydrocarbures. Les hydrocarbures ont été observés à la fois dans les régions denses de photodissociation [4, 5], dans les nuages diffus [6] mais aussi dans les nuages sombres [7] ou encore dans les enveloppes circumstellaires [8]. L'étude de ces hydrocarbures est donc fondamentale pour avancer dans la compréhension de la chimie du milieu interstellaire.

Le scénario classique de la synthèse des hydrocarbures en phase gazeuse en astrochimie commence par la réaction entre un C^+ et un atome d'hydrogène ou une molécule [9]. Par la suite, les molécules $CH_y^{(+)}$ formées peuvent réagir avec un autre carbone ou un ion, ce qui donne lieu à des espèces carbonées plus grosses. Ces hydrocarbures, créés dans le milieu interstellaire, peuvent aussi se fragmenter sous l'action de photons ultra-violets, de rayons cosmiques ou également par recombinaison dissociative avec des électrons de basse énergie, ce qui a pour conséquence de redistribuer les espèces. Puisque les molécules $CH_y^{(+)}$ sont les précurseurs de tous les autres hydrocarbures et que leur fragmentation joue un grand rôle dans la chimie du milieu interstellaire, il est nécessaire d'avoir une connaissance précise à la fois des taux de réaction et des rapports de branchement (RBs) de ces molécules [3]. Une connaissance plus approfondie de la fragmentation des hydro-

carbures permettra de comprendre leur présence et abondance respectives dans le milieu interstellaire.

Beaucoup d'études ont été réalisées dans ce contexte astrochimique sur les $CH_y^{(+)}$ [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Ces études ont aussi un intérêt en science de l'atmosphère des planètes où les $CH_y^{(+)}$ sont abondants [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30] mais aussi en science des plasmas [31, 32, 33, 34, 35] en physique moléculaire [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43] et bien sûr pour les énergies de combustion en sciences chimiques industrielles [44]. Malgré tous ces efforts les données expérimentales sur la fragmentation des hydrocarbures et notamment les rapports de branchement sont rares et incomplètes.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer un modèle capable de prédire les rapports de branchement quel que soit le processus physique ou chimique grâce aux Breakdown Curves (BDC) [45]. Les BDCs sont les rapports de branchement des différentes voies de dissociation/fragmentation d'un objet fini et isolé en fonction de son énergie interne. Il s'agit d'un concept microcanonique qui stipule que pour un système fini et isolé, la manière de dissiper son énergie interne dépend (en moyenne) uniquement de sa valeur. Avec ce concept, la manière dont les espèces ont été excitées est négligée et seule la distribution en énergie interne importe. Il suffit de connaître l'énergie interne déposée lors du processus physique ou chimique considéré pour prédire les rapports de branchement de dissociation de la molécule. Ce concept de BDCs peut être appliqué aux molécules $CH_y^{(+)}$ excitées par un électron, un photon ou un projectile lourd et rapide. Ce concept peut aussi être appliqué aux complexes intermédiaires formés lors d'une réaction chimique du type : $H_n^{(+)} + CH_y \rightarrow [CH_{y+n}^{(+)}]^* \rightarrow CH_{y+n-1}^{(+)} + H$. Ce concept s'est montré efficace, notamment dans l'article Chabot et al. [46] où il a été montré qu'il était possible de construire des BDCs que ce soit théoriques ou expérimentales pour les carbonés et les hydrocarbures pour prédire les RBs des réactions d'intérêt astrochimique. Il s'est aussi montré efficace pour les molécules $C_2N^{(+)}$ et $C_3N^{(+)}$ dans l'article [47]. Bien que la méthode ait ses propres limitations, cela permet d'aller plus loin que l'approximation du premier ordre qui consiste à affecter un RB égal à 1 pour la réaction la plus exothermique. Cette approximation est commune dans les bases d'astrochimie (par exemple KIDA [48], OSU [49] ou UDfA [50, 51]) contenant des milliers de réactions qui nécessiteraient de vraies valeurs de RBs. Avec des estimations plus réalistes, les améliorations pourraient être conséquentes. D'autant plus que la plupart du temps, il y a plus d'un produit et la voie principale n'est pas forcément la plus exothermique comme nous le verrons. Un autre objectif de ma thèse est donc aussi de compléter les RBs de certaines réactions chimiques contenant des hydrocarbures dans la base de données internationale KIDA.

Plusieurs approches ont été développées pour la construction de ces BDCs. La première approche est une étude statistique de la fragmentation qui utilise des

outils de calculs de chimie quantique ab-initio. Les travaux les plus aboutis pour calculer des BDCs de façon « ab initio » sont réalisés par une exploration de l'espace des phases avec un algorithme dit Microcanonical Metropolis Monte Carlo (MMMC). Cette approche est développée dans l'article de Sergio et al. [52]. L'approche qui sera développée dans cette thèse est l'approche semi-empirique pour la construction des BDCs. Ce modèle se sert des RBs expérimentaux obtenus par collision entre des hydrocarbures et atomes d'hélium ainsi que des données de structures des $CH_y^{(+)}$.

Cette thèse est composée de deux parties. Dans la première partie, sera développée la partie expérimentale de cette thèse. Cette partie se décompose en deux chapitres. Dans le chapitre 1, le dispositif expérimental AGAT qui nous a permis de réaliser cette étude sera présenté. Ce dispositif est installé auprès de l'accélérateur ANDROMEDE à Orsay et permet la collision entre des molécules $CH_y^{(+)}$ et atomes d'Hélium à des énergies de l'ordre du MeV en cinématique inverse. Ce dernier comme nous le verrons permet de détecter tous les fragments produits lors de la collision. Le choix de l'Hélium est motivé par le fait qu'il s'agit d'un partenaire simple (stable) composé d'uniquement deux électrons. Le détail de la réduction des données pour l'obtention des RBs des différentes voies de fragmentation après collision, la mesure des sections efficaces absolues, mais aussi la méthode utilisée pour déterminer les énergies cinétiques des différents fragments seront présentés. Dans le chapitre 2, les résultats expérimentaux pour les processus électroniques de capture et d'ionisation seront présentés; notamment la mesure des RBs des différentes voies de fragmentation après collision, mais aussi des sections efficaces pour les espèces CH_y^{q+} ($y=2-4$, $q=0,4$). Les énergies dissipées sous forme d'énergie cinétique dans les fragments neutres seront aussi présentées.

La deuxième partie développe le concept de BDC semi-empirique et se décompose en trois chapitres. Le chapitre 3 présente les données de structure électronique sur les CH_y^{q+} (ainsi que les méthodes de chimie quantique utilisées pour y parvenir) qui nous seront nécessaires à la construction des BDCs. Dans le chapitre 4, nous présenterons la méthode pour obtenir les BDCs semi-empiriques à l'aide des mesures de RBs et des distributions d'énergie cinétique pour les espèces CH_y^{q+} ($y=2-4$, $q=0,1$). Pour chacune de ces espèces, nous détaillerons le processus d'obtention de leur BDCs. Enfin, dans le chapitre 5, nous comparerons les RBs obtenus avec les BDCs semi-empiriques aux RBs reportés dans les bases de données dans le cas de l'excitation électronique par collisions avec des électrons, via l'article en annexe. Dans ce même article, sont présentées les prédictions des RBs pour la photodissociation sous différent champs Ultra-violets, pertinentes pour le milieu interstellaire ou les atmosphères des planètes. Enfin, les BDCs seront utilisées pour prédire les RBs en fonction de la température des réactions chimiques à deux corps menant au complexe intermédiaire de type CH_y^{q+} ($y=2-4$, $q=0,1$).

Partie expérimentale

Introduction

Pour étudier la fragmentation des hydrocarbures CH_y^{q+} ($y=2-4$; $q=0;4$) nous avons réalisé la collision en cinématique inverse des ions CH_y^+ avec des atomes d'hélium à haute énergie (3-4 MeV). C'est dans ce cadre que nous allons mesurer l'intégralité des voies de fragmentation accessibles aux ensembles atomiques.

Dans cette partie, nous présenterons d'abord le dispositif expérimental que nous avons utilisé afin d'obtenir les résultats exposés dans cette thèse. Nous débuterons par décrire l'accélérateur ANDROMEDE qui est l'outil permettant la production et l'accélération des ions étudiés. Puis nous présenterons le dispositif AGAT où a lieu la collision ainsi que la détection de toutes les voies de fragmentation issues de la collision.

Dans un second temps, nous détaillerons la manière dont nous avons réduit les données. Nous présenterons les outils utilisés pour le traitement des signaux et des images, les moyens utilisés pour la détermination des rapports de branchement (RB) ainsi que les distributions d'énergie cinétique libérées pour les fragments neutres (KED).

Pour finir, nous présenterons les résultats obtenus pour chacune des espèces étudiées. Pour chaque processus mis en jeu lors de la collision nous donnerons les RBs obtenus ainsi que les valeurs moyennes des KEDs.

Chapitre 1

Dispositif expérimental et réduction des données

1.1 Production et accélération des ions CH_y^+ par ANDROMEDE

1.1.1 Principe de l'accélérateur ANDROMEDE

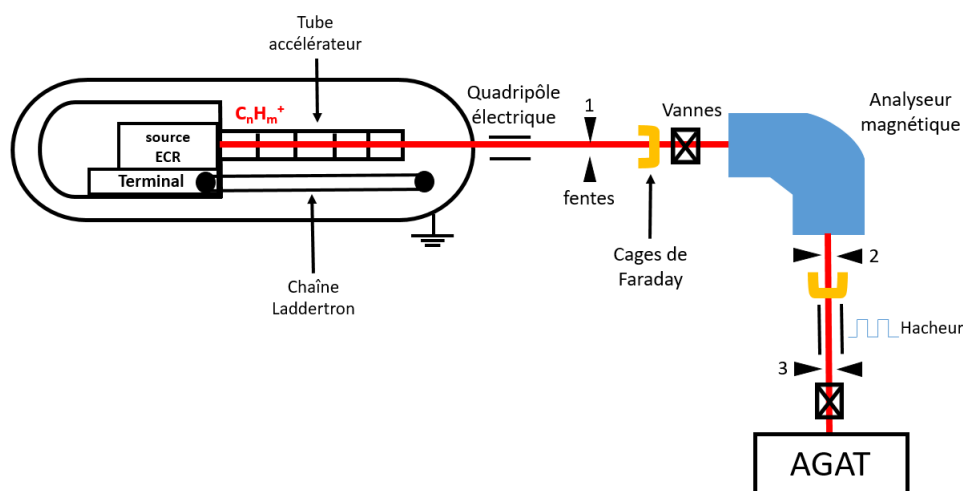


FIGURE 1.1.1 – Vue d'ensemble de l'expérience

La figure 1.1.1 présente une vue générale de l'expérience. Le principe de l'accélérateur ANDROMEDE est celui d'un accélérateur électrostatique. Il consiste à créer

des ions en un point de haute tension (appelé Terminal) avec une source d'ions et à utiliser la différence de potentiel pour obtenir un faisceau primaire d'énergie égale à $q \times V$ où q est la charge de l'ion et V la différence de potentiel.

Afin de réaliser un champ accélérateur uniforme entre la haute tension et la masse, un tube accélérateur est placé en sortie de la source. Un tube accélérateur, schématisé sur la figure 1.1.2, est constitué d'une alternance de rondelles en inox et de rondelles de verre isolantes. Les électrodes sont polarisées à des potentiels décroissants linéairement depuis le terminal grâce à un pont résistif.

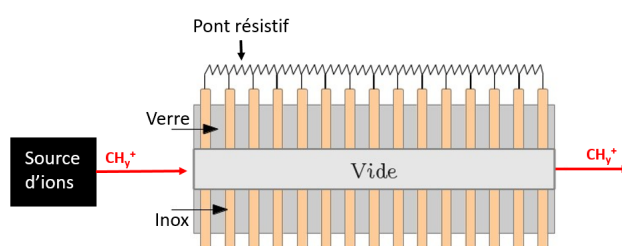


FIGURE 1.1.2 – Schéma du tube accélérateur

L'augmentation du potentiel électrostatique du terminal est permise grâce à un transport de charges par laddertron. Le principe est schématisé sur la figure 1.1.3

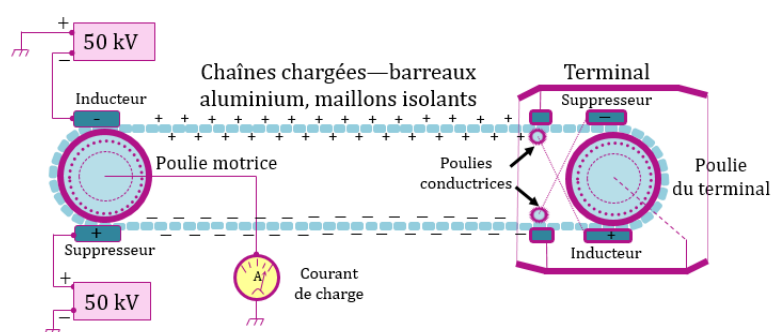


FIGURE 1.1.3 – Chaînes Laddertron

Une chaîne laddertron, alternance de barreaux en aluminium et de maillons isolants en plastique, tourne sur deux roues et est entraînée par un moteur à une vitesse de 12 m/s. Chaque barreau, électriquement neutre, va passer près d'un inducteur porté à une tension négative, qui va pousser les électrons hors de la chaîne via la roue motrice (reliée à la terre). Les barreaux se chargent positivement par effet capacitif et ces charges sont transportées mécaniquement jusqu'au Terminal. Au niveau du Terminal, c'est l'opération inverse qui a lieu. Chaque barreau, portant

sa charge positive, va la communiquer à la jante conductrice de la roue du Terminal. En effet, des charges négatives sont fournies par le Terminal via le moyeu de la roue. Le barreau retrouve sa neutralité et le Terminal se charge donc positivement. Au retour, le barreau est chargé négativement via un inducteur de tension positif. Cette charge est pour finir récupérée à la masse par une électrode polarisée de 0 à 50 kV.

Un tank englobe l'accélérateur lorsque celui-ci est en fonctionnement, il est rempli de gaz isolant SF6 sous pression (4 bars) afin de limiter les risques de claquage de la machine. La haute tension engendre l'ionisation des molécules de gaz. L'hexafluorure de soufre (SF6) est un gaz à forte rigidité diélectrique (2.5 fois plus grande que celle de l'air) qui empêche les avalanches électroniques et diminue ainsi le risque de claquage.

1.1.2 Production des ions CH_y^+

Au Terminal de l'accélérateur, les ions sont créés à l'aide d'une source ECR (Electron Cyclotron Resonance) de la compagnie PANTECHNIK. Le principe d'une source d'ions ECR est de confiner un plasma chauffé par une onde électromagnétique Haute Fréquence (HF) dans un puits magnétique dans les conditions de résonance. Ce puits magnétique est réalisé dans notre cas par trois aimants permanents. La figure 1.1.4 donne le principe de la source ECR :

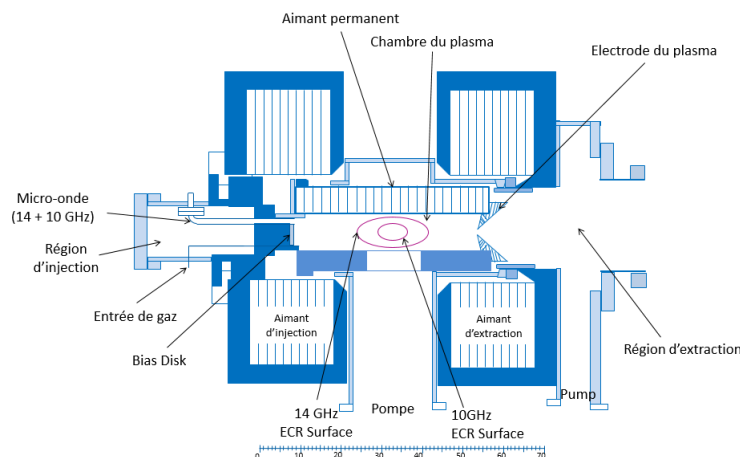


FIGURE 1.1.4 – Principe de la source ECR

Au sein de la source une onde haute fréquence est injectée. Les électrons sont confinés et accélérés par la combinaison de l'onde HF et du champ magnétique B. L'interaction de ces électrons (au départ un seul) avec le gaz conduit, à condition

qu'ils aient une énergie suffisante, à d'une part la multiplication électronique par ionisation et d'autre part la création d'espèces atomiques ou moléculaires chargées. Le plasma ainsi formé peut s'échapper par un trou percé dans une des parois de la cavité confinant l'onde HF et le plasma. Une électrode permet d'extraire le faisceau.

Nous avons utilisé dans l'expérience deux configurations de puits magnétique. La première dite avec fort puits magnétique correspond à des temps de confinement des électrons longs qui induisent des taux de collisions importants et donc à la création d'ions fortement ionisés. La seconde configuration correspond à des taux de collisions faibles, conduisant principalement à la création d'espèces mono-chargées. Une image du profil des champs de ces deux configurations est donnée sur la figure 1.1.5.

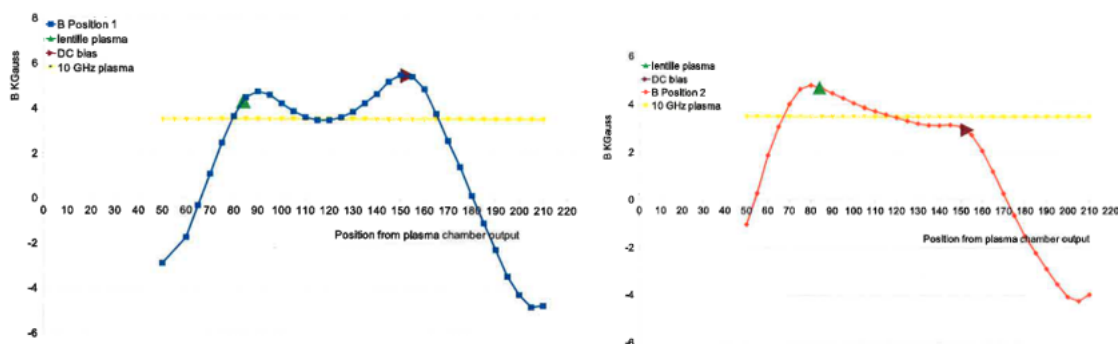


FIGURE 1.1.5 – Deux exemples de potentiels magnétiques instaurés dans la source. A gauche le puits de potentiel à fort champ magnétique. A droite le puits de potentiel à faible champ magnétique.

Les résultats qui seront exposés, obtenus avec la configuration à fort champ magnétique en avril 2017 et à faible champ en décembre 2017, ne sont pas sensibles à la méthode de production des espèces. Cependant, avec la configuration à fort champ B, nous avons observé un taux de dissociation en vol 2 à 3 fois plus important que celui avec un faible champ B qui signale la présence d'ions métastables.

La figure 1.1.6 montre l'optique de la source implantée au Terminal, avant l'injection dans le tube accélérateur.

On trouvera d'abord un filtre de Wien. Le filtre de Wien combine champs magnétique et électrique croisés de sorte à ce que les espèces soient dispersées en Q/M autour de l'axe optique. Un ion de masse M et de vitesse v traversant le filtre de Wien ne sera pas dévié si la force électrostatique compense exactement la force magnétique soit :

$$BQv = QE \quad (1.1.1)$$

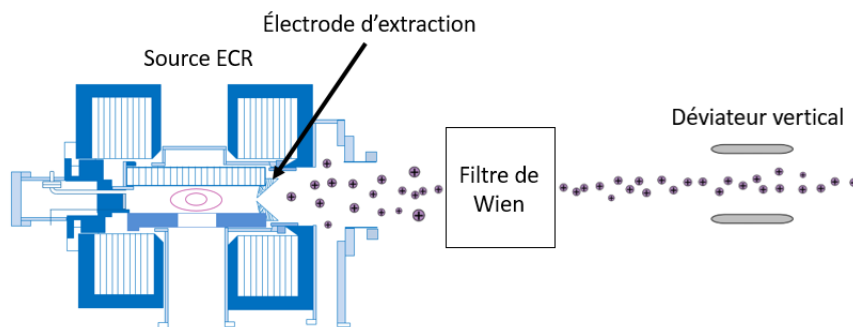


FIGURE 1.1.6 – Optique de la source ECR

L'ion possède une énergie $Q\Delta V$ où ΔV est la tension d'extraction, la masse alors sélectionnée par le filtre de Wien sera :

$$M = 2Q\Delta V \left(\frac{B}{E}\right)^2 \quad (1.1.2)$$

Ainsi en se plaçant à champ magnétique fixé, on peut sélectionner une seule des espèces produites par la source en réglant le champ électrique. À la suite du filtre de Wien, un déviateur électrostatique permet d'ajuster la hauteur du faisceau.

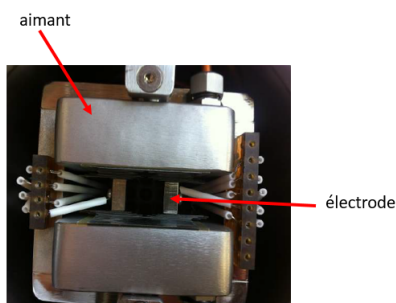


FIGURE 1.1.7 – Photo du filtre de Wien (Vue de face)

1.1.3 Analyse et conduite du faisceau

La figure 1.1.8 montre une vue schématique à l'échelle de la ligne du faisceau. On trouvera en premier lieu un quadripôle électrostatique qui va permettre de focaliser le faisceau. A la suite, se trouve un steerer (déviateur électrostatique Y) qui règle la trajectoire du faisceau sur l'axe Y. Le diagnostic du faisceau est réalisé grâce à un Beam Profile Monitor (BPM) qui permet de déterminer la position en

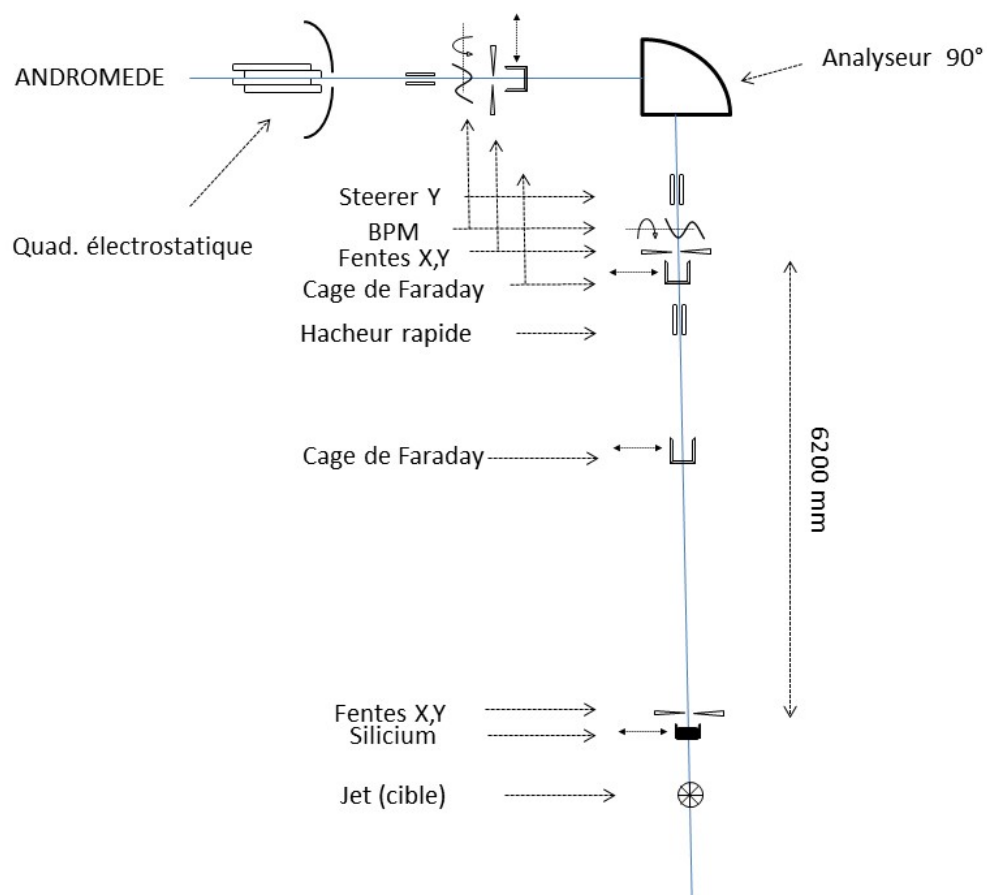


FIGURE 1.1.8 – Outils de diagnostic et éléments d'optique en sortie d'accélérateur

X et Y du faisceau. Le BPM repose sur l'émission des électrons secondaires par un fil métallique en rotation relié à la masse. Un fil hélicoïdal en rotation balaye deux fois le faisceau à chaque révolution et fournit un profil X et Y pour chacune des demi-révolutions. Un collecteur cylindrique autour du fil relié à la masse collecte les électrons secondaires induits par le faisceau pour fournir un signal proportionnel à l'intensité du faisceau. On observe alors ce signal sur un oscilloscope qui nous permet de voir en direct le profil du faisceau.

Puis, une cage de Faraday permet de mesurer l'intensité du faisceau. Enfin une fente XY est positionnée avant une analyse magnétique à 90° . Le faisceau de cations est alors analysé par ce dipôle magnétique qui va nous permettre de sélectionner l'espèce qui nous intéresse. La rigidité magnétique R d'une espèce est définie comme :

$$R = B\rho = \frac{p}{q} = \frac{mv}{q} = \frac{\sqrt{2E_c m}}{q} \quad (1.1.3)$$

avec B le champ magnétique, ρ le rayon de courbure lié à la déviation. p , q , m et v représentent respectivement l'impulsion de l'espèce, sa charge électrique, sa masse et sa vitesse. Enfin, E_c est l'énergie cinétique de l'espèce. En sortie d'accélérateur les ions hydrocarbures ont la charge et l'énergie cinétique fixées. Le rayon de courbure va donc uniquement dépendre du rapport charge sur masse de l'espèce. On peut alors sélectionner l'espèce qui nous intéresse.

À la suite de cette analyse on trouvera une fente de taille variable X et Y ainsi qu'un autre BPM. Puis se trouve un hacheur qui permet de couper le faisceau incident. Ce hacheur est constitué d'une série de deux plaques parallèles auxquelles on applique une haute tension de quelques centaines de volts lorsque l'on souhaite couper le faisceau. Cette haute tension est réalisée au moyen d'une alimentation à montée rapide (<10 ns) afin de stopper rapidement les ions.

Une fente horizontale et une fente verticale sont situées à l'entrée du dispositif. Elles sont commandées par deux vis micrométriques qui permettent d'obtenir des faisceaux de faible section ($\sim 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$). Ces fentes sont situées à 6200 mm des fentes en sortie de l'analyseur magnétique. ce qui permet de réduire l'émittance. L'émittance d'un faisceau étant définie comme le produit de la taille du faisceau par son ouverture angulaire. Les ouvertures typiques de fentes que nous avons utilisées sont de 0.1 mm conduisant, compte tenu de la distance de 5 m entre les deux fentes, à une ouverture angulaire de 0.02 mrad.

Enfin, derrière les fentes, un diagnostique du faisceau est réalisé au moyen d'un détecteur silicium. Ce détecteur permet de mesurer l'intensité du faisceau dans la gamme d'intensité de 0 à quelques milliers d'ions par seconde. Il permet aussi comme nous le verrons plus loin de mesurer la masse des particules incidentes. Ce détecteur permet donc d'observer la pureté du faisceau c'est-à-dire la présence des fragments issus de la désintégration en vol de la molécule incidente.

1.2 Le multi-détecteur AGAT

1.2.1 Vue générale et principe

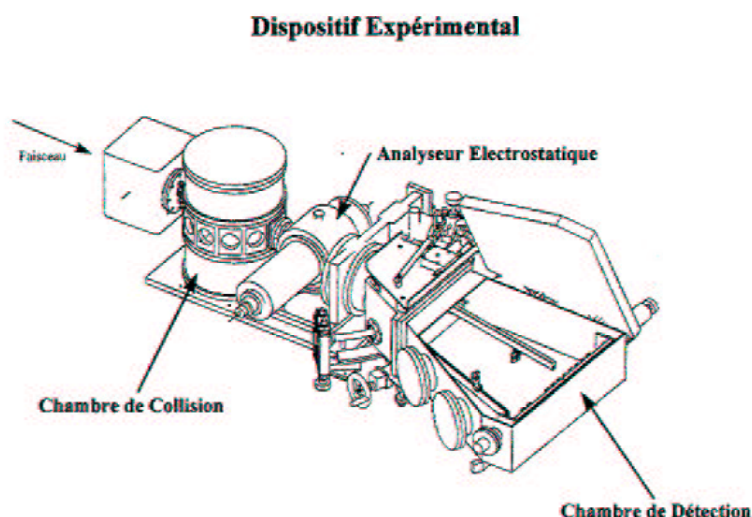
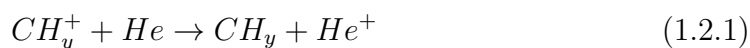


FIGURE 1.2.1 – Schéma du dispositif AGAT

La figure 1.2.1 montre une vue générale du détecteur AGAT. Il est constitué de trois chambres possédant chacun un pompage turbomoléculaire. La chambre de collision contient la cible gazeuse et un système pour mesurer l'ion de recul (He^+) produit par la collision.



La seconde chambre contient un déflecteur électrostatique et enfin la chambre de détection contient les détecteurs silicium.

Le principe du multi-détecteur silicium AGAT est donné sur la figure 1.2.2. Les ions hydrocarbures produits par l'accélérateur ANDOROMÉDE, pénètrent dans la chambre dans laquelle se produit la collision d'une molécule du faisceau et d'un atome d'une cible gazeuse. La cible est un jet gazeux effusif d'hélium créé par un capillaire. Durant la collision plusieurs processus peuvent avoir lieu : la capture électronique, l'excitation dissociative, la simple ionisation, la double ionisation, la triple ionisation, Ce qui donne lieu à un complexe intermédiaire qui peut être instable en regard de la fragmentation. Les fragments issus de la désexcitation du complexe intermédiaire passent ensuite dans un déflecteur électrostatique permettant de trier les fragments selon leur rapport charge sur masse. Ces fragments vont

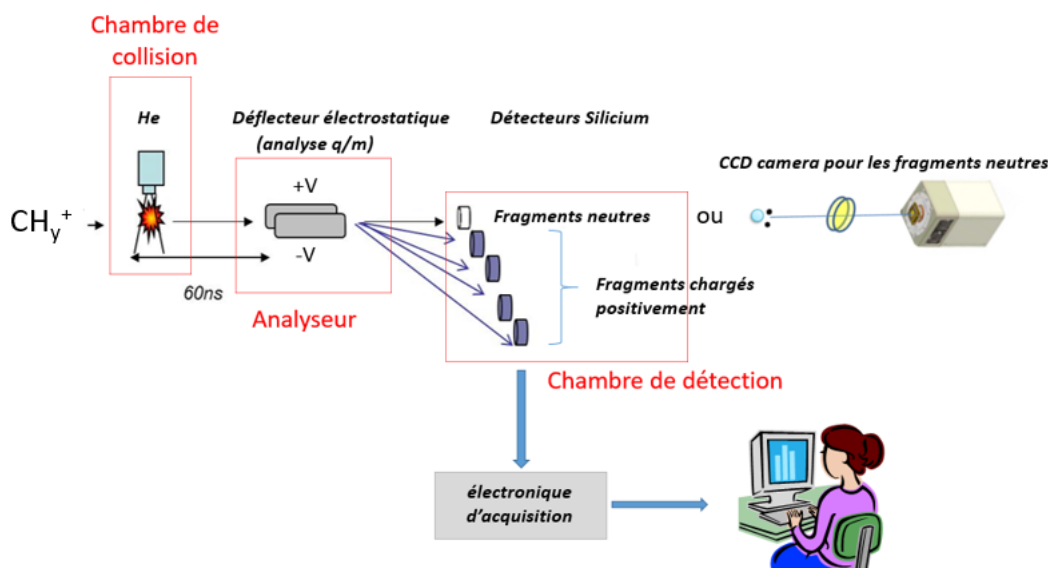


FIGURE 1.2.2 – Multi-détecteur silicium AGAT

ensuite arriver dans la chambre de détection selon les trajectoires discrètes définies par le déflecteur. Ils seront alors détectés par un ensemble de détecteurs placés au bout de ces trajectoires.

La configuration de l'expérience est dite de cinématique inverse, l'objet étudié est en mouvement dans le référentiel du laboratoire. Cette configuration a plusieurs avantages. D'une part, l'énergie déposée lors de la collision (quelques eV) est faible devant l'énergie de la molécule incidente ce qui modifie très peu sa vitesse. S'il y a fragmentation, l'énergie dans le centre de masse des fragments est elle aussi faible. Cela implique que tous les fragments sont émis dans un cône de faible ouverture angulaire (de l'ordre de quelques mrad). C'est grâce à cette propriété que nous obtenons un angle solide de détection de 4π dans le référentiel du projectile. D'autre part, à l'énergie où nous travaillons les détecteurs silicium ont une efficacité de 100 %. De plus, les détecteurs vont donner une réponse proportionnelle à l'énergie cinétique des fragments. Or, la vitesse est pratiquement la même pour tous les fragments donc cette énergie sera directement proportionnelle à la masse des fragments. Connaissant la masse des fragments, on remonte à leur charge connaissant la position des détecteurs définissant le rapport Q/M . En plaçant tous les détecteurs en coïncidences, on détermine la charge totale de la molécule et on remonte ainsi au processus mis en jeu lors de la collision. Grâce à cette détection en coïncidence, on distingue alors toutes les différentes voies de fragmentation pour une espèce ionique identifiée.

Les fragments neutres ne sont pas triés par le déflecteur électrostatique et s'em-

pillent donc dans un unique détecteur. La mesure de la masse ne renseigne pas sur le motif de fragmentation (par exemple CH/H et CH_2). C'est pourquoi, alternativement à l'emploi d'un détecteur silicium unique, une caméra CCD fonctionnant comme un détecteur silicium massivement pixélisé, est utilisé pour détecter les fragments neutres. La méthode est détaillée dans la section 1.4.2. Comme indiquées sur le schéma 1.2.2, deux études avec deux configurations différentes ont été réalisées. Une configuration avec la caméra et une avec un détecteur silicium pour la détection des neutres.

1.2.2 Jet effusif

La cible gazeuse au sein de la chambre de collision est formée à partir d'un capillaire cylindrique de diamètre 0.5 mm et de longueur 9 mm relié à un réservoir d'hélium à une pression de quelques mbar. Ce capillaire crée un jet de gaz effusif dans la chambre. On peut déplacer le capillaire verticalement et horizontalement grâce à deux vis micrométriques en haut de la chambre. La densité de la cible décroît en $\frac{1}{z^2}$ avec z la distance entre la sortie du capillaire et le faisceau. L'épaisseur de la cible est réglée par l'ajustement du débit. La qualité de la cible dépend du positionnement vertical. L'épaisseur de la cible est donc très dépendante de la distance sortie capillaire - jet. Typiquement, le centre du faisceau est placé à 0,4 mm sous le capillaire dans nos expériences. On place donc le jet à 0.2 mm du faisceau.

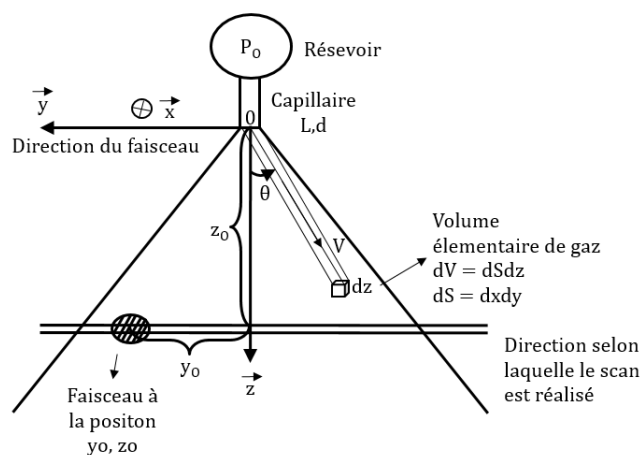


FIGURE 1.2.3 – Illustration schématique des positions relatives du jet et du faisceau [53]

La figure 1.2.3 montre une vision schématique des positions relatives du jet et

du faisceau. Un faisceau incident se propage sur l'axe x et traverse le jet de gaz à la distance z_0 de la sortie du capillaire et à une position latérale y_0 . L'épaisseur de la cible, qui n'est autre que le recouvrement jet faisceau B_{jet} , est donnée par la relation suivante :

$$B_{jet}(y_0, z_0) = \int \int \int \frac{\phi(x, y, z)}{N_0} n(x, y, z) dx dy dz \quad (1.2.2)$$

où $\phi(x, y, z)$ est le flux local de particules incidentes (en nombre de particules incidentes par seconde et par unité de surface), N_0 le nombre total de particules dans le flux (nombre de particules/unité de volume) et $n(x, y, z)$ la densité locale du jet en nombre de cibles/s. Pour ce jet, comme détaillé dans Wohrer et al. (2000) [53], B_{jet} peut s'exprimer comme :

$$B_{jet} = R_{exp} \frac{dN}{dt} \frac{f_\lambda}{v_{th}} \quad (1.2.3)$$

où f_λ est un facteur correctif dépendant du régime d'écoulement du gaz dans le capillaire ($f_\lambda = 1.22$), v_{th} est la vitesse thermique des atomes de gaz ($v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1.24 \times 10^5 \text{ cm/s}$ pour l'He à 293K) et $\frac{dN}{dt}$ est le débit de gaz (dans notre cas le débit de gaz était de $\frac{dN}{dt} = 0.5 \text{ sccm}$ [*standard/cm³/minute*] soit 2.21×10^{17} particules/s). Enfin, R_{exp} mesure la forme (profil) du jet. Il s'obtient expérimentalement en mesurant la probabilité d'un évènement de collision quelconque en fonction de la position relative du jet et du faisceau. La figure 1.2.4 montre un profil de jet typique où l'ensemble des évènements produisant un fragment neutre a été utilisé comme observable.

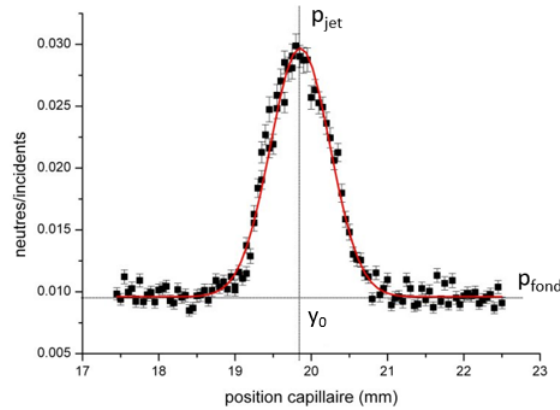


FIGURE 1.2.4 – Exemple de profil de recouvrement jet-faisceau.

R_{exp} s'exprime de la manière suivante :

$$R_{exp} = \frac{p_{jet} - p_{fond}}{\int p(x) dx} \quad (1.2.4)$$

p_{jet} et p_{fond} sont les probabilités respectivement au maximum du jet et hors jet.

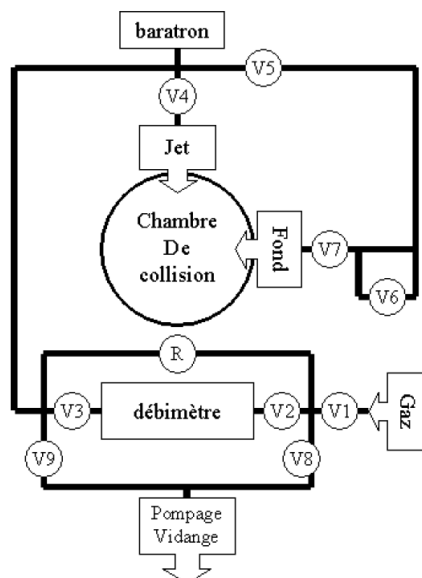


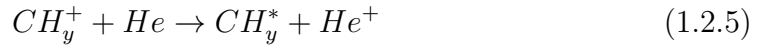
FIGURE 1.2.5 – Système d'injection du gaz

La figure 1.2.5 décrit le système d'injection du gaz. Le débit d'hélium est réalisé à partir d'un débitmètre sur une plage de 0 à 2 sccm (1 sccm = $4.42 \times 10^{17} \text{ particules/s}$). Nous avons utilisé un débit de 0.5 sccm lors de nos expériences afin d'obtenir une cible suffisamment mince pour garantir une collision unique. En effet, les conditions expérimentales sont choisies telles que la probabilité d'avoir un évènement physique est de l'ordre de 10^{-2} , donc la probabilité qu'il y ait deux collisions successives est de 10^{-4} .

Des collisions peuvent se produire dans le jet mais aussi dans le gaz résiduel le long du trajet du faisceau. C'est d'ailleurs ce que montre l'offset p_{fond} sur la figure 1.2.4. Pour enregistrer ces collisions, un jet identique au premier est placé horizontalement sur le côté droit de la chambre (indiqué par Fond sur la figure 1.2.5). Ce capillaire va reproduire les mêmes conditions de gaz résiduel. En effet, on utilise le même capillaire avec un même flux de gaz.

1.2.3 Détection de l'ion de recul

Comme nous le verrons dans la section 1.2.5.3 nous utilisons lors de l'expérience une caméra CCD. Or, cette caméra nécessite un déclenchement externe. Ce déclenchement est réalisé par le « ou » logique de tous les détecteurs couvrant les fragments chargés. Cependant quand une capture électronique a lieu, l'ion CH_y^+ est transformé en espèce neutre $\{CH_y\}$ (fragmenté ou non) et aucun détecteur ne déclenche l'évènement. Durant ce processus de capture électronique la cible d'hélium est cependant transformée en cation.



Aussi, l'on peut déclencher la caméra si l'on détecte l'ion He^+ dit de recul. Afin de détecter cet ion de recul, on réalise la collision dans une zone de champ électrique transverse au faisceau qui accélère l'ion He^+ pour l'extraire de la zone de collision et lui donner une énergie suffisante pour le détecter. La figure 1.2.6 montre la configuration du système d'extraction et de détection de l'ion de recul.

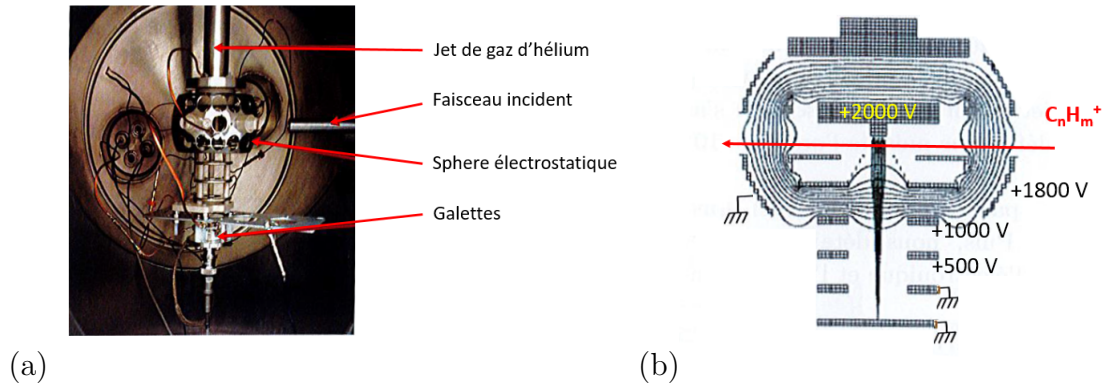


FIGURE 1.2.6 – Intérieur de la chambre de collision (a) et simulation SIMION [54] (b)

Une cage métallique entoure la zone d'extraction pour minimiser l'effet de l'extraction sur la trajectoire du faisceau ou de l'un de ses fragments (effet steerer en particulier sur les H^+). En effet, comme on le voit sur la figure 1.2.6 (b), les lignes équipotentiels sont perpendiculaires au faisceau incident. Le champ électrique est donc horizontal et ralentit légèrement le faisceau à l'entrée de la zone de collision et l'accélère légèrement en sortie. En outre, les lignes équipotentiels attirent les cations qui sont par la suite accélérés par les électrodes. Les cations atteignent alors les galettes avec une énergie de quelques keV. Ainsi, lors de la collision, le signal issu de la détection d'un He^+ permet de déclencher la CCD caméra et permet l'enregistrement de l'image correspondante à l'évènement.

Ces cations sont détectés par des galettes micro-canaux. Une galette micro-canaux est un amplificateur de charges électriques, ions ou électrons. Elle est composée d'un réseau de tubes (d'environ $10\ \mu\text{m}$ de diamètre) recouvert d'un dépôt à fort coefficient d'émission électronique. Lorsqu'une charge frappe la paroi d'un canal, elle provoque l'émission de plusieurs électrons. La galette est soumise à un fort potentiel qui accélère ces électrons qui collisionnent avec les parois des tubes, qui par avalanche, créent d'autres électrons jusqu'à obtenir un gain de 10^6 . Toutefois, si un ion rencontre la galette sur l'espace entre les trous, il n'est pas détecté. L'efficacité géométrique de la galette utilisée dans notre expérience est d'environ 55 %.

1.2.4 Déflecteur électrostatique

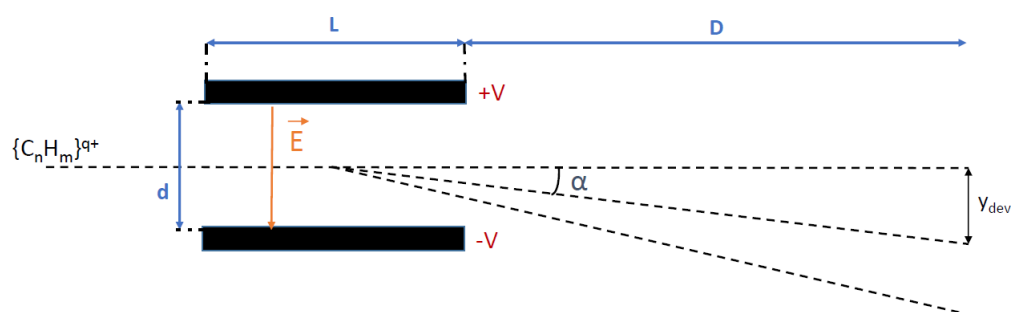


FIGURE 1.2.7 – Déflecteur électrostatique

La figure 1.2.7 montre le tri des différents fragments selon leur rapport charge sur masse grâce au déflecteur électrostatique.

Ce déflecteur électrostatique est composé de deux plaques métalliques parallèles avec une différence de potentiel ΔV entre les deux. Elles ont une longueur de 150 mm et sont séparées entre elles de 45 mm. Soit un champ électrique $\vec{E}$ uniforme entre les deux plaques, alors la déviation y_{dev} est :

$$y_{dev} = \frac{q}{m} \left(\frac{\Delta V}{v^2 d} L \left(\frac{L}{2} + D \right) \right) \quad (1.2.6)$$

où q , m et v sont respectivement la charge, la masse et la vitesse du fragment. ΔV est la différence de potentiel entre les deux plaques. L est la longueur des plaques et d la distance entre les deux plaques. D est la distance entre la fin des plaques et le plan de détection. On voit donc que la déviation dépend uniquement du rapport charge sur masse. Pour augmenter l'angle maximum de déviation, le faisceau est légèrement décalé de l'axe optique du déflecteur.

1.2.5 Les détecteurs Silicium

1.2.5.1 Principe de fonctionnement des détecteurs Silicium

Les détecteurs utilisés lors de cette expérience sont des détecteurs formés de semi-conducteurs en silicium. Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est à mi-chemin entre celle des métaux et celle des isolants. Dans les solides, les niveaux d'énergie sont organisés en bandes. La figure 1.2.8 montre les bandes d'énergies pour les différents types de solides.

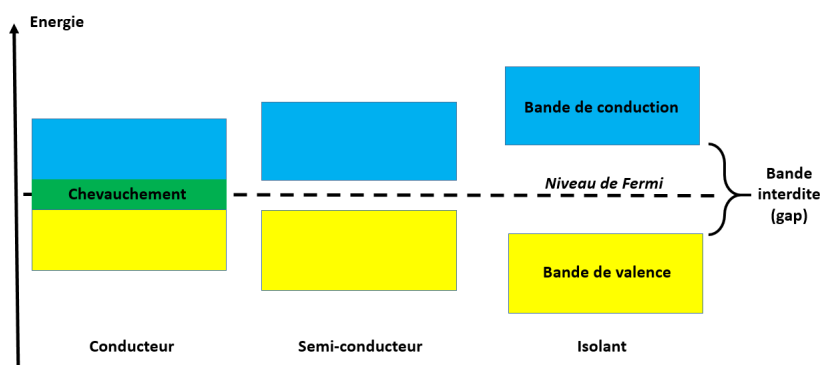


FIGURE 1.2.8 – Bandes d'énergie pour différents types de solides

La bande énergétique occupée la plus élevée est dite bande de valence. La bande de conduction est quant à elle occupée par les électrons libres qui ne participent pas aux liaisons covalentes et donc se déplacent plus librement : cette bande est vide pour les isolants. On voit sur la figure 1.2.8 que les bandes d'énergies sont séparées par des bandes interdites appelées gaps. Ces gaps sont larges pour les isolants, petits pour les semi-conducteurs (1.1 eV pour le silicium) et inexistantes pour les conducteurs.

Le principe de fonctionnement des détecteurs à semi-conducteurs est basé sur la formation d'une jonction P-N. Une jonction P-N est créée par la juxtaposition d'un semi-conducteur dopé N et d'un semi-conducteur dopé P. Le dopage d'un semi-conducteur est un processus qui consiste à ajouter des impuretés de sorte à diminuer ou augmenter la largeur de la bande interdite. Le dopage N consiste à augmenter la population des porteurs de charges négatives (donneur d'électrons) donc on ajoute des atomes pentavalents (phosphore, arsenic, ...). Un dopage de type P permet d'ajouter des porteurs de charges positifs appelés trous (accepteurs d'électrons), c'est-à-dire des atomes trivalents (Aluminium, Bore, ...).

La figure 1.2.9 montre le principe de la jonction P-N. Au niveau de cette jonction, il y a diffusion et recombinaison des porteurs de charges. Des électrons libres de la zone N sont recombinaisonnés avec des trous de la zone P, il y a disparition des charges

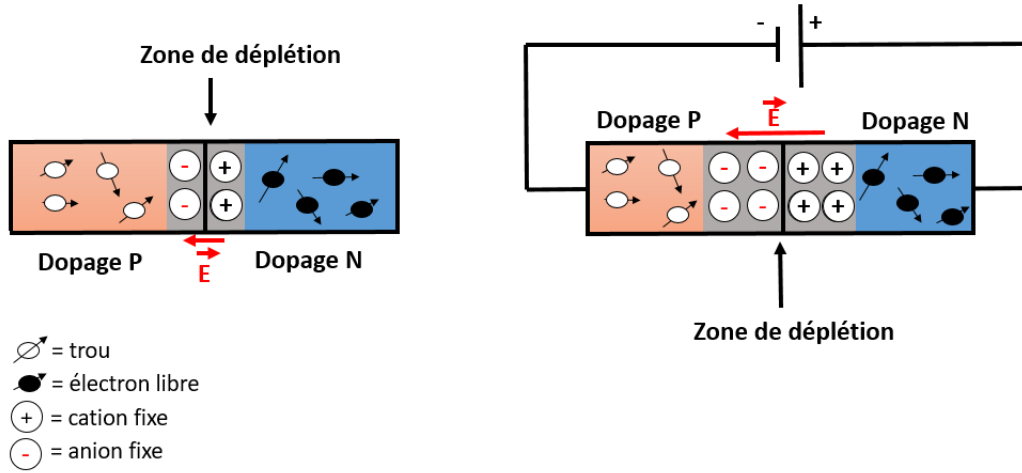


FIGURE 1.2.9 – Détecteur semi-conducteur avec polarisation (à droite) et sans polarisation (à gauche)

mobiles. Dans cette zone appelée zone de transition, ou zone de déplétion, il ne reste que les ions fixes, positifs dans la zone initialement N et négatifs dans la zone initialement P. L'existence de ces charges dans cette zone de déplétion implique la présence d'un champ électrique qui va ralentir la diffusion à cause des forces de répulsion $\vec{F} = q * \vec{E}$ comme on le voit sur la figure 1.2.9. Ce champ joue le rôle de barrière qui empêche les porteurs de charges libres de traverser la jonction. On applique une tension de polarisation inverse (+ sur le N, - sur le P) de façon à élargir la zone de déplétion.

Lorsqu'un ion pénètre la zone déplétée du silicium, il va créer des paires électrons trous tout au long de son parcours d'arrêt. Le nombre de charges N_Q créées par un ion incident d'énergie E_c s'arrêtant dans la zone déplétée est :

$$N_Q = \frac{E_c}{\epsilon} \quad (1.2.7)$$

Avec ϵ l'énergie de création de la paire électron-trou. Pour le silicium $\epsilon = 3.6$ eV. Cette valeur prend en compte la taille du gap et le fait que certains processus (piégeage, excitation thermique du réseau, ...) empêchent la création de paires électron-trou.

Le nombre de charges collectées est donc proportionnel à l'énergie cinétique de l'ion incident.

1.2.5.2 Détecteurs silicium planaires

Nous utilisons trois types de détecteur silicium ; des détecteurs ORTEC, Canberra et EPI. La résolution de ces détecteurs est typiquement de l'ordre de 20 keV à une énergie de 3-4 MeV.

Le détecteur ORTEC est un détecteur à semi-conducteur implanté et passivé de la série Ultra thin. La surface du silicium de type N est passivée par un dépôt de SiO_2 . Une implantation de bore forme la zone P et une implantation d'arsenic du côté opposé forme la zone N. Le détecteur Canberra est aussi un détecteur à semi-conducteur implanté et passivé mais carré et composé de 4 pistes.

Le détecteur EPI est un détecteur à barrière de surface, épitaxié, c'est-à-dire que la zone P est réalisée par un mince dépôt d'or à la surface du silicium, fabriqué au service semi-conducteur de l'IPNO. La figure 1.2.10 montre la méthode de fabrication de l'EPI [55]. Le détecteur est réalisé à partir d'un substrat de silicium de type N de 300 μm d'épaisseur. Sur une des deux faces une fine couche d'or (~ 50 nm) est déposée par évaporation afin de former une jonction PN. Sur l'autre face, on réalise un dépôt d'aluminium afin de former une électrode avec un bon contact ohmique.

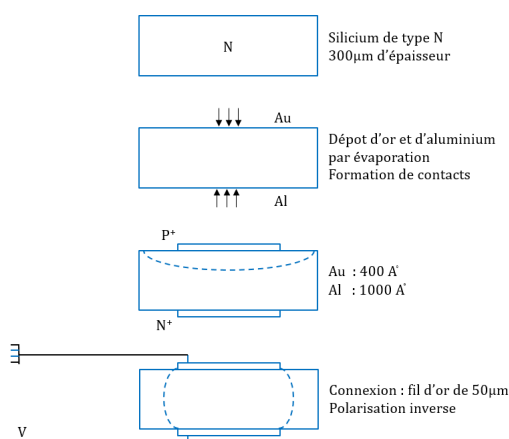


FIGURE 1.2.10 – Fabrication de l'EPI

Il existe deux façons d'exploiter les détecteurs silicium. La première consiste à utiliser la charge totale. La deuxième consiste à utiliser le signal de courant.

Le signal de charge

Le nombre de charges créées et collectées lors de l'arrêt d'une particule chargée dans un détecteur silicium est proportionnel à l'énergie cinétique de la particule. Dans notre cas, étant donné que nous sommes en cinématique inverse la vitesse est

pratiquement la même pour tous les fragments. Le nombre de charges collectées sera donc directement proportionnel à la masse du fragment. Le signal de charge nous permet donc d'identifier les masses des différents fragments.

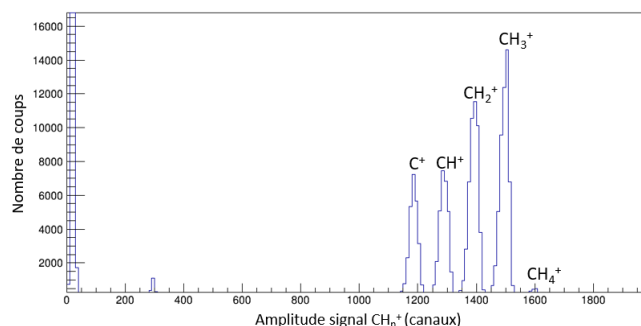


FIGURE 1.2.11 – Spectre en énergie du détecteur CH_n^+ .

La figure 1.2.11 montre le spectre en énergie du détecteur couvrant les trajectoires des fragments $C^+/CH^+/CH_2^+/CH_3^+$ lors de la collision $CH_4^+ \rightarrow He$. Il est construit à partir des amplitudes des signaux de charge. La résolution du détecteur de l'ordre de 50 keV nous permet de résoudre parfaitement les masses des fragments.

Le signal de courant

On peut exploiter le signal de courant issu de ces détecteurs. En physique nucléaire, ce signal est utilisé pour déterminer la nature de la particule ionisante. C'est l'aspect dynamique de la collection de la charge qui va permettre de résoudre les particules. Le phénomène est expliqué en détail dans les articles Chabot et al. [56], Seibt et al. [57] et Martinet et al [58].

Deux effets sont à la base des variations des formes de courant. Le premier concerne la profondeur d'arrêt du projectile dans le détecteur. En effet, dans un semi-conducteur, d'épaisseur e , une charge déposée à une profondeur d met un temps t à rejoindre sa face de collection qui se trouve à la distance d et $e-d$ pour respectivement les électrons et les trous. Lors de l'arrêt de l'ion dans un détecteur, les charges sont distribuées le long de la trace de façon inhomogène. Le maximum de charge est créé proche du point d'arrêt. Le temps de collection des charges est par conséquent au premier ordre proportionnel à la distance d'arrêt. Enfin, puisque la distance d'arrêt est reliée au numéro atomique de l'ion, pour une énergie donnée, le temps de collection renseigne sur la particule qui est détectée. Un exemple de résolution du type de particule exploitant la première de ces propriétés est donné sur la figure 1.2.12 et est issu d'expériences auxquelles j'ai participé dans le cadre de la R&D Gaspard (Assié et al. [59]).

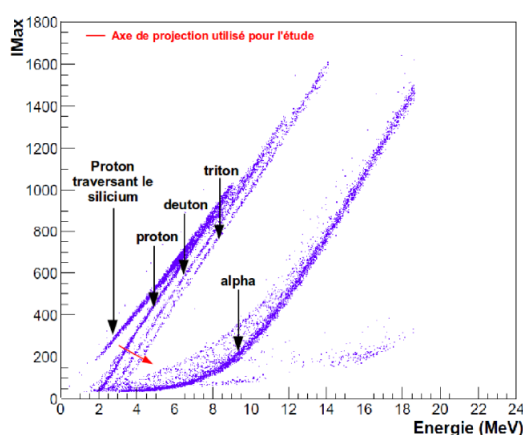


FIGURE 1.2.12 – Spectre brut de l'amplitude maximale en fonction de l'énergie avec un détecteur silicium de tension de polarisation de 275V.

La figure 1.2.12 représente l'amplitude maximale du signal de charge en fonction de l'amplitude maximale du signal courant pour le proton, deuteron, triton et alpha. Grâce à la méthode d'analyse de forme on arrive à distinguer ces particules jusqu'à des énergies de 3 à 4 MeV. Le second effet influençant la forme des impulsions de courant issu des détecteurs silicium concerne la densité de charge dans la trace, qui si elle est importante, crée un écrantage du champ électrique ralentissant la collection des charges. Cet effet a été mis à profit pour résoudre l'état de fragmentation d'un projectile moléculaire (par exemple CH versus C+H). La figure 1.2.13 donne un exemple d'application de cette propriété à la détection de molécule de type C_n [56].

Cette propriété, pour ce qui concerne la résolution des fragments CH_y , n'est pas opérante due au bruit du détecteur qui est à un ordre de grandeur supérieur à l'effet attendu.

1.2.5.3 La caméra CCD

L'objectif de l'étude est de déterminer toutes les différentes voies de fragmentations. Il faut donc pouvoir résoudre les empilements de neutres, ce qui n'est pas possible avec des détecteurs planaires en particulier parce que le bruit limite l'exploitation de la forme de courant pour résoudre un C/H d'un CH comme nous venons de le discuter. Ceci est réalisé grâce à l'emploi d'un ensemble comprenant deux feuilles minces très proches d'un capteur CCD (inventé en 1970 par Boyle and Smith [61] et Amelio et al. [62]) développé spécialement pour l'expérience par la société Hamamatsu (Chabot et al. 2011 [63]). La figure 1.2.14 montre une image de cette caméra CCD pour l'impact d'une molécule CH_2 intacte ou brisée. On peut

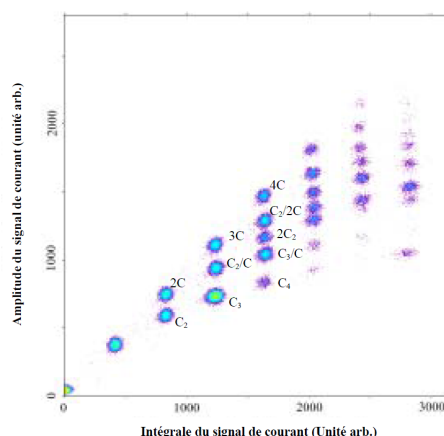


FIGURE 1.2.13 – Représentation de l’amplitude maximale du signal de courant en fonction de l’intégrale du signal de courant (proportionnelle à l’énergie) des fragments neutres créés dans la collision $C_7^+ \rightarrow He$ à 2 MeV/carbone [60].

différencier la voie $CH_2/$ et $C/H_2/$ grâce à la localisation spatiale des différents fragments.

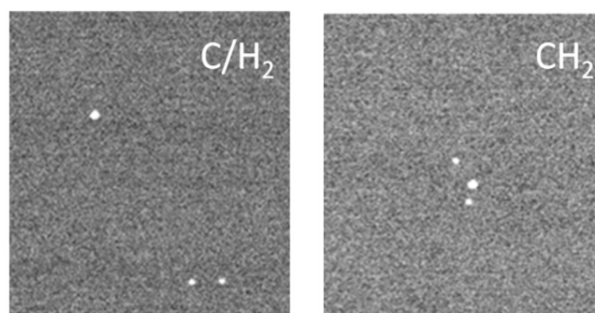


FIGURE 1.2.14 – Image de la caméra CCD

Il s’agit d’une caméra de 512*512 pixels. Chacun de ces pixels est un carré de $25 \mu m$ de côté. La surface de détection est donc un carré de $12.3 \times 12.3 mm^2$. La caméra est attachée à la chambre de détection comme sur le schéma 1.2.22. Elle est refroidie à $-55^\circ C$ pour diminuer le bruit thermique.

La figure 1.2.15 montre le schéma de la structure de la cellule CCD. La caméra fonctionne comme un détecteur silicium pixélisé. Lorsqu’une particule ionisante arrive sur la caméra, des charges sont créées dans le silicium P^- puis collectées par un arrangement d’implantation formant des pixels. La cellule CCD collecte les charges à l’intérieur du silicium grâce à deux électrodes planes mises sous tension.

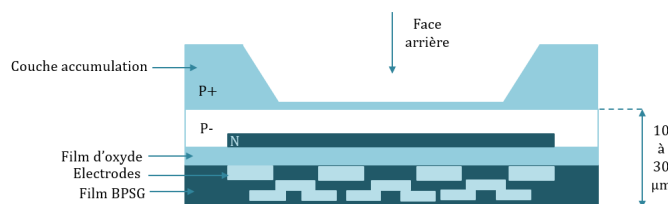


FIGURE 1.2.15 – Schéma de la structure d'une cellule CCD.

La figure 1.2.16 montre le système de positionnement de deux minces feuilles de carbone ($\sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) sur le devant de la caméra. L'intérêt de ces feuilles est de distinguer un hydrogène H de H_2 , la résolution en énergie étant insuffisante pour les séparer sur la base d'une analyse de charge.

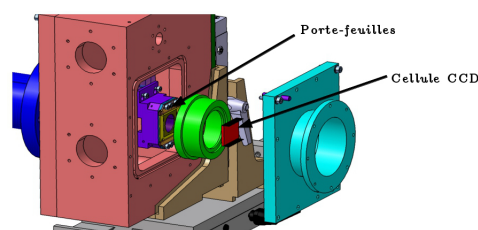


FIGURE 1.2.16 – Vue en éclatée du système de la caméra.

Comme nous allons le voir plus loin, le capteur CCD est un détecteur silicium. Il peut donc fournir pour chaque impact un signal de charge, c'est-à-dire d'énergie. La figure 1.2.17 montre ce spectre d'énergie (de masse).

On distingue bien les deux pics correspondant au carbone et à l'hydrogène. La résolution est de plusieurs centaines de keV.

La figure 1.2.18 montre l'acquisition propre de l'instrument. Suite à l'arrivée d'une particule incidente, les pixels contiennent des charges. La variation du potentiel définissant les lignes de la CCD conduit au transfert de ces charges, ligne par ligne, vers une zone de lecture. La CCD est donc vidée ligne par ligne. La charge de chaque pixel est alors mesurée par amplification et numérisation par un Analog to Digital Converter (ADC). L'ADC de fréquence 2.5 MHz ($0,4 \mu\text{s}$ par pixel) alimente alors un tampon tournant. Une pile de mémoire est alors constituée et remplie selon le schéma 1.2.18. Le tampon tournant va récupérer l'amplitude de la charge de chaque pixel et la reporter en ligne dans le tampon. Une fois la ligne de 512 pixels complétée, il va passer à la ligne suivante en incrémentant à chaque fois comme on peut le voir sur la figure 1.2.18.

La caméra met 160 ms pour enregistrer et vider une image. Or l'ADC marche en continu lors de l'écriture du tampon de sortie. Par conséquent si un autre impact

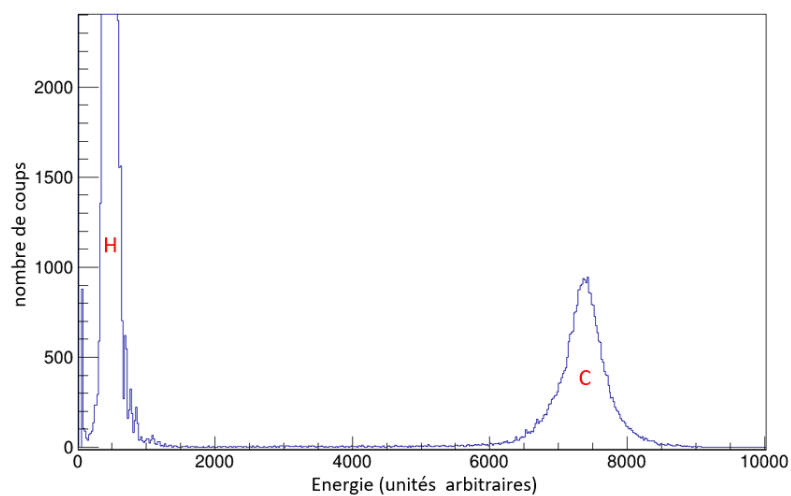


FIGURE 1.2.17 – Spectre en énergie de la caméra

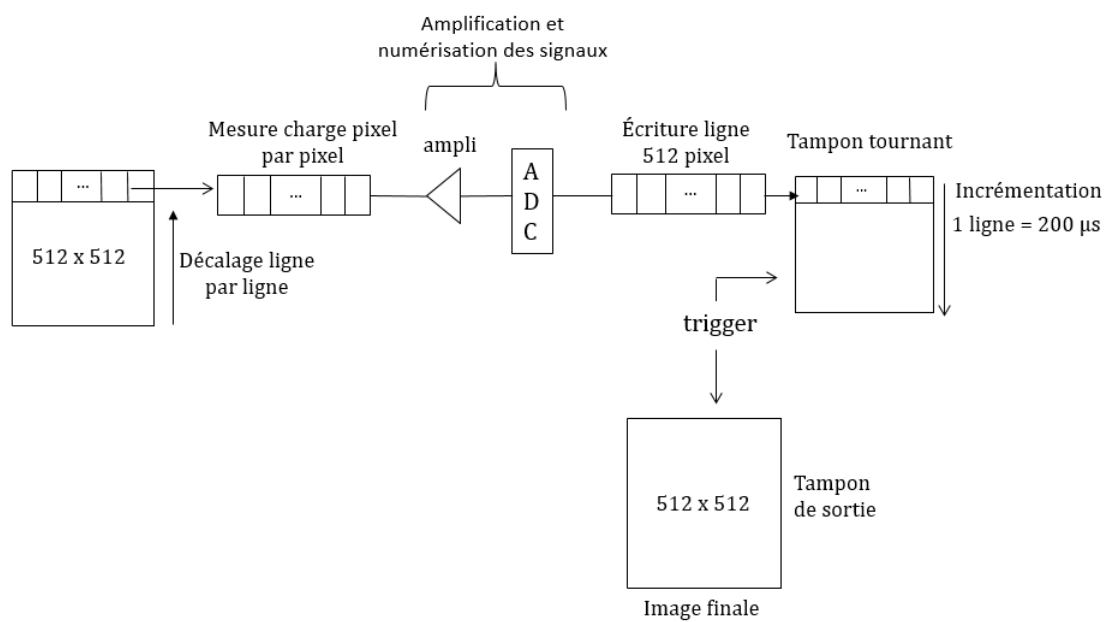


FIGURE 1.2.18 – Enregistrement de l'image de la caméra

parvient après le déclenchement du trigger, les pixels touchés apparaissent dans l'image du tampon. Ces pixels seront décalés en hauteur vers le bas car le tampon est rempli par vidage des lignes de la CCD. Le lien entre la différence de temps des différents impacts (celui déclenchant la caméra et le second dit d'empilement) est donné sur la figure 1.2.19. Afin d'éviter ce phénomène et les empilements au niveau de la caméra, le faisceau est arrêté à chaque évènement au moyen d'un hacheur situé à la sortie de l'analyseur magnétique comme nous avons décrit au 1.1.3.

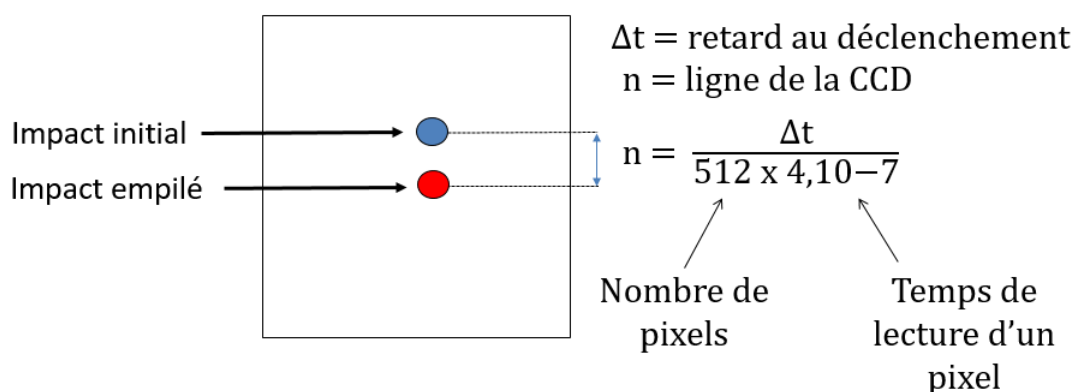


FIGURE 1.2.19 – Empilement lors de la création du tampon mémoire de la caméra.

La caméra CCD a néanmoins quelques contraintes lors de son utilisation. En effet, chaque pixel ne peut accumuler que 400 000 électrons maximum soit 1.44 MeV par pixel (calculé grâce à l'équation 1.2.7). Au-delà de cette valeur, il y a saturation et le signal de sortie n'est plus proportionnel à l'énergie cinétique du fragment incident. Les deux feuilles vont permettre d'éviter l'empilement sur un pixel. En effet, ces deux feuilles vont dissocier les fragments juste avant l'impact (étalement sur quelques pixels seulement) et ainsi éviter que ceux-ci n'arrivent tous au même endroit et provoquent la saturation.

Une autre contrainte est que la caméra a besoin de 160 ms pour traiter un évènement ce qui réduit grandement le taux d'acquisition des données. On s'est limité lors de nos expériences à 5 évènements par seconde pour la caméra ce qui rallonge le temps pour la prise de données pour avoir une statistique raisonnable.

1.2.5.4 Correction de l'efficacité géométrique de la caméra

Au cours de l'expérience la caméra a été détériorée. Le hacheur s'est interrompu pendant la nuit. Le faisceau incident s'est retrouvé non limité et a endommagé la caméra. Cette détérioration a pour résultat une moins bonne collection de charge.

Ceci est illustré sur la figure 1.2.21 (a) où l'on observe un pic parasite à 7 000. Pour corriger cette perte de gain de la CCD, nous avons utilisé le courant inverse de fuite de la CCD. L'image du courant de fuite obtenu à température ambiante (contre -55 °C en fonctionnement normal) en intégrant sur plusieurs minutes est montrée sur la figure 1.2.20 .

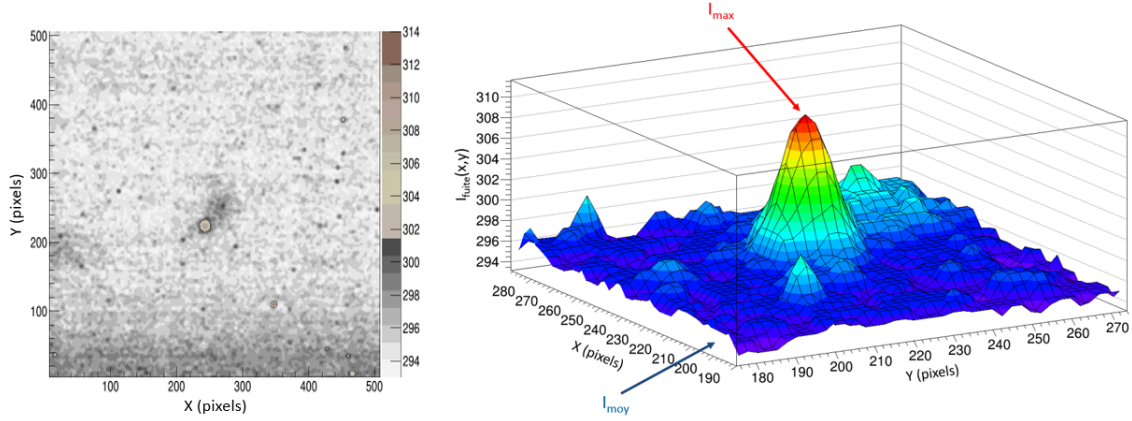


FIGURE 1.2.20 – Image intégrée du courant de fuite de la caméra. L'image de droite est la représentation tridimensionnelle du courant de fuite $I_{fuite}(x, y)$.

On définit $Image[x][y]$ l'image non corrigée et $Image_{corr}[x][y]$ l'image corrigée. On définit $I_{fuite}(x, y)$ l'image du courant de fuite, I_{moy} la moyenne des pixels des zones non endommagées de l'image $I_{fuite}(x, y)$ ($I_{moy} = 295$) et I_{max} le pixel d'intensité maximale de l'image $I_{fuite}(x, y)$.

L'image corrigée s'écrit :

$$Image_{corr}[x][y] = Image[x][y] \times \left(1 + \frac{I_{fuite}[x][y] - I_{moy}}{I_{max} - I_{moy}} \times \alpha\right) \quad (1.2.8)$$

Avec α le facteur de correction du pixel le plus endommagé. On pondère le facteur par le pourcentage d'endommagement du pixel dans la formule $\left(\frac{I_{fuite}[x][y] - I_{moy}}{I_{max} - I_{moy}}\right)$. Par exemple, si un impact touche le pixel le plus endommagé, on a alors $I_{fuite}[x][y] = I_{max}$ et $Image_{corr}[x][y] = Image[x][y] \times (1 + \alpha)$. Ce facteur de correction α est ajusté de telle sorte à obtenir la meilleure correction.

La figure 1.2.21 montre l'effet de la correction appliquée à l'image de la caméra avec α ajusté ($\alpha = 0.3$).

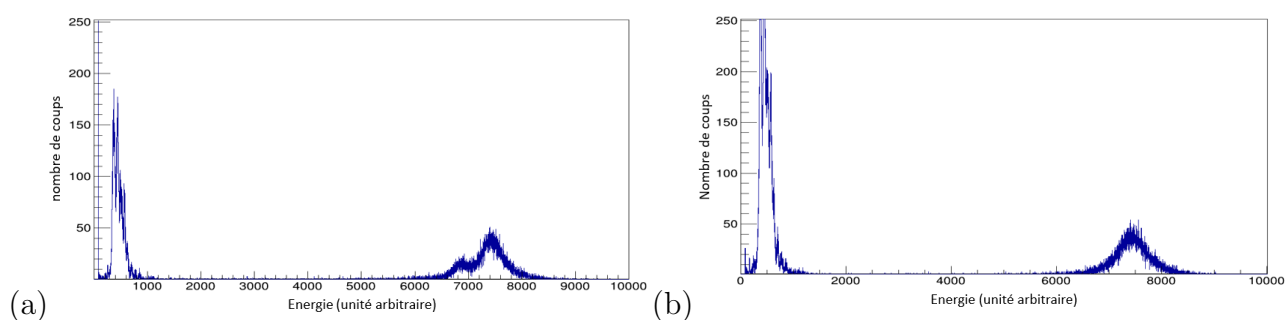


FIGURE 1.2.21 – Correction caméra

1.2.5.5 Configuration géométrique du détecteur AGAT

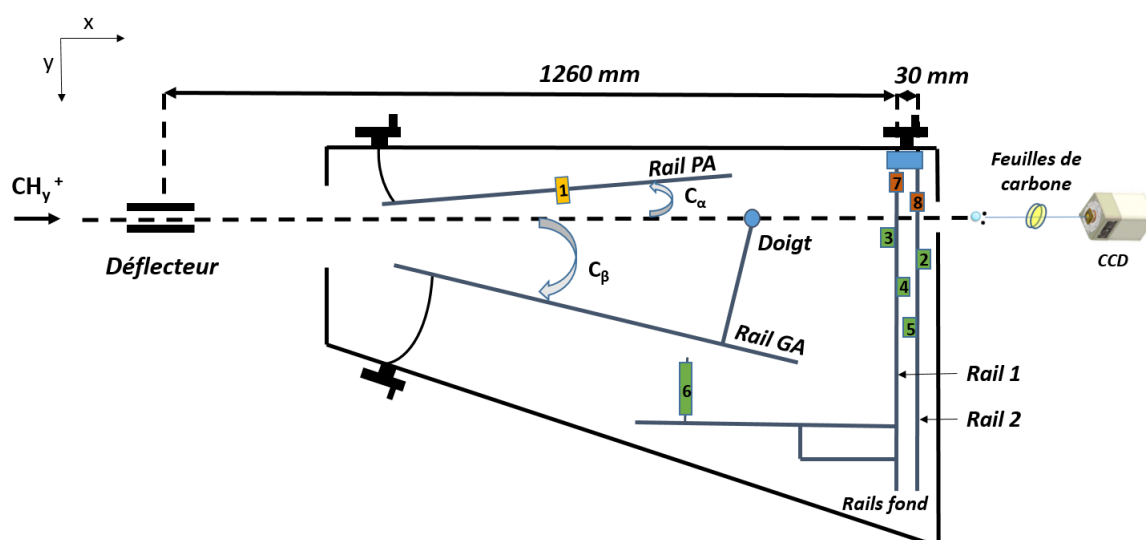


FIGURE 1.2.22 – Chambre de détection

La figure 1.2.22 donne une vue schématique de la chambre de détection. Les détecteurs sont positionnés selon les trajectoires des différents fragments définies par le déflecteur électrostatique présenté au 1.2.4. Les détecteurs notés (7) et (8) sur la figure 1.2.22 sont des détecteurs de diagnostic. Le détecteur (7) se nomme ouvert fond (OF). Il permet de régler le faisceau et est aussi utilisé pour mesurer l'intensité du faisceau durant la mesure du profil du jet au 1.2.2. Le détecteur (8) est nommé Fente Verticale (FV). Il s'agit d'un détecteur silicium masqué par une fente verticale de $140 \mu m$ qui permet de mesurer la taille et la position du faisceau. Une fois la position du faisceau incident obtenu, le champ du déflecteur

électrostatique est réglé en utilisant cette fente.

Le rail petit angle (PA) est situé près de l'axe optique de la ligne et son réglage se fait par rotation. Le détecteur neutre est fixé sur ce rail. Son balayage couvre les angles allant de -2° à $+7^\circ$. Le rail Grand angle (GA), qui est similaire au rail PA, balaye quant à lui les angles allant de 7° à 16° . On y place un fil vertical de 0.5 mm de diamètre (que l'on nomme doigt sur la figure 1.2.22) qui intercepte le faisceau incident afin de ne pas saturer l'acquisition c'est-à-dire de n'appeler l'acquisition que sur les événements physiques de fragmentation. Les rails 1 et 2 se déplacent horizontalement afin de pouvoir placer les détecteurs à leur bonne position ou pour les réglages faisceau.

La caméra se trouve derrière le rail du fond. Pour la détection des fragments neutres, deux configurations de détection sont possibles comme nous l'avons déjà évoqué : la détection des neutres par le détecteur silicium (configuration 1) ou par la caméra CCD (configuration 2). Dans ce dernier cas, le détecteur de neutres de la configuration 1 est placé de façon à ce que son bord soit juste sur le bord de la CCD. Nous reviendrons plus loin sur l'utilité de ce détecteur lors de l'utilisation de la CCD.

La figure 1.2.23 montre l'intérieur de la chambre de détection. Le tableau 1.1 donne les caractéristiques des détecteurs utilisés. Le tableau 1.2 donne les déviations des fragments par le déflecteur électrostatique.

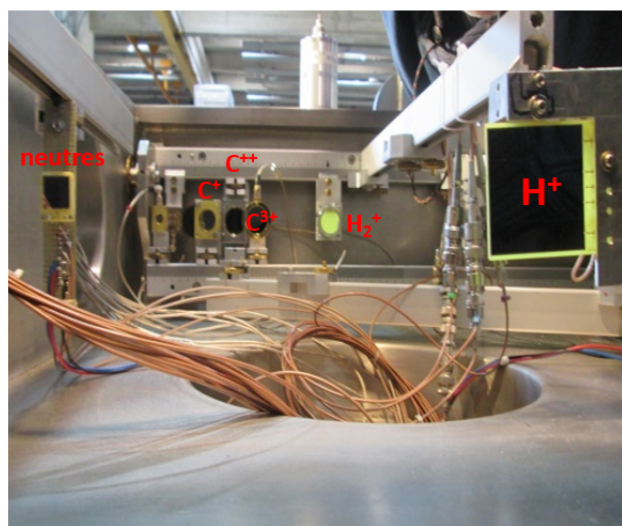


FIGURE 1.2.23 – Intérieur de la chambre de détection

Numéro décteur (1.2.22)	Fragments	Type de décteur	surface de décteur (mm^2)	Position (mm) axe x ($\frac{L}{2} + D$)	Position (mm) axe y
2	C^{2+}	ORTEC	600	1315	64.7
1	Neutres	EPI	144	810	0
3	C^+	ORTEC	300	1260	31.0
4	C^{3+}	ORTEC	600	1270	93.7
5	H_2^+	ORTEC	600	1290	190.4
6	H^+	Canberra	2500	900	265.7

TABLE 1.1 – Caractéristiques des décteurs utilisés.

Fragments	Angle de déviation ($^\circ$)	Position Fragment axe y (en mm)	Position Fragment axe x (en mm)	Numéro décteur
H^+	16.46	265.7	900	6
H_2^+	8.40	190.4	1290	5
H_3^+	5.62	126.9	1290	5
C^+	1.41	31.0	1260	3
CH^+	1.30	28.6	1260	3
CH_2^+	1.21	26.6	1260	3
CH_3^+	1.13	24.8	1260	3
CH_4^+	1.05	23.2	1260	3
C^{2+}	2.82	64.7	1315	2
CH_2^{2+}	2.42	55.5	1315	2
CH_3^{2+}	2.26	51.8	1315	2
CH_4^{2+}	2.11	48.5	1315	2
C^{3+}	4.22	93.7	1270	4

TABLE 1.2 – Déviation angulaire et position des fragments lors de l'expérience avec $\Delta V = 35.6kV$ la tension du décteur électrostatique

1.3 Mise en œuvre de la détection.

1.3.1 Électronique

Nous allons maintenant présenter l'électronique et le fonctionnement de l'acquisition qui nous ont permis d'enregistrer les signaux issus des différents détecteurs. La figure 1.3.1 présente le schéma de l'électronique pour les différents détecteurs.

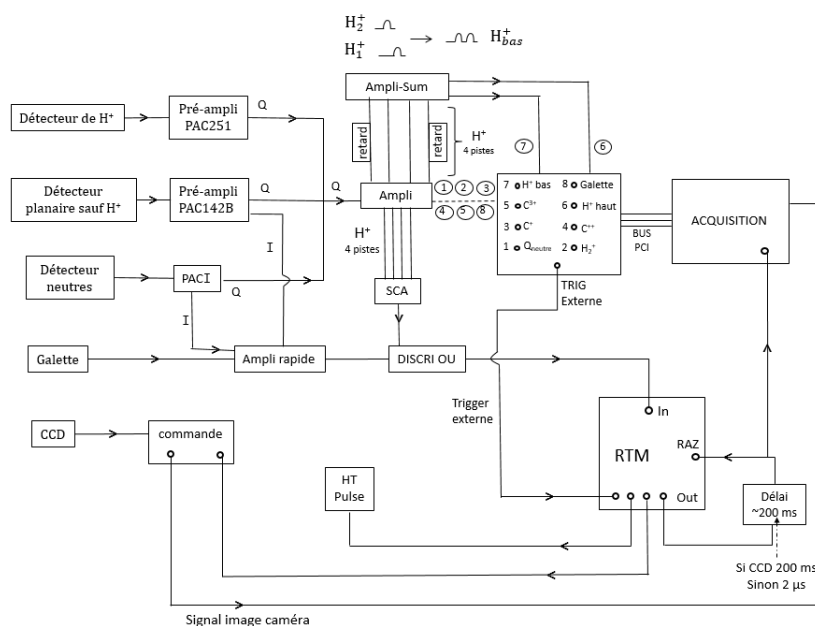


FIGURE 1.3.1 – Électronique pour les détecteurs silicium

Le détecteur de H^+ est composé de 4 pistes. Nous utilisons un détecteur de 4 pistes car les dimensions du détecteur de H^+ doivent être suffisamment grandes pour détecter tous les H^+ . Or un détecteur silicium simple de cette taille aurait une capacité trop élevée, ce qui augmenterait le bruit de manière considérable. Chacune des pistes est reliée à un préamplificateur (Ganil PAC 241) fournissant un signal de charge. Ces quatre signaux de charge sont amplifiés par un amplificateur. Après amplification 2 voies uniquement sont disponibles pour la détection des H^+ . En effet nous avons prévu d'utiliser un CAMAC composé d'ADC qui nous aurait permis la mesure des amplitudes des signaux de charge. Cet instrument est tombé en panne. Il a donc fallu mesurer tous les signaux avec les 8 voies du numériseur. Pour cela nous avons utilisé un amplificateur somme. On somme les signaux des pistes du H^+ deux par deux en décalant au préalable l'une des pistes grâce à un amplificateur à retard. Les signaux de charges sont ensuite numérisés et envoyés

à l'acquisition des données via un bus PCI. Les sorties charges sont aussi reliées à un SCA (Single Channel Analyser). En effet le SCA fournit un signal logique si l'une des pistes du détecteur de H^+ (via un seuil fixé) réagit lors de la détection d'un H^+ ce qui servira pour le déclenchement de l'acquisition.

Les autres détecteurs planaires sont reliés à des pré-amplificateurs ORTEC PAC 142B (sauf le détecteur de neutres qui est relié à un PACI) possédant une voie charge (Q) et une voie courant (I). Les voies courant des détecteurs silicium sont utilisées pour le déclenchement et la voie charge pour la détection. Le signal de charge Q est amplifié, numérisé puis envoyé à l'acquisition. Le signal de courant est amplifié grâce à un amplificateur rapide et transformé en signal logique avec un discriminateur à seuil.

Le signal issu de la galette est envoyé à un amplificateur rapide et lui aussi transformé en signal logique utilisé pour la détection de l'ion de recul He^+ .

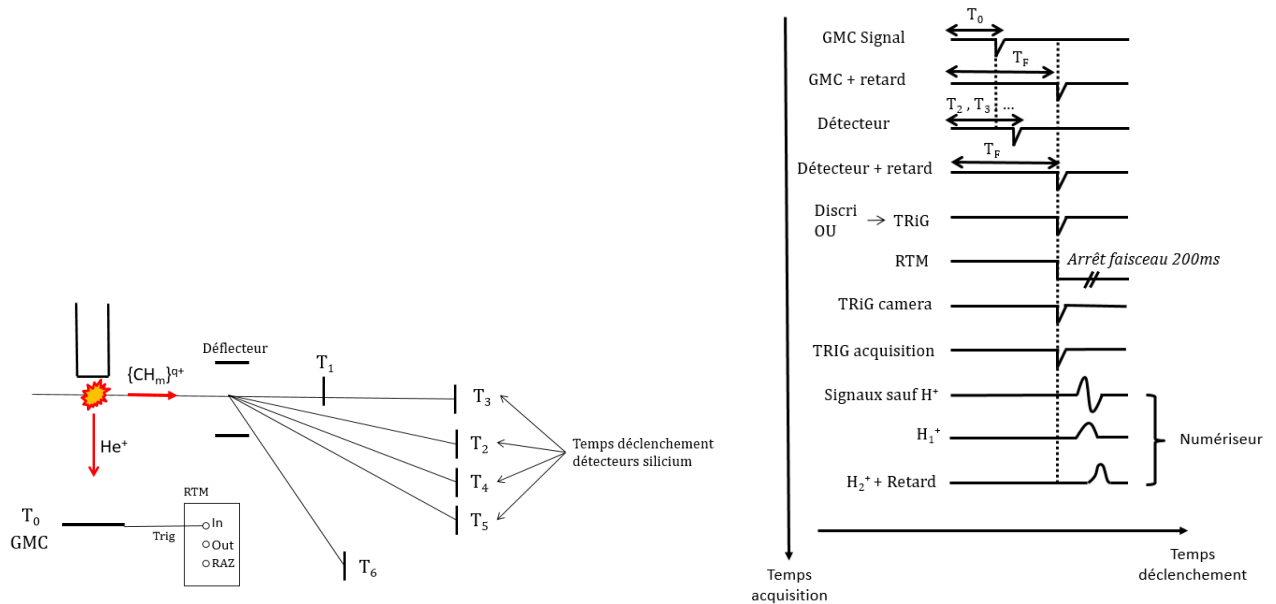


FIGURE 1.3.2 – Chronogramme de l'acquisition des signaux

Le principe de détection repose sur une détection synchrone de tous les appareils. Un chronogramme de l'expérience est donné sur la figure 1.3.2. Les signaux logiques issus de tous les détecteurs, sont transmis à un module réalisant un « ou ». Le signal de sortie, correspondant donc à un événement physique détecté, est envoyé à l'entrée du RTM. Ce module permet d'assurer la corrélation des événements. Une bascule logique se ferme après chaque impulsion afin de laisser le temps à tous les signaux d'être enregistrés. Ce temps est de 200 ms pour la configuration avec caméra (laissant le temps pour l'enregistrement de l'image durant 160 ms) et de

2 μ s avec la configuration sans caméra. Le signal de sortie du RTM déclenche l'enregistrement de l'image de la caméra lors d'un évènement physique et lance l'acquisition des données du numériseur pour l'évènement. Une fois l'acquisition terminée grâce au délai instauré le blocage se lève et l'acquisition est libre d'accueillir un nouvel évènement.

Comme on observe sur la figure 1.3.1, on notera que le RTM envoie aussi un signal trigger pour déclencher la Haute tension et ainsi couper le faisceau à chaque évènement.

1.3.2 Fonctionnement du système d'acquisition

La figure 1.3.3 présente le principe de fonctionnement de l'acquisition.

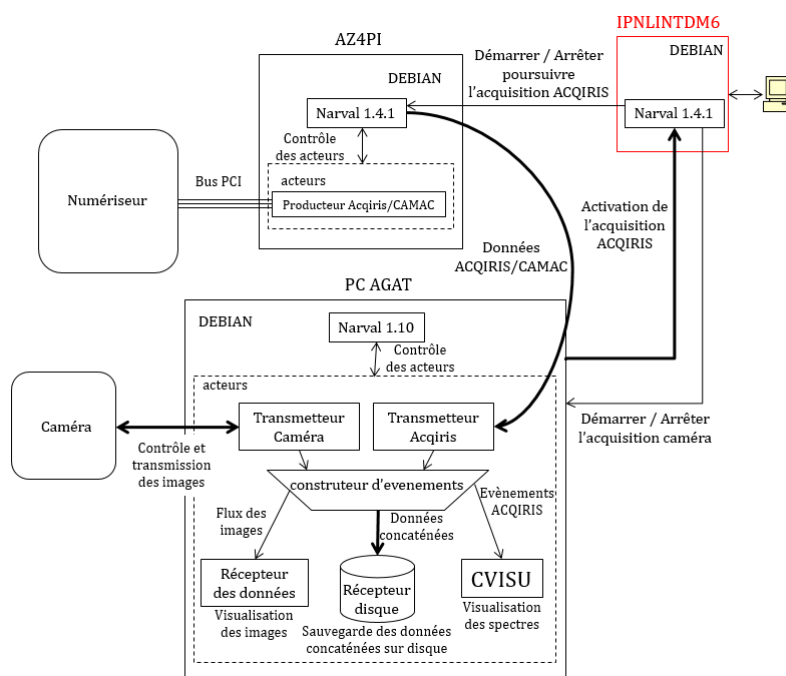


FIGURE 1.3.3 – Fonctionnement de l'acquisition

L'acquisition est contrôlée par trois ordinateurs. L'ordinateur AZ4PI qui est connecté au numériseur via un BUS PCI collecte les données des détecteurs silicium et de la galette. L'ordinateur IPNLINTDM6 qui va arrêter, démarrer et commander l'acquisition et l'ordinateur PCAGAT qui collecte les données issues de la caméra. Le programme informatique qui a pour rôle d'envoyer des ordres aux différents modules, nommés acteurs, se prénomme NARVAL et a été développé par Grave et al. en 2005 [64] (Nouvelle Acquisition temps-Réel Version avec Linux). C'est le chef

d'orchestre ; il supervise l'acquisition et achemine les données en temps réel vers différents consommateurs dont la visualisation des signaux après traitements pour un contrôle en ligne de l'expérience ou encore l'écriture sur disque pour l'analyse postérieure. L'acteur premier utilisé dans l'acquisition est le producteur. Il collecte les données électroniques et s'occupe de la relecture des données. Il injecte les données dans le flot de données de NARVAL. Les intermédiaires auront pour rôle de transmettre les données et de construire les évènements. Les flots de données terminent dans les consommateurs qui vont générer des histogrammes et s'occuper du stockage des évènements.

L'acquisition est d'abord démarrée au niveau de la caméra via PC AGAT. Les acteurs de PCAGAT sont indiqués dans la figure 1.3.3. Une fois démarrée c'est l'acquisition ACQIRIS reliée au numériseur qui est mise en route par ordre de l'ordinateur IPNLINTDM6. L'acquisition est déclenchée par le trigger en sortie du RTM qui figure sur le schéma 1.3.1. À chaque donnée informatique est associée une date et une heure afin de synchroniser les évènements issus de la caméra et du numériseur. Pour permettre la synchronisation des données, Narval fait patienter l'acquisition au niveau d'AZ4PI afin de laisser le temps à PC AGAT d'engendrer les images issues de la caméra. PCAGAT ne reçoit pas les données d'ACQIRIS tant qu'il n'a pas terminé de traiter les anciennes. Une fois la récolte terminée, PC AGAT reçoit à la fois les données issues de la caméra dans le transmetteur Caméra et les données issues du numériseur dans le transmetteur Acqiris. Il construit alors un évènement qui recueille les données tamponnées de l'heure provenant du transmetteur Acqiris et du transmetteur caméra. Il compare alors les heures tamponnées, afin d'éviter toute décorrélation entre les données caméra et Acqiris et s'assure qu'il s'agit bien d'un même évènement. Les ordinateurs PCAGAT et AZ4PI sont bien sûr réglés à la même heure afin d'éviter tout décalage des horloges. En outre, il faut bien régler la porte de temps où on estime qu'il s'agit d'un seul évènement (200 ms).

Au final, les données caméra et acqiris sont concaténées en un seul évènement. Les données finales sont ensuite envoyées à des consommateurs. Le premier consommateur sauvegarde les données dans un disque dur sous un format figé qui contient pour chaque évènement les signaux de charge numérisés et l'image de la caméra correspondante. Le second nommé CVISU, reçoit le flux de données et génère les spectres et histogrammes. Ce consommateur nous permet de visualiser en temps réel les données enregistrées et de surveiller toutes anomalies sur les détecteurs. Enfin, le flux d'images est envoyé par la caméra à un dernier consommateur qui affiche les images dans une fenêtre SDL (Simple Direct Layer) de contrôle. On peut donc aussi voir les images enregistrées par la caméra en temps réel.

1.4 Réductions des données

Deux configurations de données sont à réduire. La première est constituée de l'enregistrement des 8 voies du numériseur (configuration 1 : la caméra CCD est remplacée par le détecteur silicium cf. section 1.2.2) et la seconde est constituée des 8 voies du numériseur et de l'image de la caméra (configuration 2) . La figure 1.4.1 nous donne la structure des données :

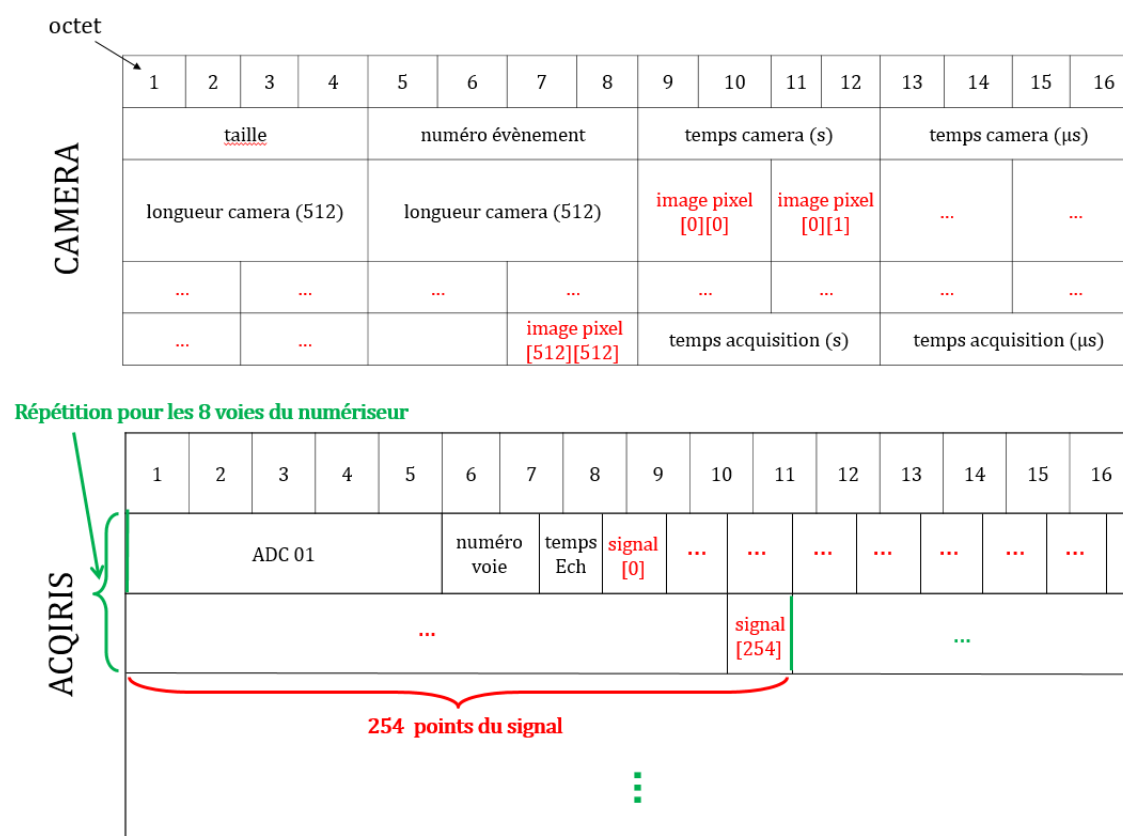


FIGURE 1.4.1 – Format des données

Cette structure est reproduite pour chaque évènement. Dans le cas de la configuration 1 seules les données Acquis sont écrites. Pour la configuration 2, les données caméra puis acquies sont écrites à la suite pour chaque évènement.

1.4.1 Traitement du signal des détecteurs silicium.

1.4.1.1 Traitement des détecteurs silicium planaires

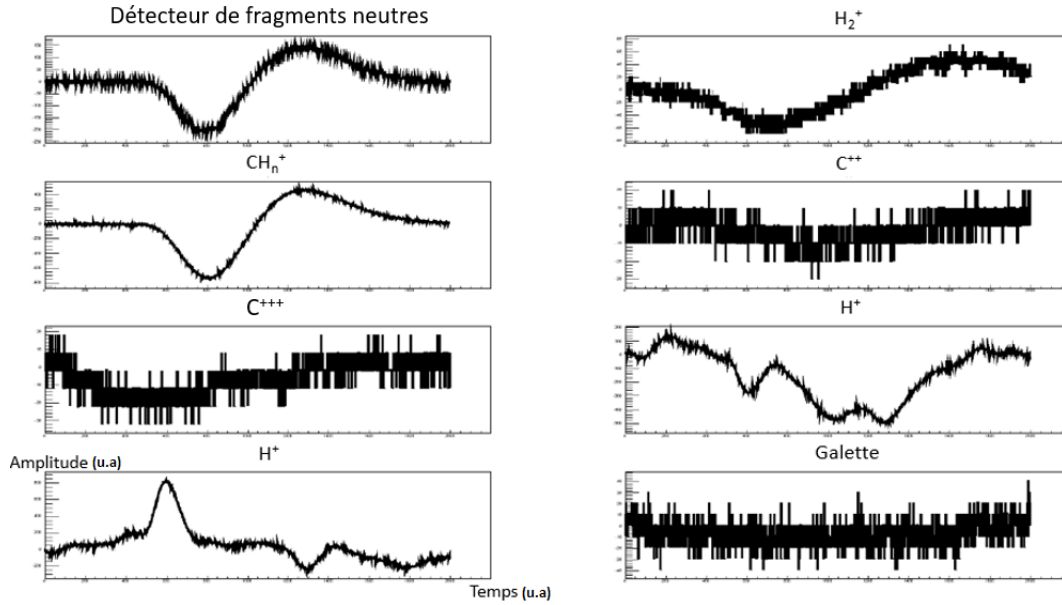


FIGURE 1.4.2 – Signaux des 8 voies du numériseur

La figure 1.4.2 montre un exemple des données pour un évènement des 8 voies du numériseur. Les signaux de charge sont bruités et en général ont un offset dépendant du détecteur. La première étape du traitement consiste à soustraire l'offset qui est obtenu en moyennant les points avant le signal. Pour diminuer le bruit, on peut utiliser un filtre de lissage linéaire. Il s'agit d'une moyenne glissante du signal sur $n+1$ points. L'application de ce filtre fait que chaque point échantillonné est substitué par la valeur moyenne des $n/2$ valeurs alentours. Soit $S(k)$ un signal échantillonné sur N points, le filtre s'écrit :

$$\overline{S(k)} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=-n/2}^{n/2} S(k+i), \text{ avec } n \text{ impair}$$

Sur la figure 1.4.3 on observe l'effet du filtrage linéaire (moyenne glissante sur 51 points) sur la détecteur CH_y^+ qui améliore la qualité du signal.

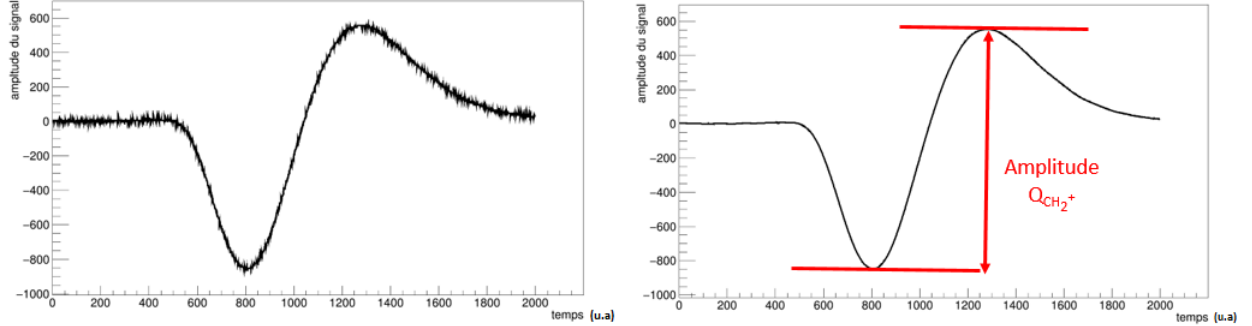


FIGURE 1.4.3 – Filtrage du signal de charge. A gauche le signal de charge non filtré du détecteur CH_y^+ . A droite le signal de charge filtré.

Une fois le signal filtré, on mesure l'amplitude des signaux de charge des différentes voies et on construit le spectre en énergie des différents détecteurs comme montré sur la figure 1.2.11. On réduit donc les signaux à une amplitude du signal de charge qui s'identifie à un fragment grâce au spectre en énergie, comme nous l'avons déjà discuté (voir figure 1.2.11).

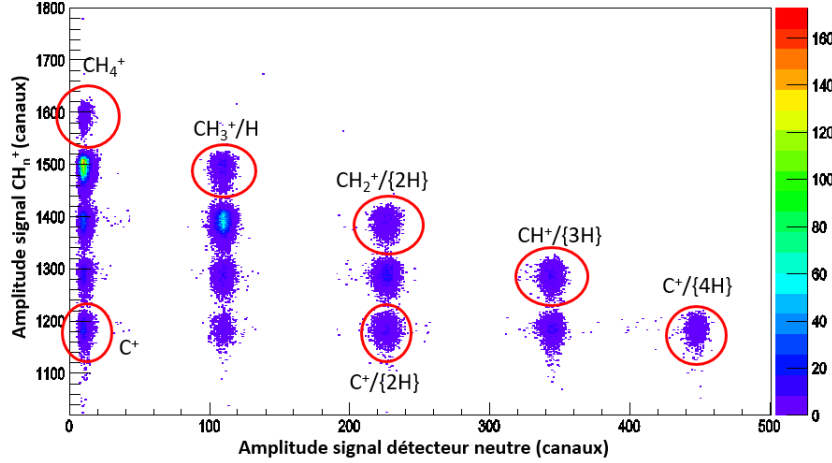


FIGURE 1.4.4 – Spectre bidimensionnel du détecteur CH_y^+ en fonction du détecteur silicium de neutre lors de la collision $CH_4^+ \rightarrow He$ pour la configuration sans caméra.

La figure 1.4.4 présente un exemple d'un spectre bidimensionnel de l'amplitude du signal de charge du détecteur de CH_y^+ en fonction de l'amplitude du signal de

charge du détecteur de neutre. On observe plusieurs paquets qui correspondent à l'arrivée en coïncidence de fragments neutres et d'ions CH_y^+ . Les accolades mettent en évidence qu'avec le détecteur de neutre planaire on ne peut résoudre les empilements. Comme par exemple $\{2H\}$, qui correspond aux fragments H/H et H_2 qui ne peuvent être distingués.

1.4.1.2 Traitement du détecteur de H^+

La figure 1.4.5 montre un évènement pour un H^+ impactant les détecteurs. Comme pour les détecteurs planaires une moyenne glissante est appliquée.

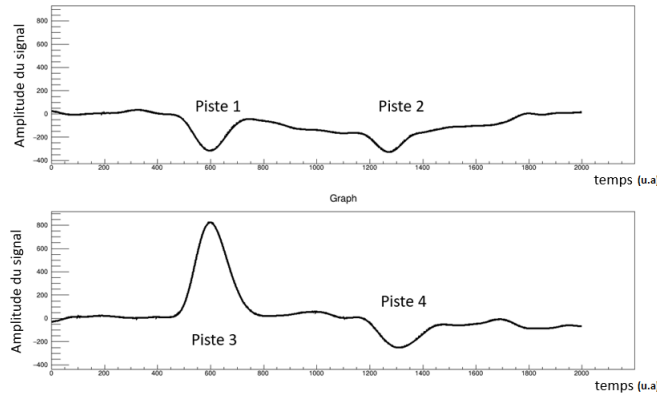


FIGURE 1.4.5 – Signaux sommés du détecteur de H^+ sur deux voies du numériseur

Sur l'évènement montré, le H^+ est détecté par la piste 3. On observe que toutes les autres pistes ont un signal négatif. Ce qui implique la non-proportionnalité de l'amplitude du signal de charge positive avec la masse des H^+ détectés dans certains cas.

Prenons le cas de la figure 1.4.5 où la piste 3 est touché par un H^+ . On appelle Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4 l'amplitude des signaux positifs sur les pistes 1,2,3 et 4 respectivement et ΔQ_1 , ΔQ_2 , ΔQ_3 et ΔQ_4 l'amplitude des signaux de charges négatives (de rebond qui correspondent à un retour de charges sur les autres pistes). On notera Q_H l'amplitude du signal de charge positive d'un H^+ et ΔQ_H l'amplitude du signal de charge négative d'un H^+ , Q_{tot} la somme des amplitudes des signaux positifs. On supposera que les gains des pistes des détecteurs sont égaux afin de simplifier les équations (expérimentalement on a réglé les gains des pistes de manière à ce qu'il soient grossièrement égaux puis un ajustement fin a été réalisé à l'analyse). ΔQ_H et Q_H seront donc supposés identiques pour toutes les pistes. On peut donc écrire les amplitudes des signaux de chacune des pistes :

$$\begin{cases} Q_1 = -\Delta Q_3 = -\Delta Q_H \\ Q_2 = -\Delta Q_3 = -\Delta Q_H \\ Q_3 = Q_H \\ Q_4 = -\Delta Q_3 = -\Delta Q_H \end{cases} \quad (1.4.1)$$

$$Q_{tot} = Q_3 = Q_H \quad (1.4.2)$$

Ici ΔQ_3 vaut ΔQ_H car un seul H^+ touche la piste 3. Il est important de préciser que l'amplitude du signal de charge négatif ΔQ_i de la piste i est proportionnel au nombre k de H^+ qui touchent la piste, autrement dit $\Delta Q_i = k * \Delta Q_H$. Dans le cas qui vient d'être décrit, le signal positif est proportionnel à la masse du fragment H^+ impactant la piste. Prenons maintenant le cas de la détection de 4 H^+ .

Premier cas : 1 H^+ est détecté sur chacune des pistes.

$$\begin{cases} Q_1 = Q_H - \Delta Q_2 - \Delta Q_3 - \Delta Q_4 = Q_H - 3\Delta Q_H \\ Q_2 = Q_H - \Delta Q_1 - \Delta Q_3 - \Delta Q_4 = Q_H - 3\Delta Q_H \\ Q_3 = Q_H - \Delta Q_1 - \Delta Q_2 - \Delta Q_4 = Q_H - 3\Delta Q_H \\ Q_4 = Q_H - \Delta Q_1 - \Delta Q_2 - \Delta Q_3 = Q_H - 3\Delta Q_H \end{cases} \quad (1.4.3)$$

$$Q_{tot} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 4Q_H - 12\Delta Q_H \quad (1.4.4)$$

Deuxième cas : 2 H^+ sont détectés sur la même piste (la piste 3 par exemple) et un H^+ sur deux autres piste (pistes 1 et 2) .

$$\begin{cases} Q_1 = Q_H - \Delta Q_2 - \Delta Q_3 = Q_H - 3\Delta Q_H \\ Q_2 = Q_H - \Delta Q_3 - \Delta Q_1 = Q_H - 3\Delta Q_H \\ Q_3 = 2Q_H - \Delta Q_2 - \Delta Q_1 = 2Q_H - 2\Delta Q_H \\ Q_4 = -\Delta Q_1 - \Delta Q_2 - \Delta Q_3 - 0 = -\Delta Q_H - \Delta Q_H - 2\Delta Q_H = -4\Delta Q_H \end{cases} \quad (1.4.5)$$

$$Q_{tot} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 4Q_H - 8\Delta Q_H \quad (1.4.6)$$

Troisième cas : 3 H^+ sont détectés sur la même piste (la piste 3 par exemple) et un H^+ sur une autre piste (piste 2 par exemple) .

$$\begin{cases} Q_1 = -\Delta Q_2 - \Delta Q_3 = -\Delta Q_H - 3\Delta Q_H = -4\Delta Q_H \\ Q_2 = Q_H - \Delta Q_3 = Q_H - 3\Delta Q_H \\ Q_3 = 3Q_H - \Delta Q_2 = 3Q_H - \Delta Q_H \\ Q_4 = -\Delta Q_2 - \Delta Q_3 = -\Delta Q_H - 3\Delta Q_H = -4\Delta Q_H \end{cases} \quad (1.4.7)$$

$$Q_{tot} = Q_2 + Q_3 = 4Q_H - 4\Delta Q_H \quad (1.4.8)$$

Quatrième cas : les 4 H^+ sont détectés sur la même piste (la piste 3 par exemple).

$$\begin{cases} Q_1 = -\Delta Q_3 = -4\Delta Q_H \\ Q_2 = -\Delta Q_3 = -4\Delta Q_H \\ Q_3 = 4Q_H \\ Q_4 = -\Delta Q_3 = -4\Delta Q_H \end{cases} \quad (1.4.9)$$

$$Q_{tot} = Q_3 = 4Q_H \quad (1.4.10)$$

On voit sur ces exemples que la charge totale Q_{tot} dépend du nombre de pistes touchées et n'est pas proportionnelle au nombre de H^+ dans chaque cas. Pour obtenir le signal de charge, il faudrait prendre en compte tous les cas possibles et les corriger.

Il existe une méthode plus simple. Pour les pistes non touchées par un H^+ (en gras dans les équations précédentes), l'amplitude du signal négatif est proportionnelle au nombre de H^+ détectés par les 4 pistes et indépendante du nombre de pistes touchées, comme on peut le voir sur les équations des cas 2,3 et 4 présentés précédemment (exemple de Q_1 et Q_4 pour le deuxième cas). Utiliser les signaux négatifs a un intérêt supplémentaire. L'information est proportionnelle au nombre de pistes non touchées. Par exemple pour le cas 4, Q_1 , Q_2 et Q_4 donnent 3 signaux proportionnels aux 4 H^+ détectés. Le fait d'avoir une multiplication de l'information diminue l'erreur sur la mesure.

Pratiquement, pour chaque événement la quantité dQ_i est définie par :

$$\begin{cases} dQ_i = Q_i & \text{si } Q_i < 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.4.11)$$

puis on calcule une amplitude moyenne ΔQ_{moy} :

$$\Delta Q_{moy} = \sum_{i=1}^4 \frac{dQ_i}{n} \quad (1.4.12)$$

avec n le nombre de pistes non touchées (signal avec une polarité négative). ΔQ_{moy} est alors directement proportionnel au nombre de H^+ détectés.

Dans le cas où les 4 pistes sont touchées, on observe un signal positif sur les 4 pistes (cas 1 avec 1 H^+ sur chaque piste). On définit $\overline{\Delta Q_H}$ l'amplitude du signal de charge négatif moyen d'un H^+ . Dans ce cas ΔQ_{moy} est fixé à $\Delta Q_{moy} = -4\overline{\Delta Q_H}$.

La figure 1.4.6 donne une représentation bidimensionnelle entre l'amplitude du détecteur de H^+ (ΔQ_{moy}) et l'amplitude du signal du détecteur CH_y^+ . On résout bien le nombre de H^+ détectés. On remarquera sur cette figure un bruit important

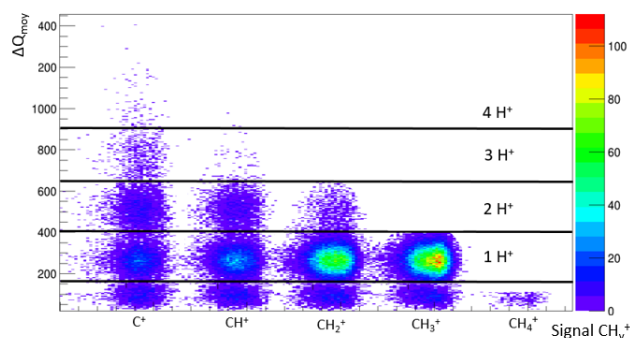
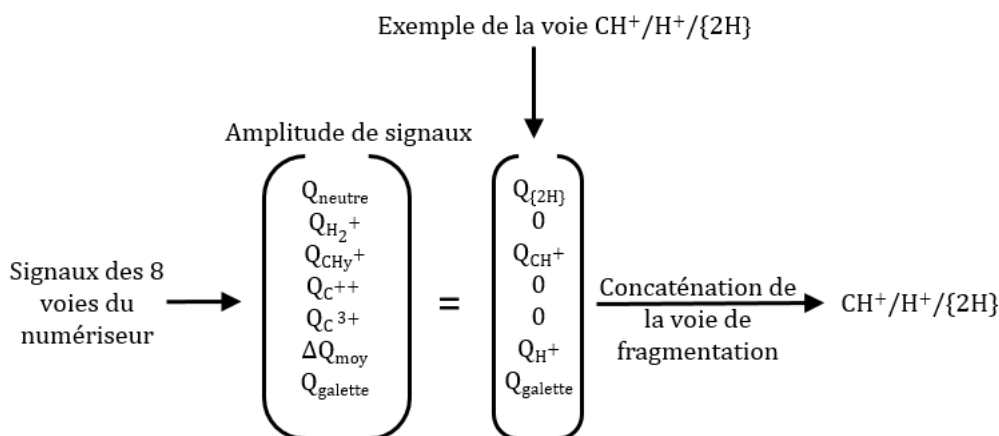


FIGURE 1.4.6 – spectre bidimensionnel de l'amplitude ΔQ_{moy} en fonction de l'amplitude du signal du détecteur CH_y^+ .

et une faible résolution du détecteur de H^+ provenant d'un endommagement de ce détecteur lors d'une manipulation.

1.4.1.3 Construction des voies de fragmentation pour la configuration sans caméra

La figure 1.4.7 montre comment la voie de fragmentation est déterminée dans le cas de la configuration sans caméra.



peut être associée. Aussi, en concaténant (cf. figure 1.4.7) les caractères du vecteur masse de l'évènement on obtient la voie de fragmentation. Les accolades, comme déjà introduit, signifient dans ce cas que le $\{2H\}$ regroupe les fragments H_2 et H/H . Avec le détecteur silicium planaire neutre, on ne peut pas les distinguer. La configuration 2 avec caméra permet de résoudre ces empilements de fragments neutres.

1.4.2 Traitement des données issues de la caméra

Nous allons maintenant décrire le traitement des données issues de la caméra. La première étape consiste à soustraire le bruit de fond. La deuxième étape consiste à identifier et localiser les fragments. La dernière étape consiste à construire les différentes voies de fragmentation.

1.4.2.1 Soustraction du bruit de fond

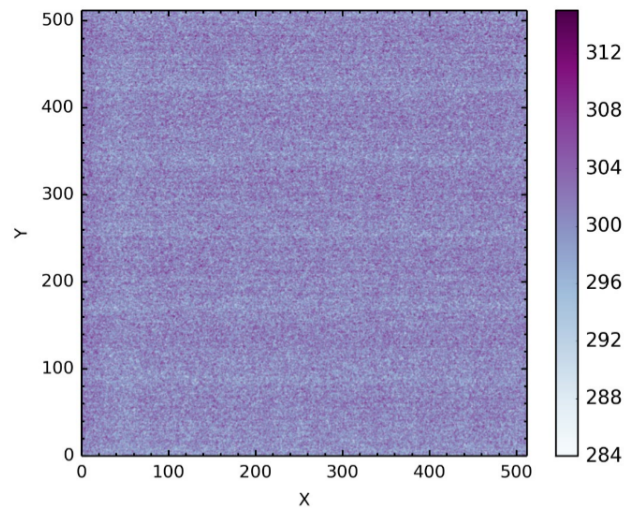


FIGURE 1.4.8 – Image de la caméra avant la soustraction du fond

Un exemple d'une image sans évènement est montré sur la figure 1.4.8. On observe sur cette figure des oscillations du fond formant des lignes horizontales. Ces oscillations varient d'une image à l'autre. Pour s'en affranchir un fond est calculé ligne par ligne en faisant la moyenne des 25 premiers canaux en horizontale. La valeur moyenne du fond est de 300 et l'oscillation autour de cette moyenne est d'environ 10.

1.4.2.2 Localisation et identification des fragments

Pour localiser le fragment, on fixe un seuil à 350 (le bruit de fond étant en moyenne à 300). On parcourt l'image pixel par pixel et on repère le pixel d'intensité maximale. Si son intensité est inférieure au seuil alors cela signifie qu'il n'y a pas de fragments. En revanche, si son intensité est supérieure à ce seuil, on découpe un carré dans l'image autour de ce pixel. On choisit un carré de 6×6 pixels. Cette taille est suffisante pour englober tous les pixels touchés lors de l'impact et suffisamment petite pour ne pas inclure un second impact qui se trouverait à côté. D'autre part, cela permet de traiter uniquement le carré et non pas l'image entière ce qui réduit considérablement le temps de traitement.

Une fois que les fragments sont localisés, on peut les identifier. Comme nous l'avons vu précédemment la caméra agit comme un détecteur silicium. L'énergie du fragment est donc proportionnelle au nombre d'électrons recueillis. En d'autres termes, l'énergie du fragment E_c est proportionnelle à la somme des intensités des pixels touchés et s'exprime :

$$E_c = k * \sum_{x \in \zeta} \sum_{y \in \zeta} p[x][y] \quad (1.4.13)$$

Avec k une constante de proportionnalité, ζ le contour 6×6 pixels réalisé lors de la localisation de l'impact et $p[x][y]$ l'intensité des pixels de la caméra. On calcule donc la somme des pixels impactés par le fragment et on construit le spectre en énergie comme nous l'avons déjà montré sur la figure 1.2.17. On observe sur cette figure un pic pour le carbone et un pour l'hydrogène ce qui permet donc d'identifier les différents fragments selon leur énergie.

Un évènement de la caméra est, à la suite de ces traitements, constitué de N impacts localisés en x, y et de leur type atomique carbone ou hydrogène. Pour distinguer si deux atomes forment un fragment moléculaire, on utilise la distribution de distance des atomes. La figure 1.4.9 montre un exemple de distribution de distances entre deux hydrogènes.

On observe un pic et une distribution bien plus large. Il s'agit en fait de la somme de deux distributions : le premier pic correspond aux fragments H_2 , la faible distance entre les fragments reflète la dispersion des fragments par la feuille de carbone proche de la caméra (voir section 1.2.5.3). La seconde distribution large correspond quant à elle, à la distance entre $2H$ produits par la dissociation. On définit une distance limite que l'on nomme D_{lim} ($D_{lim} = 35 \pm 5$ pixels). Si la distance entre deux fragments est en dessous de D_{lim} ces fragments sont liés, sinon ils ne le sont pas. On identifiera ainsi les fragments.

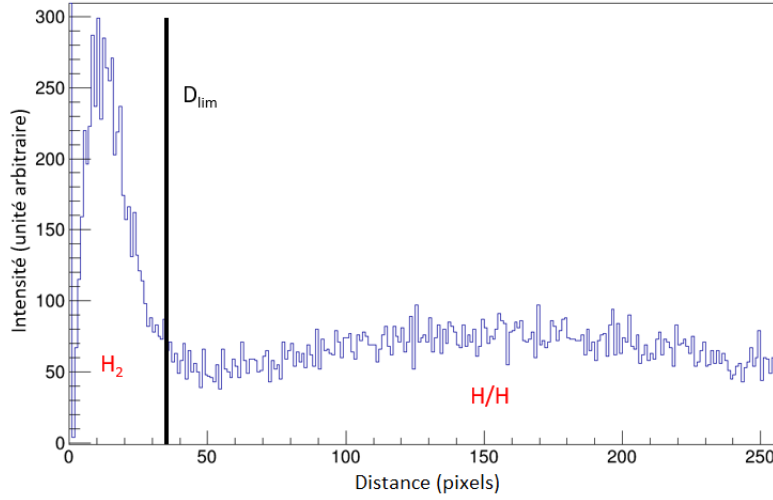


FIGURE 1.4.9 – Spectre des distances entre deux hydrogènes pour les voies neutres.

1.4.2.3 Construction des voies de fragmentation neutre

La figure 1.4.10 montre deux images de la caméra pour les voies $C/H/H$ et C/H_2 .

Numériquement, il est pratique de développer un algorithme qui construit les voies de fragmentation. La première étape consiste à numéroter chacun des fragments atomiques détectés et à mesurer chacune des distances entre les fragments comme indiquée sur la figure 1.4.10. On construit alors un vecteur pour la construction des différentes voies de fragmentation. Ce vecteur aura un nombre de composantes égal au nombre d'atomes. Prenons l'exemple de la voie $C/H/H$. Il y a 3 fragments donc le vecteur $\vec{G}$ a 3 composantes. Ce vecteur est d'abord initialisé à 0 :

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{atome1} \\ \text{atome2} \\ \text{atome3} \end{matrix} \quad (1.4.14)$$

On définit les différentes distances entre les atomes $D_{1/2}$, $D_{1/3}$ et $D_{2/3}$. L'idée est la suivante : si les distances inter-atomiques sont plus petites que la distance limite définie dans la figure 1.4.9 cela signifie que les deux atomes sont liés. On égalise dans ce cas leurs composantes. En revanche, si les distances inter-atomiques sont plus grandes que la distance limite, les atomes ne sont pas liés. Dans ce cas, on incrémente de 1 les composantes des atomes non liés. En ce qui concerne la voie $C/H/H$, on commence par le premier atome. On a : $D_{1/2} > D_{lim}$ et $D_{1/3} > D_{lim}$. On incrémente de 1 les composantes 2 et 3. On obtient le vecteur :

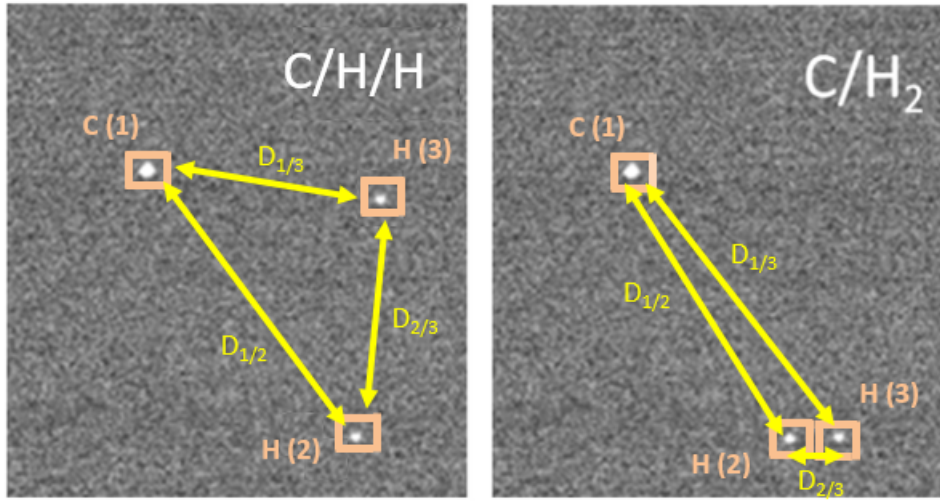


FIGURE 1.4.10 – Image de la caméra pour deux empilements de même masse. Localisation et identification des fragment pour la voie $C/H/H$ et C/H_2

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} atome1 \\ atome2 \\ atome3 \end{matrix} \quad (1.4.15)$$

On regarde alors l'atome 2 et on exclut les atomes déjà traités (le 1 dans ce cas). On a : $D_{2/3} > D_{lim}$. On incrémente donc de 1 la composante de l'atome 3. On obtient alors le vecteur final.

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \begin{matrix} atome1 \\ atome2 \\ atome3 \end{matrix} \quad (1.4.16)$$

Si deux atomes ont des chiffres distinctifs, c'est qu'ils ne sont pas liés. Si on retranscrit ce vecteur on obtient bien la voie $C/H/H$.

Pour la voie C/H_2 , on a aussi $D_{1/2} > D_{lim}$ et $D_{1/3} > D_{lim}$, donc

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} atome1 \\ atome2 \\ atome3 \end{matrix} \quad (1.4.17)$$

Toutefois $D_{2/3} < D_{lim}$, donc $G(atome2) = G(atome3)$. Le vecteur final s'écrit donc :

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} atome1 \\ atome2 \\ atome3 \end{matrix} \quad (1.4.18)$$

Cet algorithme très simple permet de construire numériquement de manière efficace toutes les voies de fragmentation neutre. Au final, en traitant en coïncidence tous les détecteurs et la caméra on reconstruit toutes les voies de fragmentation.

1.4.2.4 Construction des voies de fragmentation pour la configuration avec caméra

Pour reconstruire les différentes voies de fragmentation, on regarde en coïncidence les détecteurs silicium et les images de la caméra CCD. La figure 1.4.11 montre comment on construit la voie de fragmentation pour la configuration avec caméra sur l'exemple de la voie $CH^+/H^+/H/H$:

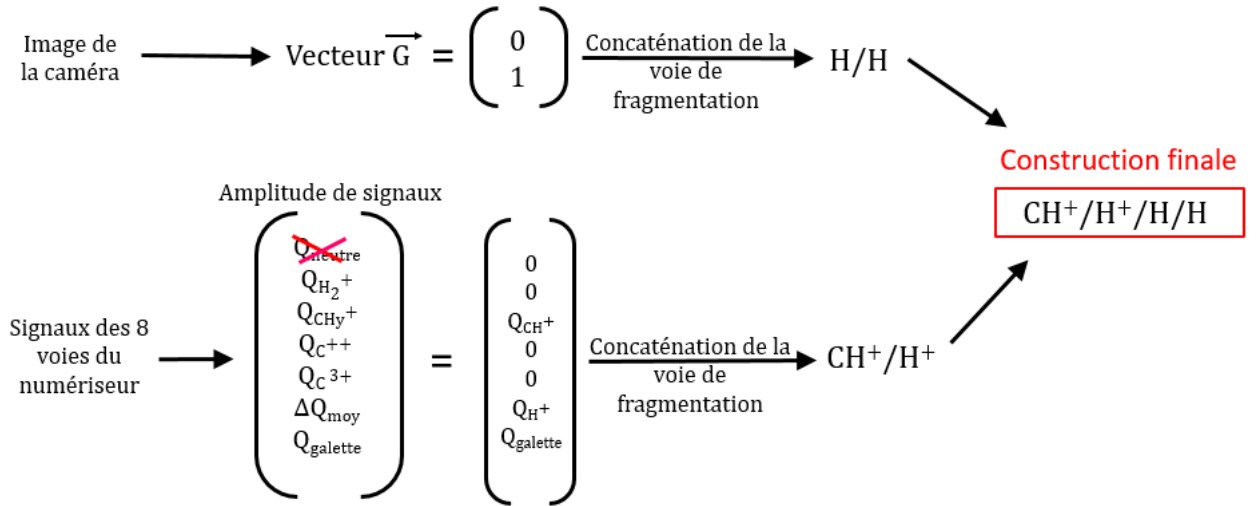


FIGURE 1.4.11 – Construction de la voie de fragmentation pour la configuration avec caméra pour l'évènement $CH^+/H^+/H/H$

1.4.2.5 Efficacité géométrique de la caméra et correction

La figure 1.4.12 représente le cône d'émission des fragments après fragmentation. Si l'on suppose l'émission à 90° ($\varphi = 90^\circ$), dans le référentiel du centre de masse, d'un fragment de masse m , avec une énergie cinétique E_c (eV) et une vitesse du centre de masse V_{CM} (MeV) l'angle d'ouverture dans le laboratoire s'écrit (d'après l'équation 1.4.37) :

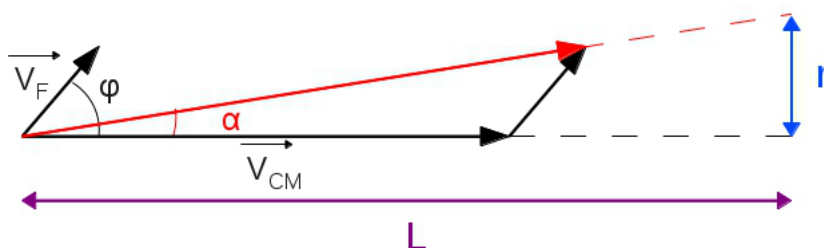


FIGURE 1.4.12 – Angle d'émission des fragments

$$\alpha = \arctan\left(\frac{\sqrt{\frac{2E_c}{m}}}{V_{CM}}\right) \quad (1.4.19)$$

On observe cet angle sur le schéma 1.4.12. L'angle d'émission des fragments est d'autant plus grand que l'énergie cinétique du fragment est grande et sa masse petite. Ainsi l'hydrogène peut être émis dans un cône d'émission de grand angle au sommet par rapport au carbone. Le détecteur silicium planaire de neutres, lorsqu'il est utilisé, est suffisamment proche de la zone de collision (1318 mm) pour détecter tous les hydrogènes. La caméra CCD quant à elle, ne peut couvrir tous les angles d'émission de l'hydrogène étant située à 2435 mm (la caméra CCD ne peut pas être rapprochée à cause de contraintes mécaniques). Pour certaines voies de fragmentation, il est donc possible de ne pas être en mesure de détecter tous les atomes d'hydrogène.

La figure 1.4.13 montre la position des impacts d'hydrogène pour la voie $C^+/H^+/H$ avec une représentation cartésienne puis polaire. Pour la représentation polaire, le rayon r et l'angle correspondent respectivement à la distance au barycentre moyen du faisceau incident et l'angle à partir de l'horizontal passant par le barycentre moyen dans le sens trigonométrique. Le barycentre a été fixé à partir du barycentre moyen des fragments neutres complets ($x=178$ pixels ; $y=219$ pixels). On voit dans le repère polaire sur la figure 1.4.13 qu'à partir d'un certain rayon l'efficacité de détection n'est plus de 100 %, car certains angles ne sont pas accessibles. Il s'agit des bords de la caméra qui délimitent l'espace polaire.

On suppose que l'émission de H est isotrope, donc indépendante de l'angle dans le repère du centre de masse. Il est alors possible de déterminer l'efficacité de détection de la CCD dans le référentiel polaire. Pour cela on remplit de manière homogène l'espace polaire accessible par la caméra comme montré sur la figure 1.4.14, puis on obtient l'efficacité de la caméra en fonction du rayon de détection en projetant cette image sur la coordonnée radiale r .

Afin de corriger le nombre d'hydrogènes de la voie considérée, il faut donc diviser

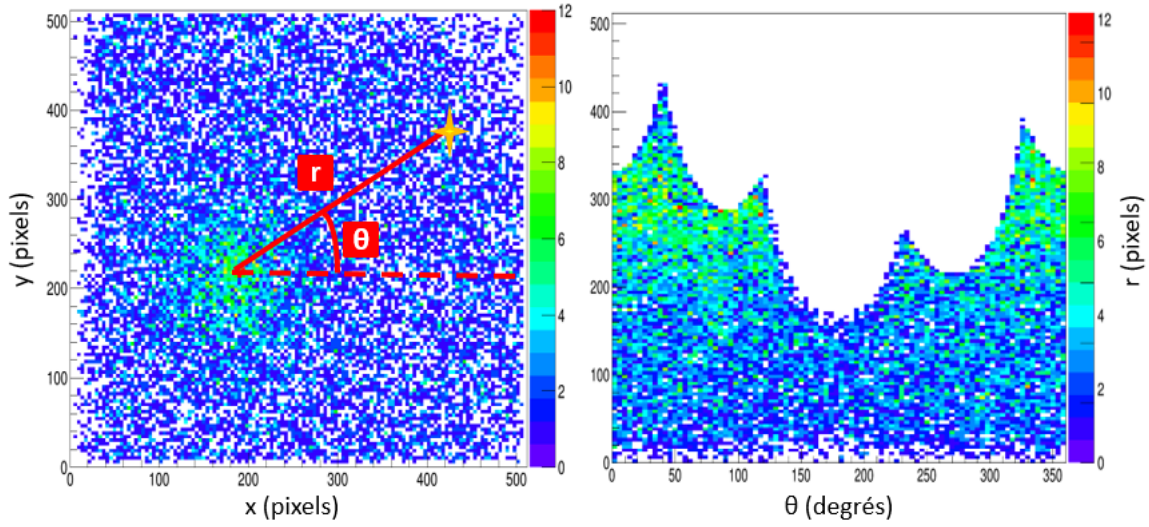


FIGURE 1.4.13 – Position des impacts d'hydrogène pour la voie $C^+/H^+/H$. A gauche il s'agit d'une représentation cartésienne. A droite, il s'agit de la représentation de l'image dans le repère polaire.

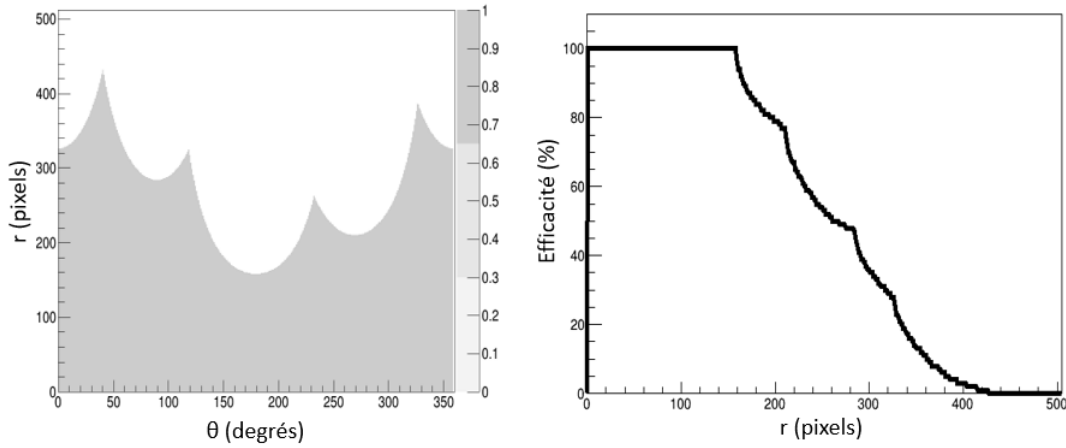


FIGURE 1.4.14 – Efficacité géométrique de la caméra CCD

le nombre de coups obtenus par l'efficacité géométrique de la caméra :

$$N_{tot} = \sum_{r_i} \frac{N(r_i)}{\varepsilon_{CCD}(r_i)} \quad (1.4.20)$$

N_{tot} est le nombre de coups corrigés, $N(r_i)$ est le nombre de coups en fonction de la position radiale ($r_i \in [0; 1200]$) avant la correction et $\varepsilon_{CCD}(r_i)$ est l'efficacité géométrique de la CCD caméra. On obtient alors la correction qu'on observe sur la figure 1.4.15.

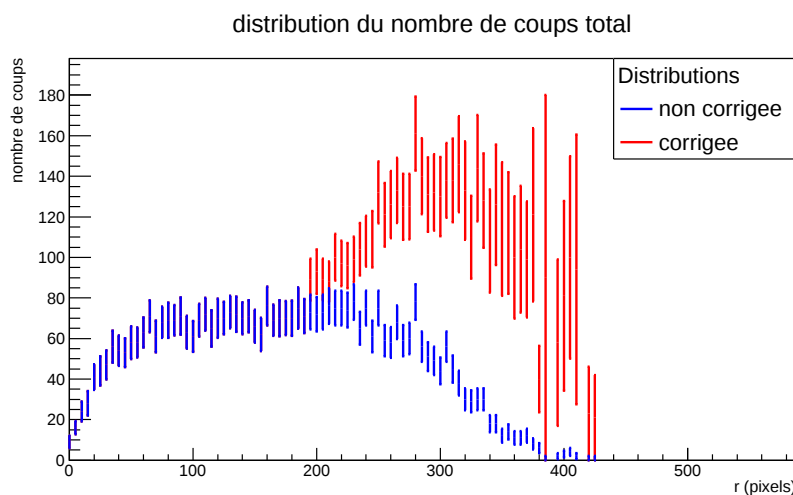


FIGURE 1.4.15 – Correction du nombre de coups de la caméra pour la voie $C^+/H^+/H$

On observe que l'efficacité de détection atteint un rayon maximal de 420 pixels. Une fois cette distance dépassée, nous n'avons plus d'information. Or on voit bien sur la figure 1.4.15 que les hydrogènes peuvent atteindre des rayons plus élevés pour cette voie. Il faut donc rattraper les hydrogènes manquants avec un rayon supérieur à 420 pixels. On extrapole ces distributions en contraignant cette distribution grâce au détecteur silicium de neutres, nommé Marguerite (il s'agit du détecteur de neutre (1) dans la figure 1.2.22) placé sur le côté de la caméra comme nous l'avons déjà évoqué. La figure 1.4.16 montre la configuration du détecteur Marguerite et de la caméra CCD durant l'expérience.

On observe sur la figure que le détecteur Marguerite va détecter une partie des hydrogènes manquants. On connaît les dimensions de ce détecteur donc on connaît l'espace polaire accessible par ce détecteur. On modélise ce détecteur comme un carré de 14*14 mm augmenté du grandissement induit par sa position relative par rapport à la caméra comme on peut le voir sur la figure 1.4.16 ($grandissement = \frac{2445}{1318}$). C'est-à-dire un carré de 25 mm ou encore de 1042*1042 pixel (1 pixel = 25 μm

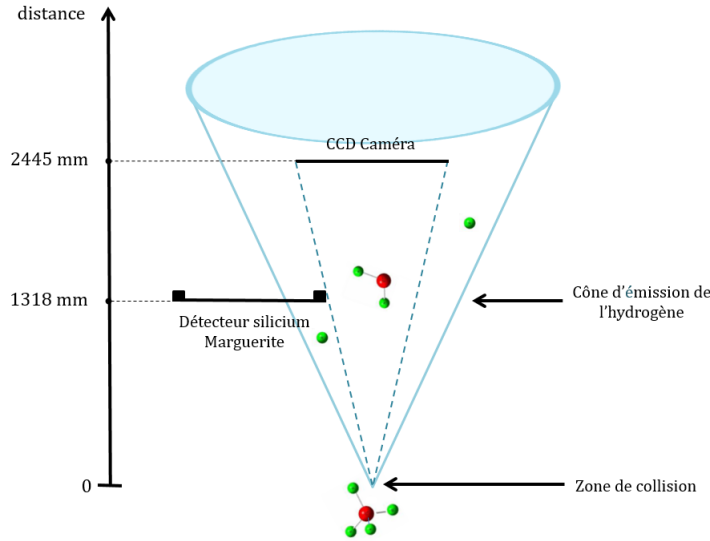


FIGURE 1.4.16 – Position de Marguerite pour contraindre l'extrapolation

pour rappel). Comme précédemment, on suppose que l'émission H est isotrope, et on en déduit l'efficacité géométrique de ce détecteur en projetant l'espace polaire accessible sur le rayon comme indiqué sur la figure 1.4.17.

Afin de corriger la distribution de la figure 1.4.15, on extrapole la distribution en modélisant la traîne de la distribution par une queue de sigmoïde ou de gaussienne. Les paramètres de la gaussienne (ou sigmoïde) sont minimisés de telle sorte à ce que le nombre de coups N_{marg} mesurés par le détecteur Marguerite vérifie la relation :

$$N_{marg} = \sum_{r_i} N_{corr}(r_i) * \varepsilon_{marg}(r_i) \quad (1.4.21)$$

N_{corr} est la distribution du nombre de coups corrigés et extrapolés, N_{marg} est le nombre de coups mesurés par le détecteur Marguerite avant la correction et $\varepsilon_{marg}(r_i)$ est l'efficacité géométrique de Marguerite. Avec ça, l'extrapolation est contrainte et on obtient la distribution finale dont un exemple pour la voie $C^+/H^+/H$ est donnée sur la figure 1.4.18.

Nous complétons donc la voie $C^+/H^+/H$ et déterminons le nombre de coups final N_{final} en intégrant la distribution finale.

$$N_{final} = \sum_{r_i} N_{corr}(r_i) \quad (1.4.22)$$

Pour les voies contenant plus d'un hydrogène comme par exemple la voie $C^+/H/H$, on réalise les mêmes étapes que précédemment. On corrige la distribution avec l'efficacité géométrique de la caméra à partir de la distribution initiale de la voie

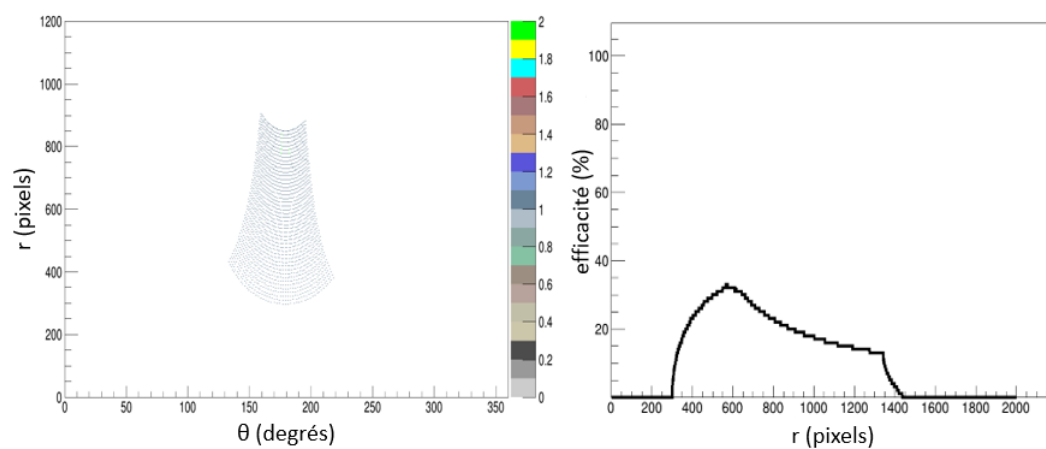


FIGURE 1.4.17 – A gauche, l'espace polaire accessible par Marguerite. A droite, l'efficacité du détecteur Marguerite

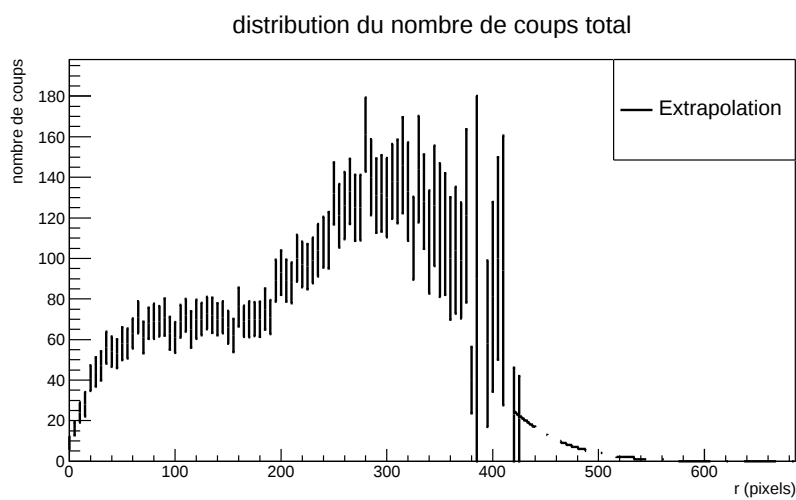


FIGURE 1.4.18 – Distribution des hydrogènes finale corrigée pour la voie $C^+/H^+/H$

étudiée. Puis on extrapole à l'aide de l'efficacité géométrique de Marguerite. On définit alors la probabilité ε de détecter un hydrogène.

$$\varepsilon = \frac{N}{N_{final}}$$

N est le nombre de coups de la voie avant correction. On suppose que l'émission des hydrogènes se fait de manière isotrope et indépendante. Dans ce cas, la probabilité de détecter les deux hydrogènes est ε^2 et la probabilité de détecter les n hydrogènes est ε^n . Pour obtenir le nombre de coups de la voie avec n hydrogènes N_{voie} , il suffit alors de calculer :

$$N_{voie} = \frac{N}{\varepsilon^n} \quad (1.4.23)$$

1.4.2.6 Vérification des corrections

La première vérification consiste à comparer les résultats de la configuration 1 sans caméra et la configuration 2 avec caméra. Un exemple de cette comparaison est donné dans la table 1.3 pour l'excitation du CH_2^+ .

Voies	Rapports de branchements configuration 1 (%)	Rapports de branchements configuration 2 (%)
H^+/CH	$55 \pm 1,5$	$52,2 \pm 4$
C^+/H_2	$26,1 \pm 1$	27 ± 4
CH^+/H	$18,3 \pm 0.5$	$19,1 \pm 2$
C/H_2^+	$0,6 \pm 0.1$	$0,7 \pm 0.2$

TABLE 1.3 – Comparaison des résultats des configurations 1 et 2 pour l'excitation dissociative

Les résultats sont cohérents avec et sans caméra, c'est-à-dire que la correction d'efficacité est correcte. S'ensuit une deuxième vérification. Si un hydrogène n'est pas capté, les voies impactées perdront un hydrogène lors de la détection. Dans les données, on observera des voies incomplètes (de masses inférieures à l'ion du faisceau incident avant collision) avec une masse diminuée d'un hydrogène. Prenons exemple de l'excitation dissociative et la simple ionisation du cation CH_2^+ . Sur le tableau 1.4 on compare les deux types de corrections. La première consiste à corriger avec l'efficacité géométrique de la caméra et la deuxième consiste à additionner les voies incomplètes aux voies complètes.

Les résultats sont cohérents ce qui valide les corrections réalisées.

Voie	hydrogènes manquants calculés (correction caméra)	Voies incomplètes	hydrogènes manquants mesurés (voies incomplètes)
CH^+/H	1000 ± 210	CH^+	1250 ± 35
$C/H^+/H$	1963 ± 290	C/H^+	2435 ± 50
$C^+/H/H$	2099 ± 410	C^+/H et C^+	2104 ± 45 ($= 1370 + 754$)
$C^+/H^+/H$	6114 ± 500	C^+/H^+	6085 ± 78
$C^{++}/H/H$	272 ± 100	C^{++} et C^{++}/H	392 ± 20 ($= 285 + 107$)

TABLE 1.4 – Comparaison des deux types de correction pour quelques voies de l'excitation dissociative et de la simple ionisation du CH_2^+

1.4.2.7 Estimation des erreurs

Pour estimer les incertitudes sur la correction de la distribution d'une part, on calcule l'erreur liée à la correction de la distribution grâce à l'efficacité géométrique de la CCD caméra. L'erreur se calcule en sommant les erreurs statistiques en chaque rayon du nombre de coups corrigés 1.4.20. Nous avons :

$$N_{tot} = \sum_r \frac{N(r)}{\varepsilon_{CCD}(r)} \quad (1.4.24)$$

L'erreur correspondante est donc la suivante, en considérant l'efficacité géométrique de la caméra sans erreur.

$$\Delta N_{tot} = \sqrt{\sum_r \left(\frac{N(r)}{\varepsilon_{CCD}^2(r)} \right)} \quad (1.4.25)$$

D'autre part, on étudie plusieurs courbes d'extrapolation. Notamment la sigmoïde et la Gaussienne. On fait varier les paramètres (a, b, c, μ et σ) de ces deux fonctions afin d'obtenir une erreur par encadrement en n'oubliant pas que l'on est contraint par le nombre de coups sur Marguerite. Voici les deux modèles d'extrapolation utilisés :

$$N[r] = A \times e^{-\frac{(r-\mu)^2}{(2*\sigma^2)}} \quad (1.4.26)$$

$$N[r] = \frac{c}{1 + e^{a(r-b)}} \quad (1.4.27)$$

avec a, b, c, μ et σ les paramètres ajustés afin d'obtenir le bon nombre de coups sur le détecteur Marguerite.

La dernière erreur à prendre en compte est la distance qui délimite l'attachement entre deux atomes comme vu sur la figure 1.4.9. Pour cela, la distance limite a été modifié à ± 5 pixels près afin de mesurer l'impact de cette limite sur les différents rapports de branchement mesurés. L'ensemble de ces erreurs a été pris en compte pour obtenir l'erreur finale sur les rapports de branchement.

1.4.3 Mesure des sections efficaces.

1.4.3.1 Procédure de normalisation et soustraction du fond

Les différents processus qui peuvent avoir lieu lors de la collision sont la capture électronique, l'excitation dissociative, la simple ionisation, la double ionisation, la triple ionisation, La probabilité $P_{processus}$ qu'un processus ait lieu est donnée par la relation :

$$P_{processus} = \frac{N_{processus}}{N_{inc}} \quad (1.4.28)$$

avec $N_{processus}$ le nombre d'évènements associés à ce processus et N_{inc} le nombre de particules incidentes. Dans la section 1.2.5.5 nous avons vu qu'un doigt est présent afin de bloquer le faisceau incident. Nous n'avons donc pas connaissance du nombre de particules incidentes. Afin de trouver N_{inc} on utilise une procédure de normalisation. On réalise deux runs de normalisations qui consistent à enlever le doigt. Un pour le fond et un avec le jet. L'intensité du faisceau incident est bien sûr réduite afin d'éviter d'endommager les détecteurs (quelques centaines de projectiles par seconde au lieu des quelques $10^5/s$ en temps normal). Les données sont collectées et analysées. Pour effectuer une normalisation, on utilise une quantité qui se conserve par exemple la probabilité du processus de capture électronique. La normalisation pour le jet ou le fond et la prise de mesure pour le jet ou le fond se font dans des conditions expérimentales identiques. Par conséquent ces probabilités d'interaction doivent être identiques. Si on appelle P_{CN} la probabilité de capture électronique lors de la normalisation et P_C la probabilité de capture électronique lors de la prise de données réelle (en plaçant le doigt sur le faisceau incident). On a :

$$P_{CN} = P_C \quad (1.4.29)$$

$$\frac{N_{CN}}{N_{IN}} = \frac{N_C}{N_{inc}} \quad (1.4.30)$$

N_{IN} est le nombre de particules incidentes lors de la normalisation et N_{CN} le nombre d'évènements associés à la capture lors de la normalisation. On connaît toutes ces quantités, on peut donc retrouver N_{inc} en le calculant de la sorte :

$$N_{inc} = N_c \times \frac{N_{IN}}{N_{CN}} \quad (1.4.31)$$

Une fois les deux runs de normalisations réalisés on acquiert deux séries de données, une avec jet et une autre avec fond (sans jet). On calcule pour chacune d'entre elle la probabilité du processus étudié (P_{jet} et P_{fond}) en calculant le nombre de particules incidentes grâce à la normalisation. Au final, la probabilité $P_{processus}$ du processus dû uniquement au jet (sans interaction avec le gaz résiduel) vaut :

$$P_{processus} = P_{jet} - P_{fond} \quad (1.4.32)$$

On peut aussi faire de même pour corriger le nombre de coups des différentes voies. On pose $R = \frac{N_{incjet}}{N_{incfond}}$ et obtient :

$$N_{corr} = N_{jet} - R \times N_{fond} \quad (1.4.33)$$

N_{incjet} et $N_{incfond}$ sont respectivement le nombre de particules incidentes pour le run jet et le run fond.

1.4.3.2 Sections efficaces absolues

La méthode est décrite en détail dans Wohrer et al [53]. C'est le profil de recouvrement jet-faisceau B_{jet} vu dans la section 1.2.2 qui va nous permettre d'obtenir ces sections efficaces.

La section efficace d'un processus donné s'écrit :

$$\sigma = \frac{P_{jet} - P_{fond}}{B_{jet}} = \frac{P_{processus}}{B_{jet}} \quad (1.4.34)$$

P_{jet} et P_{fond} sont respectivement les probabilités du processus étudiés pour les mesures jet et fond et $P_{processus}$ est défini par l'équation 1.4.32.

Pour un faisceau donné, B_{jet} reste le même. Il suffit donc de mesurer $P_{processus}$ pour obtenir les sections efficaces associées à chaque processus collisionnel.

1.4.4 Mesure des rapports de branchement

On calcule les rapports de branchement (RB) pour un processus donné. Prenons le cas de la capture électronique pour le cation CH_2^+ .



Après collision, la molécule peut se dissocier ou non. $\{CH_2\}$ peut donc être les voies CH_2 , CH/H , $C/H/H$ et C/H_2 . Les rapports de branchements sont calculés avec le nombre de coups corrigés (c'est-à-dire avec le fond soustrait cf. équation 1.4.33).

$$RB_{voie} = \frac{N_{voie}}{N_{\{CH_2\}}} \quad (1.4.36)$$

N_{voie} est le nombre de coups de la voie considérée et $N_{\{CH_2\}}$ le nombre de coups total du processus considéré.

1.4.5 Mesure des énergies cinétiques transverses des fragments neutres.

Il reste une information que l'on peut tirer des données issues de la caméra, l'énergie cinétique transverse des fragments neutres. Cette information est extraite grâce à la distribution d'impact des fragments neutres sur la caméra pour chacune des voies. En se reportant à la figure 1.4.12, on peut déterminer la position r d'un fragment émis avec l'angle φ dans le référentiel du centre de masse, dans un plan de détection perpendiculaire à sa trajectoire situé à la distance L . En effet, on a :

$$r = L \times \tan(\alpha) = L \times \frac{V_F \times \sin(\varphi)}{V_{CM} + V_F \times \cos(\varphi)} = L \times \frac{\sqrt{\frac{2E_F}{m}} \times \sin(\varphi)}{V_{CM} + \sqrt{\frac{2E_F}{m}} \times \cos(\varphi)} \quad (1.4.37)$$

E_F est l'énergie de dissociation du fragment, m la masse du fragment et V_{CM} la vitesse du centre de masse. Dans notre cas, V_{CM} vaut 250 keV/uma. On notera que si $\varphi = 90^\circ$, on retrouve la relation 1.4.19. Si on considère une image constituée d'un nombre infini d'impacts de fragments de masse m , émis de façon isotrope avec une énergie E dans le référentiel du centre de masse, on peut démontrer que la distribution bidimensionnelle des impacts se réduit à une distribution en rayon R selon la formule :

$$f(E, R) = \begin{cases} \frac{\frac{R}{R_\perp}}{\sqrt{R_\perp^2 - R^2}} & \text{si } R < R_\perp \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.4.38)$$

Avec $R_\perp = L \times \sqrt{\frac{2E}{m}} / V_{CM}$ la déviation pour un fragment émis avec une énergie E à 90° . La distribution des impacts $G(R)$ sur l'image est ainsi le produit de convolution de la distribution d'énergie cinétique du fragment $KED(E)$ avec la distribution en R pour une énergie E $f(E, R)$.

$$G(R) = KED(E) \otimes f(E, R) \otimes A(R) \quad (1.4.39)$$

$A(R)$ est une fonction d'appareil qui prend en compte la largeur du faisceau et l'impact des feuilles qui s'étend sur quelques pixels. La fonction d'appareil est détaillée dans la thèse d'Aurélien Jallat [65]. Expérimentalement on mesure $G(R)$ à partir de la distribution cartésienne des impacts sur le plan de détection. Les distributions radiales $G(R)$ sont corrigées et construites comme vu dans la section 1.4.2.5. $F(E, R)$ et $A(R)$ sont connus par modélisation. Il suffit donc de réaliser la convolution inverse pour obtenir la distribution d'énergie cinétique du fragment $KED(E)$. Pour cela, on minimise la différence entre la distribution radiale expérimentale $G(R)$ et celle calculée en paramétrant la KED . Dans la plupart des cas,

une simple gaussienne asymétrique suffit pour modéliser la distribution en énergie cinétique du fragment, mais parfois une double gaussienne est utilisée. Sur la figure 1.4.19 la distribution $G(R)$ mesurée et la KED calculée par minimisation sont représentées pour la voie $C^+/H/H$.

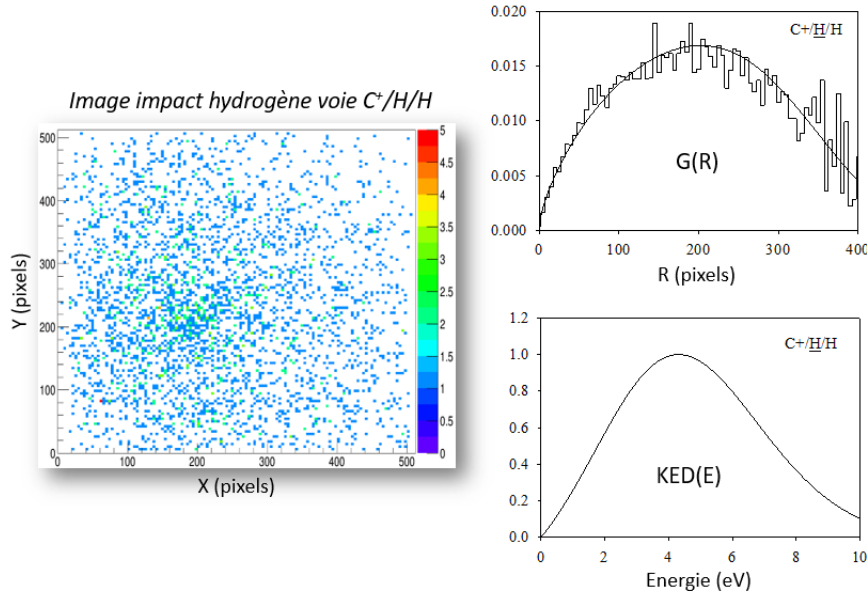


FIGURE 1.4.19 – Détermination de la distribution d'énergie cinétique de l'hydrogène pour la voie $C^+/H/H$.

Ainsi on peut déterminer tous les KEDs de tous les fragments neutres. Pour les voies à deux fragments la distribution en énergie cinétique libérée (KER : Kinetic Energy Release) lors de la fragmentation s'obtient facilement grâce aux lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. Ces deux lois de conservation nous permettent d'écrire une relation simple entre les énergies E_1 et E_2 de ces corps.

$$E_2 = \frac{m_1}{m_2} E_1 \quad (1.4.40)$$

Le KER s'écrit donc :

$$KER = E_1 + E_2 = \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) E_1 \quad (1.4.41)$$

En revanche pour plusieurs corps on ne peut pas directement déterminer le KER. On définit alors un KER moyen qui sera la somme des KED moyens de chacun des fragments. Ces KERs sont très importants pour nous aider dans la construction des breakdown curves mais nous détaillerons cela par la suite.

Chapitre 2

Résultats expérimentaux

2.1 Sections efficaces absolues

Dans le tableau 2.1 sont présentés l'ensemble des sections efficaces mesurées pour les différents processus issus de la collision $CH_y^+ \rightarrow He$ ($y = 2 \rightarrow 4$) à 3 u.a. Afin de maintenir cette vitesse, l'énergie a été augmentée afin de palier la masse croissante de CH_2^+ à CH_4^+ . Les résultats obtenus dans le travail de thèse d'Aurélié Jallat [65] à 3,6 u.a. et Thibaut Tuna à 2,5 u.a. [66] sont aussi reportés dans ce tableau. Les processus mis en jeu sont la capture électronique (CE), l'excitation dissociative (ED), la simple ionisation (SI), la double ionisation (DI) et la triple ionisation (TI).

	C [66]	CH [65]	CH_2 décembre	CH_3 avril	CH_4 décembre
Capture (10^{-18} cm^2)	6 ± 2	5 ± 2	$4,0 \pm 1,8$	$2,6 \pm 1,6$	$2,2 \pm 1$
Excitation (10^{-17} cm^2)	-	-	$3,6 \pm 1,4$	$2,9 \pm 1,5$	$3,1 \pm 1,3$
SI (10^{-16} cm^2)	$1,0 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,4$
DI (10^{-17} cm^2)	$0,6 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,4$

TABLE 2.1 – Sections efficaces mesurées pour la collision $CH_y^+ \rightarrow He$ ($y = 2 \rightarrow 4$) à 3 u.a

La figure 2.1.1 montre ces mêmes sections efficaces. On retrouve les mêmes sections efficaces en Avril et en Décembre 2017 ainsi que dans les thèses d'Aurélié Jallat et Thibaut Tuna. Aucune dépendance avec la taille de la molécule n'est observée pour l'ensemble des processus à l'intérieur des barres d'erreur expérimentales mise à part pour la capture électronique où l'on observe une légère décroissance.

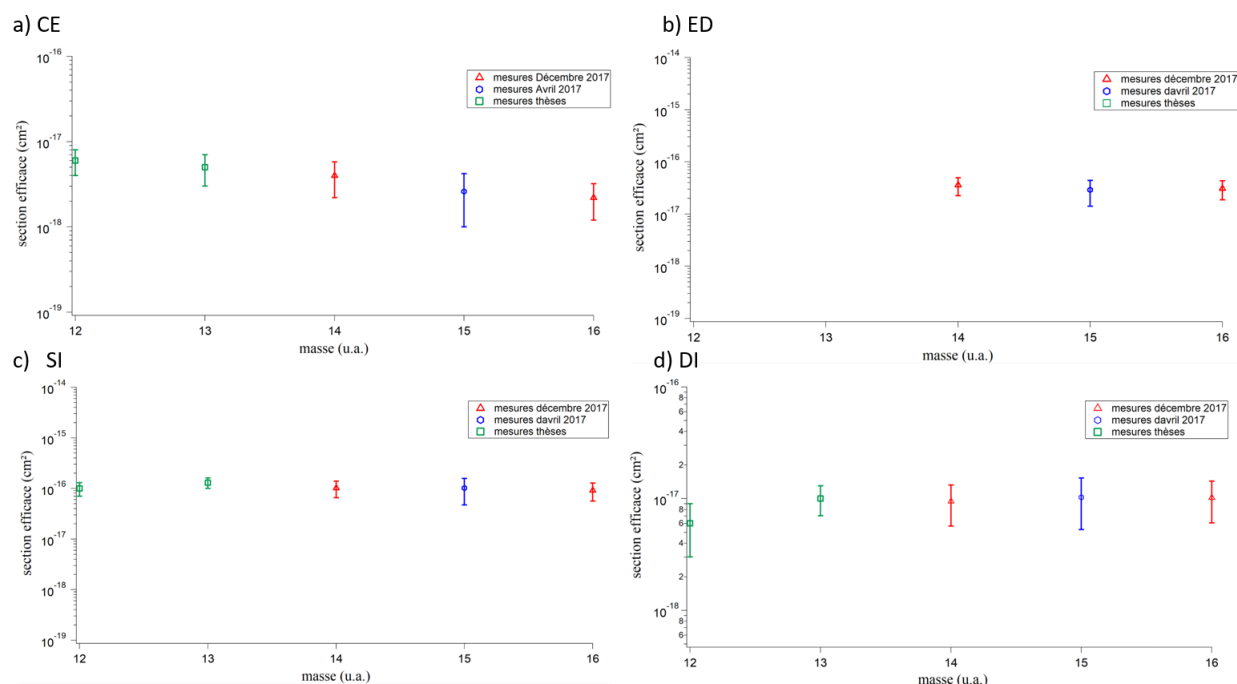


FIGURE 2.1.1 – Sections efficaces en fonction de la masse de la molécule pour plusieurs processus. a, b, c et d correspondent respectivement à la CE, ED, SI et DI.

2.2 Rapports de branchement

2.2.1 Capture électronique

La capture électronique est une réaction du type $CH_y^+ + He \rightarrow \{CH_y^*\} + He^+$. L'espèce neutralisée peut être dans un état électronique excité. Si l'énergie de cet état électronique est plus grande que l'énergie de dissociation, la molécule fragmente.

2.2.1.1 Rapports de branchement

Le tableau 2.2 donne les RBs expérimentaux pour l'ensemble des espèces moléculaires neutres. Le calcul des énergies de dissociation (énergie minimale pour dissocier la molécule) et des barrières énergétiques est expliqué dans la section 3 du chapitre théorique 3. Dans ce même tableau, sont aussi donnés les rapports de branchement en nombre de fragments (appelé multiplicité). Ces derniers sont obtenus en sommant les RBs de dissociation pour un même nombre de fragments.

Voies	RB ($\pm$ erreur)	E_{diss} (eV)	Mult.	RB ($\pm$ erreur)
CH ₂	0.393 (± 0.035)	0.00	1	0.393 (± 0.035)
C/H ₂	0.055 (± 0.009)	3.25	2	0.420 (± 0.039)
CH/H	0.365 (± 0.038)	4.24	-	-
C/H/H	0.187 (± 0.038)	7.63	3	0.187 (± 0.038)
CH ₃	0.339 (± 0.055)	0.00	1	0.339 (± 0.055)
CH/H ₂	0.079 (± 0.017)	4.48	2	0.465 (± 0.066)
CH ₂ /H	0.386 (± 0.064)	4.62	-	-
C/H/H ₂	0.102 (± 0.020)	7.87	3	0.153 (± 0.023)
CH/H/H	0.051 (± 0.012)	8.86	-	-
C/H/H/H	0.043 (± 0.038)	12.25	4	0.043 (± 0.035)
CH ₄	0.127 (± 0.028)	0.00	1	0.127 (± 0.028)
CH ₃ /H	0.342 (± 0.066)	4.39	2	0.407 (± 0.068)
CH ₂ /H ₂	0.065 (± 0.017)	4.62		
C/H ₂ /H ₂	0.013 (± 0.006)	7.86	3	0.321 (± 0.064)
CH/H ₂ /H	0.077 (± 0.019)	8.86		
CH ₂ /H/H	0.231 (± 0.061)	9.00		
C/H ₂ /H/H	0.037 (± 0.013)	12.25	4	0.093 (± 0.023)
CH/H/H/H	0.056 (± 0.019)	13.24		
C/H/H/H/H	0.053 (± 0.062)	16.63	5	0.053 (± 0.062)

Table 2.2 – Rapports de branchement expérimentaux de dissociation des molécules CH_y créées par capture électronique.

On observe que les voies à deux fragments sont toujours majoritaires. On observe également que les voies contenant du H_2 sont toujours faibles malgré leur faible énergie de dissociation comparée aux autres voies.

2.2.1.2 Énergie cinétique libérée (KER)

Le tableau 2.3 donne les valeurs moyennes des distributions en énergie des fragments neutres légers (H, H_2) pour chaque voie de dissociation.

Voies	$\overline{KE}$ du H ($\pm$ error)	$\overline{KE}$ du H_2 ($\pm$ error)	$\overline{KE}$ du CH_y ($\pm$ erreur)
C/ H_2		1.7 (± 0.2)	
CH/H	2.5 (± 0.3)		
C/H/H	1.3 (± 0.2)		
CH/ H_2		1.3 (± 0.2)	
CH ₂ /H	1.5 (± 0.2)		
C/H/ H_2	1.1 (± 0.3)	0.6 (± 0.2)	
CH/H/H	0.9 (± 0.4)		0.1 (± 0.1)
C/H/H/H	1.7 (± 0.4)		0.1 (± 0.1)
CH ₄			
CH ₃ /H	3.1 (± 0.5)		0.1 (± 0.1)
CH ₂ / H_2		1.8 (± 0.5)	
C/ H_2 / H_2		1.2 (± 0.3)	0.2 (± 0.1)
CH/ H_2 /H	1.0 (± 0.2)	0.6 (± 0.2)	0.3 (± 0.1)
CH ₂ /H/H	1.4 (± 0.2)		0.2 (± 0.1)
C/ H_2 /H/H	0.6 (± 0.3)	0.6 (± 0.3)	0.4 (± 0.2)
CH/H/H/H	1.2 (± 0.3)		
C/H/H/H/H	1.2 (± 0.3)		0.2 (± 0.2)

Table 2.3 – Énergie cinétique moyenne en eV ($\overline{KE}$) des fragments neutres H et H_2 pour chaque voie de dissociation créée par capture électronique.

On remarque que plus le fragment est léger plus son énergie cinétique moyenne est élevée. Cela se comprend bien pour les voies de dissociation à deux fragments compte tenu des lois de conservation de l'énergie (voir équation 1.4.40). En outre, pour les voies à deux fragments avec émission d'un hydrogène, l'hydrogène a une énergie cinétique plus élevée que pour les autres voies de dissociation, car d'une part le partage ne se fait qu'entre deux fragments et d'autre part l'hydrogène est plus léger.

2.2.2 Excitation dissociative

L'excitation dissociative est une réaction du type $CH_y^+ + He \rightarrow \{CH_y^{+*}\} + He^q+$, un électron de la molécule incidente est promu dans un état excité. Si l'énergie électronique est plus grande que l'énergie de dissociation, la molécule fragmente.

2.2.2.1 Rapports de branchement

Le tableau 2.4 donne les RBs expérimentaux pour l'ensemble des espèces moléculaires simplement chargées. Les valeurs calculées des énergies de dissociation, des barrières énergétiques ainsi que les RBs en nombre de fragments y sont indiqués.

On observe cette fois-ci que ce sont les voies à trois ou quatre fragments qui sont majoritaires. À nouveau, les voies contenant du H_2 sont toujours faibles malgré leur faible énergie de dissociation.

2.2.2.2 Énergie cinétique libérée (KER)

Les tableaux 2.5 donnent les valeurs moyennes des distributions en énergie des fragments neutres légers (H , H_2) pour chaque voie de dissociation créée par excitation dissociative. Une fois encore, plus le fragment est léger plus son énergie cinétique moyenne est élevée. Pour les voies à deux fragments avec émission d'un hydrogène, l'hydrogène a une énergie cinétique plus élevée que pour les autres voies de dissociation sauf pour la voie CH_3^+/H . Cela est probablement lié au fait qu'une partie de l'énergie est converti sous forme de vibration pour la molécule CH_3^+ .

Voies	RB ($\pm$ erreur)	E_{diss} (eV)	Barrière (eV)	Mult.	RB ($\pm$ erreur)
C^+/H_2	0.027 ($\pm$ 0.003)	4.10	0.00	2	0.315 ($\pm$ 0.040)
CH^+/H	0.210 ($\pm$ 0.013)	4.50	0.58	-	
CH/H^+	0.071 ($\pm$ 0.005)	7.55	-	-	
C/H_2^+	0.007 ($\pm$ 0.001)	8.30	-	-	
$C^+/H/H$	0.190 ($\pm$ 0.031)	8.48	0.00	3	0.685 ($\pm$ 0.040)
$C/H^+/H$	0.495 ($\pm$ 0.025)	10.94	-	-	
CH_2^+/H	0.214 ($\pm$ 0.019)	5.17	0.10	2	0.280 ($\pm$ 0.020)
CH^+/H_2	0.021 ($\pm$ 0.003)	5.27	0.00	-	
C/H_3^+	0.000 ($\pm$ 0.001)	7.41	-	-	
CH_2/H^+	0.033 ($\pm$ 0.004)	8.47	-	-	
CH/H_2^+	0.012 ($\pm$ 0.002)	10.08	-	-	
$C^+/H_2/H$	0.029 ($\pm$ 0.005)	9.26	-	3	0.414 ($\pm$ 0.030)
$CH^+/H/H$	0.161 ($\pm$ 0.031)	9.66	0.00	-	
$C/H_2/H^+$	0.047 ($\pm$ 0.005)	11.72	-	-	
$CH/H/H^+$	0.154 ($\pm$ 0.013)	12.72	0.00	-	
$C/H_2^+/H$	0.023 ($\pm$ 0.003)	13.46	-	-	
$C^+/H/H/H$	0.075 ($\pm$ 0.039)	13.65	-	4	0.307 ($\pm$ 0.057)
CH_3^+/H	0.189 ($\pm$ 0.015)	1.53	0.02	2	0.229 ($\pm$ 0.015)
CH_2^+/H_2	0.022 ($\pm$ 0.003)	2.31	0.00	-	
CH_3/H^+	0.012 ($\pm$ 0.002)	5.38	-	-	
CH/H_3^+	0.0008 ($\pm$ 0.0004)	5.55	-	-	
CH_2/H_2^+	0.005 ($\pm$ 0.001)	7.38	-	-	
$CH_2^+/H/H$	0.154 ($\pm$ 0.045)	6.69	-	3	0.298 ($\pm$ 0.046)
$C^+/H_2/H_2$	0.003 ($\pm$ 0.001)	6.70	-	-	
$CH^+/H_2/H$	0.051 ($\pm$ 0.005)	6.80	-	-	
$CH/H_2/H^+$	0.016 ($\pm$ 0.002)	9.86	-	-	
$CH_2/H^+/H$	0.052 ($\pm$ 0.005)	10.00	-	-	
$C/H_2^+/H_2$	0.003 ($\pm$ 0.001)	10.61	-	-	
$CH/H_2^+/H$	0.019 ($\pm$ 0.003)	11.60	-	-	
$C^+/H_2/H/H$	0.050 ($\pm$ 0.017)	10.78	-	4	0.352 ($\pm$ 0.041)
$CH^+/H/H/H$	0.125 ($\pm$ 0.030)	11.19	-	-	
$C/H_2/H^+/H$	0.043 ($\pm$ 0.005)	13.24	-	-	
$CH/H^+/H/H$	0.117 ($\pm$ 0.021)	14.24	-	-	
$C/H_2^+/H/H$	0.017 ($\pm$ 0.004)	15.00	-	-	
$C^+/H/H/H/H$	0.025 ($\pm$ 0.011)	15.17	-	5	0.121 ($\pm$ 0.024)
$C/H^+/H/H/H$	0.096 ($\pm$ 0.021)	17.63	-	-	

Table 2.4 – Rapports de branchement expérimentaux de dissociation des molécules CH_y^+ créées par excitation dissociative.

Voies	$\overline{KE}$ du H ($\pm$ error)	$\overline{KE}$ du H_2 ($\pm$ error)	$\overline{KE}$ du CH_y ($\pm$ erreur)
C^+/H_2		0.8 ($\pm$ 0.1)	
CH^+/H	3.5 ($\pm$ 0.3)		
CH/H^+			0.4 ($\pm$ 0.1)
C/H_2^+			
$C^+/H/H$	2.4 ($\pm$ 0.2)		
$C/H^+/H$	2.5 ($\pm$ 0.2)		0.3 ($\pm$ 0.1)
CH_2^+/H	3.9 ($\pm$ 0.3)		
CH^+/H_2		1.5 ($\pm$ 0.2)	
C/H_3^+			
CH_2/H^+			0.3 ($\pm$ 0.1)
CH/H_2^+			0.4 ($\pm$ 0.1)
$C^+/H_2/H$	2.8 ($\pm$ 0.3)	0.8 ($\pm$ 0.2)	
$CH^+/H/H$	2.7 ($\pm$ 0.2)		
$C/H_2/H^+$		1.4 ($\pm$ 0.2)	
$CH/H/H^+$	1.4 ($\pm$ 0.0)		
$C/H_2^+/H$	1.4 ($\pm$ 0.4)		
$C^+/H/H/H$	1.7 ($\pm$ 0.3)		
$C/H^+/H/H$	1.5 ($\pm$ 0.2)		
CH_3^+/H	1.1 ($\pm$ 0.2)		
CH_2^+/H_2		1.8 ($\pm$ 0.3)	
CH_3/H^+			0.3 ($\pm$ 0.2)
CH/H_3^+			
CH_2/H_2^+			
$CH_2^+/H/H$	2.8 ($\pm$ 0.3)		
$C^+/H_2/H_2$		1.5 ($\pm$ 0.4)	
$CH^+/H_2/H$	2.8 ($\pm$ 0.2)	1.4 ($\pm$ 0.2)	
$CH/H_2/H^+$		1.5 ($\pm$ 0.2)	
$CH_2/H^+/H$	1.9 ($\pm$ 0.2)		
$C/H_2^+/H_2$		1.9 ($\pm$ 0.4)	
$CH/H_2^+/H$	1.4 ($\pm$ 0.2)		
$C^+/H_2/H/H$	2.0 ($\pm$ 0.2)	0.6 ($\pm$ 0.2)	
$CH^+/H/H/H$	1.6 ($\pm$ 0.1)		
$C/H_2/H^+/H$	1.6 ($\pm$ 0.2)	0.9 ($\pm$ 0.3)	
$CH/H^+/H/H$	1.7 ($\pm$ 0.1)		
$C/H_2^+/H/H$	1.4 ($\pm$ 0.3)		
$C^+/H/H/H/H$	1.3 ($\pm$ 0.2)		
$C/H^+/H/H/H$	1.6 ($\pm$ 0.1)		

Table 2.5 – Énergie cinétique moyenne des fragments neutres H et H_2 pour chaque voie de dissociation créée par excitation dissociative

2.2.3 Simple ionisation

La simple ionisation est une réaction du type $CH_y^+ + He \rightarrow \{CH_y^{++*}\} + He^{q+}$. Dans ce processus, un électron est promu dans un état situé dans le continuum. De manière générale, même dans son état fondamental, la fragmentation a lieu à cause de la répulsion coulombienne. Les tableaux 2.6 et 2.7 donnent les RBs expérimentaux, les RBs en nombre de fragments expérimentaux, les énergies de dissociation et barrières pour l'ensemble des espèces moléculaires doublement chargées.

Voies	RB ($\pm$ erreur)	E_{diss} (eV)	Barrière (eV)	Mult.	RB ($\pm$ erreur)
CH_2^{++}	$0,070 \pm 0,003$	-	-	1	$0,070 \pm 0,003$
CH^+/H^+	$0,430 \pm 0,01$	-3,10	1,43	2	$0,432 \pm 0,011$
C^+/H_2^+	$0,0024 \pm 0,0003$	-1,75	1,09	-	-
C^{++}/H_2	$< 10^{-4}$	7,12	-	-	-
$C^+/H^+/H$	$0,372 \pm 0,012$	0,89	-	3	$0,372 \pm 0,012$
$C/H^+/H^+$	$0,121 \pm 0,004$	3,34	-	-	-
$C^{++} + H + H$		11,51	-	-	-
CH_3^{++}	-	-	-	1	-
C^+/H_3^+	$0,0002 \pm 0,0001$	-4,93	-	2	$0,575 \pm 0,020$
CH_2^+/H^+	$0,565 \pm 0,020$	-4,71	Non		
CH^+/H_2^+	$0,0049 \pm 0,0006$	-2,86	-		
CH_2^{++}/H	$0,0054 \pm 0,0009$	2,88	-		
$C^+/H^+/H_2$	$0,011 \pm 0,001$	-0,62	-	3	$0,277 \pm 0,012$
$CH^+/H^+/H$	$0,248 \pm 0,012$	-0,22	-		
$C^+/H_2^+/H$	$0,0003 \pm 0,0002$	1,13	-		
$CH/H^+/H^+$	$0,017 \pm 0,001$	2,84	-		
$C/H_2^+/H^+$	$0,0006 \pm 0,0002$	4,64	-		
$C^+/H^+/H + H$	$0,064 \pm 0,018$	3,77	-	4	$0,149 \pm 0,019$
$C/H^+/H^+/H$	$0,084 \pm 0,005$	6,22	-		
$C^{++}/H/H/H$	$0,0005 \pm 0,0002$	14,39	-		

Table 2.6 – Rapports de branchement expérimentaux de dissociation de la molécule CH_2^{++} et CH_3^{++} créée par simple ionisation. Le rapport de branchement de la voie CH_3^{++} n'a pas été calculé.

On observe dans ces tableaux que les RBs sont très petits lorsque $E_{diss} > 0$ sauf pour l'ion CH_2^{++} .

Voies	RB ($\pm$ erreur)	E_{diss} (eV)	Barrière (eV)	Mult.	RB ($\pm$ erreur)
CH_4^{++}	-	-	-	1	-
CH_3^+/H^+	$0,372 \pm 0,023$	-7,06	0,48	2	$0,402 \pm 0,023$
CH^+/H_3^+	$0,0009 \pm 0,0002$	-6,10	-	-	-
CH_2^+/H_2^+	$0,029 \pm 0,003$	-4,54	0,41	-	-
CH_2^{++}/H_2	$0,0002 \pm 0,0001$	1,31	-	-	-
$C^+/H_3^+/H$	$0,0001 \pm 0,0001$	-2,11	-	3	$0,346 \pm 0,025$
$CH_2^+/H^+/H$	$0,298 \pm 0,025$	-1,90	-	-	-
$CH^+/H^+/H_2$	$0,028 \pm 0,003$	-1,79	-	-	-
$C^+/H_2^+/H_2$	$0,0033 \pm 0,0005$	-0,44	-	-	-
$CH^+/H_2^+/H$	$0,011 \pm 0,002$	-0,04	-	-	-
$C/H_3^+/H^+$	$0,0001 \pm 0,0001$	0,34	-	-	-
$CH_2/H^+/H^+$	$0,0034 \pm 0,0005$	1,41	-	-	-
$CH/H_2^+/H^+$	$0,0023 \pm 0,0004$	3,01	-	-	-
$CH_2^{++}/H/H$	$< 10^{-4}$	5,70	-	-	-
$C^+/H^+/H_2/H$	$0,027 \pm 0,004$	2,2	-	4	$0,138 \pm 0,015$
$CH^+/H^+/H/H$	$0,083 \pm 0,014$	2,6	-	-	-
$C^+/H_2^+/H/H$	$0,002 \pm 0,001$	3,95	-	-	-
$C/H_2/H^+/H^+$	$0,0030 \pm 0,0005$	4,65	-	-	-
$CH/H^+/H^+/H$	$0,018 \pm 0,002$	5,65	-	-	-
$C/H_2^+/H^+/H$	$0,0053 \pm 0,0012$	6,40	-	-	-
$C^+/H^+/H/H/H$	$0,054 \pm 0,015$	6,58	-	5	$0,114 \pm 0,019$
$C/H^+/H^+/H/H$	$0,060 \pm 0,012$	9,04	-	-	-
$C^{++}/H/H/H/H$	$0,0004 \pm 0,0001$	17,20	-	-	-

Table 2.7 – Rapports de branchement expérimentaux de dissociation de la molécule CH_4^{++} créée par simple ionisation. Les rapports de branchement des voies CH_3^{++}/H et CH_4^{++} n'ont pas été mesurées.

2.2.4 Double ionisation

Les espèces triplement chargées proviennent de la double ionisation du faisceau incident. Le tableau 2.8 donne les RBs expérimentaux des différentes voies de fragmentation. On remarque que pour la double ionisation, ce sont les voies totalement fragmentées avec répartition de la charge qui sont favorisées.

Voies	RB ($\pm$ erreur)	Mult.	RB ($\pm$ erreur)
C^{+++}/H_2	$< 10^{-4}$	2	0
H_2^+/C^{++}	$< 10^{-4}$	-	-
$C^+/H^+/H^+$	$0,73 \pm 0,01$	3	1
$C^{++}/H^+/H$	$0,27 \pm 0,02$	-	-
$C^{+++}/H/H$	$0,001 \pm 0,001$	-	-
$CH^+/H^+/H^+$	$0,20 \pm 0,02$	2	$0,20 \pm 0,02$
$C^{++}/H^+/H_2$	$< 10^{-4}$	-	-
$C^+/H^+/H^+/H$	$0,60 \pm 0,06$	3	$0,80 \pm 0,07$
$C/H^+/H^+/H^+$	$0,15 \pm 0,02$	-	-
$C^{++}/H^+/H/H$	$0,05 \pm 0,02$	-	-
$CH_2^+/H^+/H^+$	$0,082 \pm 0,005$	2	$0,12 \pm 0,01$
$H_2^+/CH^+/H^+$	$0,034 \pm 0,002$	-	-
$CH^+/H^+/H^+/H$	$0,31 \pm 0,05$	3	$0,38 \pm 0,05$
$C^+/H^+/H^+/H_2$	$0,042 \pm 0,003$	-	-
$H_2^+/C^+/H^+/H$	$0,014 \pm 0,004$	-	-
$H^+/H^+/H^+/CH$	$0,010 \pm 0,001$	-	-
$H_2^+/H^+/H^+/C$	$0,0030 \pm 0,0002$	-	-
$C^+/H^+/H^+/H/H$	$0,37 \pm 0,07$	4	$0,50 \pm 0,08$
$H^+/H^+/H^+/C/H$	$0,13 \pm 0,03$	-	-
$C^{++}/H^+/H/H/H$	$0,002 \pm 0,002$	-	-

Table 2.8 – Rapports de branchement pour la double ionisation

Breakdown curves pour les $CH_y^{(+)}$

Introduction

Comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction générale de ce travail, les courbes de fragmentation, en anglais les Breakdown curves (BDC) sont les rapports de branchement des différentes voies de dissociation/fragmentation d'un objet fini et isolé en fonction de son énergie interne. C'est un concept de physique statistique microcanonique, c'est-à-dire que la taille et la charge sont considérées comme des variables intensives (autrement dit fixées) et l'énergie interne comme la variable extensive. Alors l'énergie interne détermine complètement le nombre de microétats associé à une observable, ici la partition sur les différents motifs de fragmentation. C'est un concept puissant s'agissant de prédire les rapports de branchement. Il réduit le processus responsable de la création d'une espèce excitée à l'énergie finale déposée dans l'objet créé. Ce processus peut être un processus d'excitation par un photon, un électron ou un projectile rapide mais aussi une réaction chimique avec la formation d'un complexe intermédiaire, qui expérimentera une fragmentation.

Dans le chapitre 3 nous présenterons les données de structure sur les CH_y^{q+} qui nous seront nécessaire pour construire en chapitre 4 les BDC à partir des résultats expérimentaux (RB et KER) que nous avons obtenus et présentés dans la première partie du manuscrit. Ces données de structures nous seront aussi nécessaires au chapitre 5 où nous présenterons l'application de ces BDCs aux prédictions de rapports de branchement des réactions chimiques conduisant à la création d'un complexe intermédiaire de type CH_y^{q+} . En annexe, nous joignons une publication en préparation, où est présentée une comparaison des rapports de branchement pour l'excitation/ionisation par collision électronique issus d'une base de données et issus du modèle. Dans ce même article est présentée l'application des BDCs aux processus d'excitation photonique dans le milieu interstellaire.

Chapitre 3

Données de structure des $CH_y^{(+)}$

Les données de structure concernant les CH_y^{q+} sont très nombreuses dans la littérature. Elles concernent les géométries, les énergies de dissociation, les fréquences vibrationnelles et les états électroniques excités. Ces grandeurs sont documentées aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. Nous avons cependant besoin dans la construction des BDCs d'un jeu complet d'énergies de dissociation calculées avec le même niveau de précision. En effet, les quantités pertinentes sont les valeurs relatives des énergies de dissociation et non les valeurs absolues comme nous le verrons plus loin. Aussi, pour construire des BDCs, un niveau de précision de calcul identique est indispensable. Les résultats présentés dans cette partie sont ceux du groupe de Madrid (UAM) qui sont répertoriés dans l'article Sanchez et al ([67]). Dans cet article malheureusement, les voies contenant H_2^+ et H_3^+ n'avaient pas été calculés et les calculs ont donc été refaits et étendus à ces espèces dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Madrid.

Les calculs de structure nous seront aussi nécessaires pour appliquer les BDCs à la prédiction des RBs en fonction de la température qui seront présentés dans le dernier chapitre de cette partie.

3.1 Cadre théorique et définitions

Afin de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendant du temps [68].

$$H\psi = \left[-\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{R}_I\|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{\|\vec{R}_I - \vec{R}_J\|} \right] \psi = E\psi \quad (3.1.1)$$

H est l'hamiltonien moléculaire et ψ la fonction d'onde. Le premier terme de l'hamiltonien est l'opérateur énergie cinétique des n électrons (indexés i). Le second terme, est l'opérateur énergie cinétique des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois derniers termes représentent dans l'ordre le potentiel d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

On applique l'approximation de Born-Oppenheimer [69] qui considère la position des noyaux atomiques comme fixe. Cette approximation implique que l'on peut négliger l'énergie cinétique des noyaux atomiques et considérer le terme d'interaction entre noyaux comme une constante (on notera ce terme d'interaction E_{NN}). Le rapport de masse entre les nucléons, qui constituent le noyau, et les électrons justifie cette approximation. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\psi = [T + V_{Ne} + V_{ee} + E_{NN}]\psi = E\psi \quad (3.1.2)$$

$$\text{Avec } T = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \quad V_{Ne} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{R}_I\|} \quad \text{et} \quad V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}.$$

Afin de décrire complètement un système quantique à n électrons il faut calculer la fonction d'onde correspondante : $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). La résolution de l'équation de Schrödinger 3.1.1 pourrait en principe permettre ce calcul ; toutefois, le potentiel subi par chaque électron dépend non seulement du mouvement des plus proches voisins mais aussi du mouvement de l'ensemble des électrons du système. Ce qui rend, dans la majorité des cas, la résolution de cette équation impossible. Il faut donc recourir à des approximations.

Plusieurs méthodes existent afin de résoudre cette équation, notamment la méthode Hartree-Fock qui décrit la fonction d'onde comme un déterminant de Slater de fonctions d'onde individuelles. La théorie de la fonctionnelle de densité quant à elle fournit une méthode alternative en utilisant la densité électronique comme quantité de base pour décrire le système.

3.1.1 Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree Fock (HF) [70][71] est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à plusieurs corps. Elle utilise le principe variationnel afin d'obtenir la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental de manière approximative. On suppose dans cette méthode que la fonction d'onde d'un système à n électrons peut s'écrire approximativement sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(1) & \cdot & \cdot & \phi_n(1) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1(n) & \cdot & \cdot & \phi_n(n) \end{pmatrix} \quad (3.1.3)$$

avec ϕ_i les orbitales mono-électroniques. L'équation de Schrödinger 3.1.1 peut être simplifiée en un système d'équations différentielles couplées appelées équations de Hartree Fock :

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.1.4)$$

où $\hat{F}_i$ est l'opérateur de Fock. Dans le cas des atomes et des molécules l'opérateur de Fock s'écrit :

$$\hat{F}_i = T + V_{Ne} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.1.5)$$

L'interaction électron-électron ($V_{ee} = \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$) n'est traitée que de façon moyenne, via un champ moyen où les particules sont supposées indépendantes. L'opérateur $\hat{J}_j$, ou opérateur coulombien, représente le potentiel moyen créé par les autres électrons et $\hat{K}_j$, l'opérateur d'échange, la correction à ce potentiel due à l'antisymétrie. L'opérateur de Fock dépend donc de ses solutions. Les orbitales dépendent du potentiel qui dépend des orbitales. Pour résoudre l'équation 3.1.4, on utilise la méthode du champs autocohérent. C'est une méthode itérative où l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération avec les orbitales calculées à l'itération précédente. Une fois la convergence obtenue, on obtient un résultat final pour le potentiel et les orbitales.

La méthode Hartree-Fock prend en compte l'impact de la densité électronique ainsi que le principe d'exclusion de Pauli. Par contre elle ne traite pas les corrélations instantanées des mouvements des électrons. Par conséquent, l'énergie obtenue par la méthode Hartree-Fock est toujours supérieure à la valeur exacte de l'énergie électronique. On appelle énergie de corrélation électronique la différence entre l'énergie HF et l'énergie électronique exacte. Cette énergie ne représente que 1% de l'énergie électronique du système pourtant, on ne peut pas toujours la négliger. Par exemple pour une réaction chimique, l'énergie de liaison du système ou l'énergie de réaction peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de corrélation électronique. Afin d'améliorer cette méthode en prenant en compte cette énergie de corrélation, il faut passer aux méthodes post Hartree-Fock ou à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

3.1.2 Méthodes post Hartree-Fock

Les méthodes post Hartree-Fock rassemblent les approches théoriques qui permettent de décrire la corrélation électronique. Plusieurs techniques existent notamment la théorie Moller-Plesset [72] (MP_n). Pour décrire la corrélation, les méthodes MP_n représentent une première approche. Il s'agit d'un traitement perturbatif de l'interaction électron-électron. On décompose dans ces méthodes MP_n l'hamiltonien total en deux termes. Le premier est dit hamiltonien d'ordre zéro H_0 (hamiltonien Hartree-Fock), le second est un terme perturbatif (petit devant

H_0) qui représente la différence entre le champ moyen de Hartree-Fock et le terme d'interaction électron-électron ([73] , [74] , [75], [76]).

Il existe une autre théorie nommée coupled clusters (CC) qui fut introduite en chimie quantique par Cizek en 1966 [77]. Cette méthode est caractérisée par sa fonction d'onde $\Psi = \Psi_0 \exp(T)$ avec Ψ_0 une fonction d'onde de type Hartree-Fock et T opérateur d'excitation qui décrit le passage de l'électron d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante dite virtuelle. La méthode est nommée CCSD lorsque l'on tronque l'opérateur T aux doubles excitations. Elle est nommée CCD si on néglige les excitations simples. L'accès aux triples excitations est permis grâce à un calcul CCSD suivi d'un traitement perturbatif MP_4 . Cette méthode mixte est appelée CCSD(T) [78][79]. C'est une des méthodes que nous avons utilisée lors des calculs des énergies des différents fragments.

3.1.3 Théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est une méthode de calcul quantique ab-initio permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [80]. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie, qui est une fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel, autrement dit, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise la fonctionnelle de la densité électronique. Par conséquent, d'après ces deux théorèmes, l'état d'un système électronique peut être totalement connu en déterminant sa densité électronique. En outre, en minimisant l'énergie du système, on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental.

L'énergie étant une fonctionnelle de la densité, on réduit alors un problème quantique à N corps en un problème monocorps. Toutefois cette fonctionnelle existe mais reste inconnue. L'objectif est donc de déterminer la fonctionnelle qui relie l'énergie à la densité.

D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn la densité est la seule fonction nécessaire afin d'obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système dans son état fondamental. Le nombre d'électrons n du système est également fixé par la densité électronique $\rho(r)$ via la condition :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1.6)$$

où $\rho(r)$ est la densité électronique. La densité de probabilité électronique est définie par :

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (3.1.7)$$

avec ψ la fonction d'onde électronique solution de l'équation de Schrodinger électronique (sans prendre en compte le terme de répulsion entre noyaux E_{NN}).

$$H\psi = [T + V_{Ne} + V_{ee}]\psi = E\psi \quad (3.1.8)$$

L'énergie électronique, notée $E[\rho]$, est donc une fonctionnelle de la densité. Cette énergie se décompose en trois parties :

$$E = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (3.1.9)$$

avec $T[\rho]$ l'énergie cinétique, $E_{Ne}[\rho]$ est l'énergie provenant de l'interaction électron-noyau et $E_{ee}[\rho]$ celle provenant de l'interaction électron-électron. $E_{ee}[\rho]$ est la somme d'un terme d'échange $K[\rho]$ inconnu et d'un terme d'interaction de Coulomb $J[\rho]$. Les différents termes s'expriment de la manière suivante :

$$E_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1.10)$$

et

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.1.11)$$

Toutefois, en l'état l'équation 3.1.8 est impossible à résoudre. Une première hypothèse va consister à considérer un gaz de n électrons sans interaction, définis par leurs orbitales monoélectroniques $\phi_i(r)$. C'est l'hypothèse de Kohn-Sham [81]. La densité électronique est alors donnée par la relation :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.1.12)$$

L'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho]$ n'est donc plus prise en compte. L'énergie cinétique de Kohn-Sham qui est l'énergie cinétique sans interaction s'écrit quant à elle :

$$T_{SK}[\rho] = \sum_i^N \langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (3.1.13)$$

L'hamiltonien simplifié s'écrit alors :

$$[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff}(r)]\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.1.14)$$

avec $V_{eff}(r)$ le champ moyen créé par le gaz d'électrons et subi par un électron quelconque. L'énergie totale sans interaction entre électrons s'écrit alors :

$$E_{SK}[\rho] = T_{SK}[\rho] + E_{SKNe}[\rho] \quad (3.1.15)$$

Pour prendre en compte maintenant l'interaction électronique qui a été omise, on réécrit l'équation de l'énergie totale exacte (3.1.9) en faisant intervenir l'énergie cinétique de Kohn-Sham $T_{SK}[\rho]$ et le terme d'interaction de Coulomb $J[\rho]$.

$$E[\rho] = (T[\rho] - T_{SK}[\rho]) + T_{SK}[\rho] + E_{Ne}[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) + J[\rho] \quad (3.1.16)$$

On pose :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_{SK}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.1.17)$$

On obtient alors :

$$E[\rho] = T_{SK}[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.1.18)$$

Le terme $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie contenant toute la corrélation des électrons en interaction. On introduit le potentiel d'échange corrélation $V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}[\rho]}{d\rho(r)}$. A partir de cette reformulation, on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn Sham monoélectroniques [82] qui, contrairement à l'équation de Schrödinger 3.1.1 peuvent être résolues analytiquement :

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{Ne}(r) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3.1.19)$$

Comme on peut l'observer dans l'équation 3.1.19, le potentiel total dépend de la densité électronique. Cette densité est calculée à partir des fonctions d'onde des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Il faut appliquer la méthode du champ auto-cohérent (comme avec la méthode HF). On part d'une valeur initiale de densité arbitraire puis on résout l'équation 3.1.19. On obtient alors les valeurs des fonctions d'ondes, du potentiel, et nouvelles densités que l'on implémente à nouveau dans l'équation. On calcule en boucle jusqu'à converger vers une situation stable où ces valeurs n'évoluent plus.

Tout le problème réside dans la détermination de ce potentiel d'échange corrélation. Ce potentiel est inconnu et il faut l'approximer. De nombreuses fonctionnelles existent et permettent de décrire plus ou moins bien ce terme d'échange corrélation. Elles appartiennent à trois catégories d'approximations :

La première est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) [83]. On y traite la densité de manière locale à partir d'un gaz d'électrons uniforme ce qui implique une faible variation spatiale de la densité. C'est la formule de Dirac décrite dans l'article [83] qui donne cette énergie d'échange. La seconde est l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) [84] qui est une amélioration du modèle précédent où les électrons sont considérés comme un gaz. Dans cette approximation, les énergies d'échange-corrélation dépendent de la densité, mais aussi des dérivées de la densité. Enfin la

dernière est l'utilisation des fonctionnelles hybrides. On y combine dans cette méthode l'échange et la corrélation obtenus par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange obtenu par la théorie Hartree-Fock. Des formules mathématiques analytiques peuvent décrire les fonctionnelles.

Pour nos calculs de structure nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP (Becke-3 paramètres – Lee Yang Parr) qui est la combinaison de la fonctionnelle de corrélation LYP nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr [85] et de la fonctionnelle d'échange développée par Axel Becke en 1988 [86].

3.1.4 Les bases en chimie quantique

Une base en chimie quantique est un ensemble de fonctions utilisées afin de modéliser les orbitales moléculaires dans la méthode Hartree-Fock ou la DFT. Cela permet de transformer les équations différentielles partielles des équations Kohn-Sham 3.1.19 et post Hartree-Fock 3.1.4 en équations algébriques afin que l'on puisse les résoudre informatiquement.

La résolution des équations se fait en réécrivant la partie spatiale des orbitales moléculaires (OM) sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA). Il s'agit de la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [87] :

$$\psi_i = \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (3.1.20)$$

Avec M_{base} le nombre d'orbitales atomiques utilisées pour représenter une orbitale moléculaire. Lors d'un calcul Hartree-Fock ou en DFT, on va chercher à minimiser l'énergie. Afin d'y parvenir, les coefficients des orbitales moléculaires sont optimisés.

La forme des OA étant généralement compliquée, elles sont approximées par une combinaison linéaire de fonctions de la base. Ces fonctions peuvent être par exemple des exponentielles, des gaussiennes, des polynômes, etc. Dans notre cas, nous avons utilisé l'approximation par des orbitales de type Gaussiennes (GTO). Il existe bien sûr différentes bases mais nous expliciterons uniquement celles que nous avons utilisées.

Afin de décrire de manière exacte les OM, il est nécessaire de définir une base complète. En réalité, les bases utilisées étant finies les fonctions de bases sont représentées de manière approximative. L'augmentation de la taille de la base augmente la précision des résultats mais augmente aussi le temps de calcul de manière drastique. Il faut donc trouver le bon compromis et être prudent dans le choix de la base qui est primordial dans les calculs de chimie quantique.

Nous avons donc utilisé les GTO, qui s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z} \exp(-\alpha r^2) \quad (3.1.21)$$

avec $l_x + l_y + l_z$ déterminant le type d'orbitales (par exemple, $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s, $l_x + l_y + l_z = 1$ les orbitales de type p et $l_x + l_y + l_z = 2$ permet d'obtenir des orbitales de type d et s).

Considérons un atome de carbone ($1s^2 2s^2 2p^2$). On choisit une base composée d'un certain nombre de fonctions gaussiennes qui décrivent les orbitales s et p. Ce sont les électrons de valence qui participent dans les liaisons chimiques. On représente donc les orbitales de valence par plus d'une fonction de base qui peuvent, chacune d'entre elles, être composées d'une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes primitives. Une manière d'augmenter la flexibilité de la base est de doubler ou tripler le nombre d'orbitales, et ainsi obtenir une base double, voir triple. Lorsque la base est doublée pour chaque OA on appelle ça la Double Zeta, en voici un exemple pour le CH_4 :

$$CH_4 : H(1s, 1s'), C(1s, 2s, 2s', 2px, 2py, 2pz, 2px', 2py', 2pz') \quad (3.1.22)$$

Lorsque la base est triplée on appelle ça la Triple Zeta (TZ), en voici un exemple pour le CH_4 :

$$CH_4 : H(1s, 1s', 1s''), C(1s, 2s, 2s', 2s'', 2px, 2py, 2pz, 2px', 2py', 2pz', 2px'', 2py'', 2pz'') \quad (3.1.23)$$

La base que nous avons utilisée est la base 6-311++G(3df,2p) [88]. Cette notation nous indique que 6 gaussiennes sont utilisées pour décrire les orbitales atomiques des couches internes (1s). Une combinaison linéaire de 3 gaussiennes simple, une gaussienne DZ et une gaussienne TZ décrivent les orbitales atomiques des électrons de valence. Les gaussiennes ne décrivent pas correctement l'orbitale exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), et diminuent trop rapidement en fonction de r . Des fonctions de diffusion sont donc ajoutées aux atomes légers (hydrogène dans notre cas) ; c'est ce qu'indiquent les deux plus (++). Ce sont des fonctions de base gaussiennes qui représentent plus précisément les queues des orbitales atomiques éloignées du noyau atomique. Le terme (3df,2p) signifie que 3 orbitales d et 1 orbitale f sont ajoutées aux atomes lourds (carbone dans notre cas) et 2 orbitales p pour les atomes légers (Hydrogènes). Cela permet la polarisation des orbitales atomiques et donc plus de liberté à celles-ci de changer de forme.

3.1.5 Multiplicité de spin et énergie de point zéro d'une molécule

3.1.5.1 Multiplicité de spin

Le spin résultant S des électrons de la molécule donne le spin total de la configuration :

$$S = \sum_{i=1}^{\text{nombre électrons}} m_s(i) \quad (3.1.24)$$

$m_s(i) = +\frac{1}{2}$ lorsque le spin est vers le haut, et $m_s(i) = -\frac{1}{2}$ lorsque le spin est vers le bas. Chaque configuration électronique de la molécule a une multiplicité de spin. La multiplicité de spin mesure la dégénérescence des fonctions d'onde, c'est-à-dire le nombre de fonctions d'ondes qui ne diffèrent que par leur orientation de spin. Cette multiplicité M vaut :

$$M = 2S + 1 \quad (3.1.25)$$

La multiplicité vaut 1 lorsque tous les électrons sont appariés (spins $\uparrow\downarrow$). En effet, un état quantique possible pour l'état fondamental est celui où tous les électrons sont appariés ($M = 2 \times 0 + 1 = 1$). Cet état est nommé état singulet. Lorsqu'il y a un électron célibataire, deux états sont possibles, celui où le spin est vers le haut et celui où le spin est vers le bas ($\uparrow, \downarrow$). Il s'agit alors d'un état doublet car la multiplicité vaut 2 ($M = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$). Avec deux électrons célibataires sur deux OM différentes, quatre états quantiques sont possibles ($\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$). Il s'agit d'un état singulet quand les électrons sont de spin opposés ($M = 2 \times (\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) + 1 = 1$). En revanche, lorsque les électrons sont de spins parallèles la multiplicité vaut $2 \times (\frac{1}{2} + \frac{1}{2}) + 1 = 3$. Ce sont des états triplets. Ces différents cas sont représentés sur la figure 3.1.1.

De manière générale, l'état fondamental d'une molécule correspond aux multiplicités de spin les plus faibles. Cependant certaines configurations géométriques qui stabilisent la molécule sont favorisées par des configuration électroniques de multiplicité supérieure. Il est néanmoins très peu probable qu'au-delà d'une multiplicité de 4 (plus de 3 électrons non appariés) la molécule soit dans son état de plus basse énergie. Par conséquent, chaque calcul a été réalisé avec les molécules dans leur état singulet ($M=1$) et triplet ($M=3$) ou état doublet ($M=2$) et quadruplet ($M=4$). Le minimum de ces deux multiplicités de spin a été considéré comme l'état fondamental de la molécule.

3.1.5.2 Énergie de point zéro

L'énergie du point zéro est l'énergie d'un système physique quantique dans son état fondamental auquel a été retirée toute autre forme d'énergie. Même dans

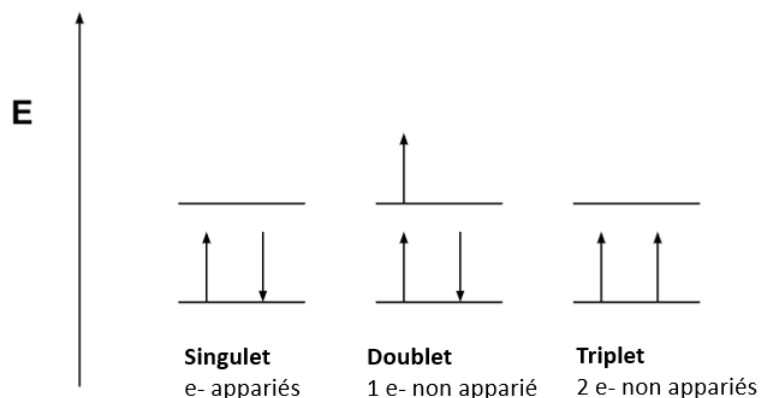


FIGURE 3.1.1 – Multiplicité de spin d'une molécule quelconque

ces conditions, le principe d'incertitude impose au système quantique de subir des fluctuations. L'énergie du point zéro est supérieure au minimum de potentiel classique, ce qui implique du mouvement au zéro absolu.

3.2 Outil de calcul

Il existe différents logiciels de calcul *ab initio* dont celui que j'ai utilisé qui se nomme Gaussian09 [89]. Gaussian a été créé par John Pople en 1970 (Gaussian 70 1) et est depuis sans cesse mis à jour. Il s'agit d'un logiciel de calcul de chimie quantique très populaire et très utilisé qui a facilité le développement des méthodes *ab initio* et de la chimie numérique en générale. Plusieurs méthodes de calcul peuvent être effectuées par ce logiciel dont la méthode Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock (Moller-Plesset, CC, CCSD(T) ...) ou la DFT (avec différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation).

3.3 Méthode de calcul pour la détermination des énergies des fragments dans leur état fondamental et énergies de dissociation.

3.3.1 Optimisation géométrique

Dans le cas de la modélisation moléculaire, la fonction à minimiser correspond à l'hamiltonien, c'est-à-dire, la fonction qui permet de retrouver l'énergie de la molécule en fonction de sa géométrie. Pour une molécule de N atomes, la fonction est représentée dans $3N-6$ dimensions (N pour l'axe des 'x', N pour l'axe de 'y' et N pour l'axe des 'z', soit $3N$, moins 6 dimensions qui correspondent à la rotation (3 dimensions) et à la translation (3 dimensions) de cette molécule). Pour chaque géométrie il est possible de calculer son énergie potentielle grâce aux méthodes de calculs énoncées précédemment ce qui implique qu'en théorie il est possible de déterminer la surface d'énergie potentielle d'une molécule.

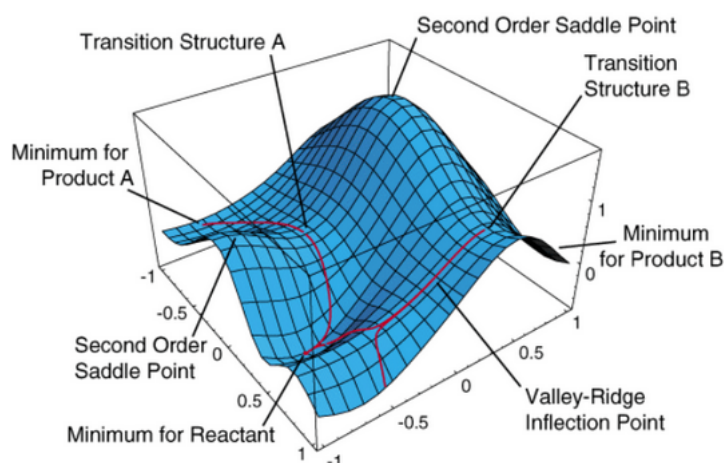


FIGURE 3.3.1 – Surface d'énergie potentielle

La figure 3.3.1 donne un exemple de surface d'énergie potentielle à 2 dimensions pour simplifier la visualisation. Le réactif donne lieu à deux produits A et B. Le minimum du réactif est le minimum global qui est le point de la surface d'énergie potentielle la plus basse possible, c'est-à-dire le puits le plus profond sur la surface. Ce point est généralement unique et correspond en principe à la géométrie la plus rencontrée statistiquement par le système moléculaire. Toutefois, notre surface peut avoir plusieurs minimums locaux qui correspondent à des conformations stables de la molécule, bien qu'elles ne soient pas les plus stables. Le minimum global de l'énergie obtenue est l'énergie de la molécule dans son état fondamental.

Les produits A et B se trouvent aussi sur des minimums de puits de potentiels. En revanche, pour obtenir ces produits, il est parfois nécessaire de passer par des états de transition qui se nomment aussi saddle point de premier ordre (comme indiqué sur la figure). La manière dont on détermine ces états de transition sera détaillée dans la section 3.5.

En calcul de chimie quantique, il est très difficile de reproduire totalement la surface d'énergie potentielle. De plus, certains points de cette surface ne sont pas utiles. Par conséquent, les points qui seront étudiés sont le minimum, le maximum et les points-selles (saddle points : énergie potentielle maximum sur un des paramètres et minimum sur les autres). Les calculs d'optimisation trouvent ces points spéciaux mais pour leur évaluation, il faut réaliser un calcul de fréquence que nous détaillerons dans la section 3.4.2. Si toutes les fréquences sont positives, il s'agit d'un minimum et si une fréquence parmi toutes les fréquences est négative, il s'agit d'un saddle point.

En ce qui concerne la détermination de l'énergie de la molécule dans son état fondamental, le principe de l'optimisation géométrique est de déplacer les atomes afin d'obtenir la conformation la plus stable possible. Lors de la minimisation, les atomes vont être déplacés dans chacune des directions afin de diminuer l'énergie de la molécule jusqu'à obtenir une énergie minimale et se trouver dans un puits d'énergie. L'énergie est quant à elle calculée à chaque géométrie grâce aux méthodes CCSD(T) ou DFT qui vont calculer l'énergie la plus basse du cortège électronique pour cette configuration. Pour les molécules diatomiques par exemple il s'agit simplement de faire varier la distance entre les deux atomes, et de calculer en chaque point l'énergie potentielle. L'énergie de la molécule dans son état fondamental est l'énergie minimale comme on l'observe sur la figure 3.3.2 :

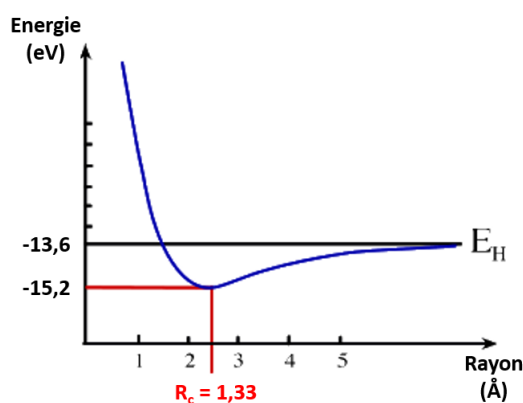


FIGURE 3.3.2 – Énergie potentielle en fonction de la distance inter-atomique pour la molécule H_2^+ .

3.3 Méthode de calcul pour la détermination des énergies des fragments dans leur état fondamental et énergies de dissociation.

En ce qui concerne les molécules avec plus d'atomes, la difficulté est de trouver la bonne direction à emprunter sur la surface d'énergie multi-dimensionnelle, pour obtenir la géométrie d'énergie la plus basse. En un point de la surface de potentiel, la recherche du minimum se fait dans le sens de la pente la plus grande. De manière pratique, le gradient de la fonction d'énergie est calculée et définit la direction à emprunter pour rechercher le minimum : c'est la méthode dite de gradients. Cette partie est donc plus particulièrement basée sur des approches mathématiques, décrivant la façon d'évoluer sur la surface associée à une fonction.

La surface d'énergie potentielle, lorsque le nombre de variables est grand est très accidentée ce qui permet uniquement de trouver des minimums locaux avec des géométries proches de la géométrie de départ. Dans notre cas, nous étudions de petites molécules ce qui limite ces minimums locaux et permet facilement d'obtenir l'énergie des états fondamentaux des hydrocarbures étudiés.

3.3.2 Méthodologie

Les molécules étudiées lors de ces calculs sont les hydrocarbures de type CH_y^{q+} ($y = 1-4$, $q = 0-2$). Pour tous les systèmes étudiés, des calculs de DFT ont été réalisés en utilisant les fonctionnelles B3LYP combinées avec la base 6-311++G(3df,2p). L'optimisation géométrique a été réalisée à ce niveau de théorie pour chacune des molécules afin de garder une cohérence dans la comparaison des résultats. Les fréquences de vibrations harmoniques ont aussi été obtenues à ce niveau de théorie (comme nous le verrons dans la section qui suit) afin de classer les points stationnaires du potentiel d'énergie de surface comme un minimum local ou état de transition mais aussi pour estimer l'énergie de point zéro. En outre, nous avons vérifié que pour les minimums globaux, les fréquences étaient toutes positives pour ne pas les confondre avec des états transitoires. Afin d'améliorer les énergies obtenues grâce à la DFT, nous avons aussi réalisé des calculs CCSD(T) en introduisant la simple, double excitation et la triple excitation. Autrement dit, nous avons utilisés des calculs CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) avec des géométries optimisées par la B3LYP/6-311++G(3df,2p). Le choix de ces bases a été décidé compte tenu des résultats de l'article [67] qui ont montré l'efficacité de ces bases pour les hydrocarbures. Cette méthode est coûteuse en temps de calcul mais compte tenu du fait que nous étudions des petites molécules ce n'est pas un problème. Tous ces calculs ont été réalisés grâce à Gaussian09.

En outre nous avons calculé les énergies de dissociation des différentes espèces pour chacune des différentes voies de fragmentation des CH_y^{q+} ($y = 1-4$, $q = 0-2$). Soit une fragmentation de type :



L'énergie de dissociation de cette voie de fragmentation a été calculée de la manière suivante :

$$\Delta E_{diss} = E_{CCSD(T)}^B + ZPE(B) + E_{CCSD(T)}^C + ZPE(C) - E_{CCSD(T)}^A - ZPE(A) \quad (3.3.2)$$

ZPE dans l'équation 3.3.2 signifie l'énergie du point zéro. Pour finir, nous avons calculé les potentiels d'ionisation adiabatique et vertical. Le potentiel d'ionisation adiabatique (PIA) a été calculé comme la différence en énergie entre la structure la plus stable pour une charge q donnée, CH_y^{q+} , avec la structure la plus stable après l'extraction d'un électron, $CH_y^{(q+1)+}$. Ce potentiel d'ionisation est pertinent pour les processus où la durée permet à l'espèce ionisée de prendre la configuration la plus stable. Ces valeurs incluent l'énergie de point zéro. Le potentiel d'ionisation vertical (PIV) a été calculé comme la différence en énergie entre la structure la plus stable pour une charge q donnée, CH_y^{q+} , avec la même structure après l'extraction d'un électron, $CH_y^{(q+1)+}$ en supposant que l'ionisation se déroule de manière tellement rapide que la molécule n'a pas eu le temps de modifier sa géométrie. Tous les résultats seront détaillés dans la section 3.5. Expérimentalement, un seul potentiel d'ionisation est défini qui est l'énergie nécessaire pour libérer un électron et selon le processus il se rapproche soit du PIA soit du PIV. Prenons l'exemple du transfert de charge qui a un PI proche du PIA [90, 91, 92] alors que les expériences de photoionisation laser déterminent un PIV plutôt qu'un PIA [93].

3.4 Méthode de calcul pour la détermination des fréquences de vibration

3.4.1 Modèle de l'oscillateur harmonique

Une molécule vibre lorsque ses atomes ont un mouvement périodique et on appelle fréquence de vibration la fréquence de ce mouvement. Afin de représenter la vibration d'une molécule, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique. On définit dans ce modèle un oscillateur harmonique comme un point de masse m , rappelé vers une position d'équilibre par une force de rappel proportionnelle à la distance entre le point et sa position d'équilibre. En mécanique classique la deuxième loi de Newton permet d'écrire :

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (3.4.1)$$

Avec k la constante de rappel.

On peut ramener un système moléculaire diatomique à ce schéma mécanique. Considérons une molécule constituée de deux atomes seulement. On suppose que les deux atomes ne sont pas liés de manière rigide, mais peuvent osciller autour de leur position d'équilibre le long de l'axe internucléaire. Si on note r la distance réelle des deux atomes à chaque instant et r_e la distance internucléaire à l'équilibre on obtient, en appliquant la deuxième loi de Newton à chacun des atomes :

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2r_1}{dt^2} = -k(r_1 - r_e) \\ m_2 \frac{d^2r_2}{dt^2} = -k(r_2 - r_e) \end{cases} \quad (3.4.2)$$

avec m_1 et m_2 les masses des atomes 1 et 2 et r_1 et r_2 sont les positions des atomes 1 et 2 à l'instant t par rapport au centre de masse de la molécule. En combinant ces équations on obtient alors :

$$\mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (3.4.3)$$

avec $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ la masse réduite. La molécule peut donc être considérée comme un oscillateur harmonique dont la masse est la masse réduite de la molécule. Si on résout ce problème de manière quantique, l'équation de Schrödinger décrit le mouvement de la molécule :

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [E - V(r)] \Psi = 0 \quad (3.4.4)$$

L'énergie potentielle de vibration de la molécule diatomique $V(r)$ s'écrit :

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (3.4.5)$$

L'équation 3.4.4 devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E - \frac{1}{2}k(r - r_e)^2]\Psi \quad (3.4.6)$$

avec E l'énergie totale et $\psi(r)$ est la fonction d'onde. On obtient, en résolvant cette équation, l'énergie totale :

$$E = h\nu(n + \frac{1}{2}) \quad (3.4.7)$$

où n peut prendre toutes les valeurs entières positives ou nulles. ν est la fréquence de vibration de la molécule diatomique et vaut :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.4.8)$$

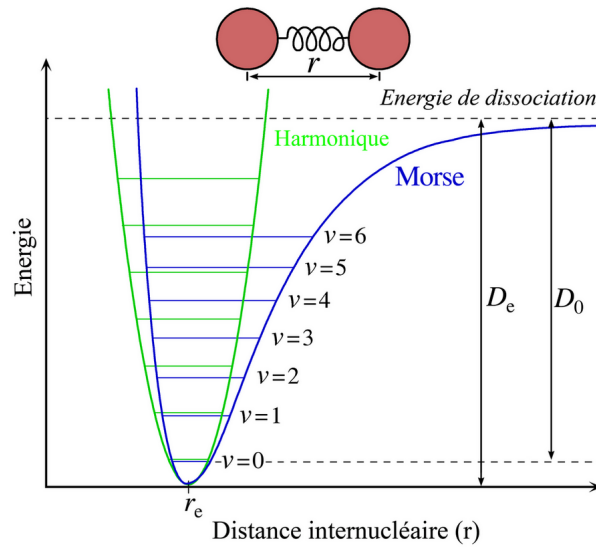


FIGURE 3.4.1 – Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique en vert et anharmonique en bleu.[94]

La figure 3.4.1 représente la courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique et anharmonique ainsi que les états accessibles par la molécule diatomique. La courbe en vert correspond au potentiel de l'oscillateur harmonique. La courbe du potentiel harmonique croît jusqu'à l'infini lorsque la distance entre les noyaux augmente. Il

faudrait donc, d'après ce modèle, fournir une énergie infinie pour dissocier les deux atomes. Or, on sait que cette énergie est finie et qu'il s'agit de l'énergie de dissociation de la molécule. Le modèle de l'oscillateur harmonique est donc trop simple. Pour se rapprocher de la réalité, il faut une courbe dont la branche droite tend asymptotiquement vers l'énergie de dissociation. Il s'agit de la courbe de potentiel caractéristique d'un oscillateur anharmonique qui se nomme potentiel de Morse [95]. Cela a donc une conséquence sur les énergies et fréquences de vibrations qui se retrouvent diminuées et non équidistantes.

En revanche dans la limite des petites oscillations (ou plus précisément des faibles extensions de la fonction d'onde) on peut utiliser le modèle de l'oscillateur harmonique.

3.4.2 Calcul des fréquences de vibration

Une fois l'optimisation réalisée, les fréquences de vibration peuvent se déduire de l'énergie potentielle déterminée par optimisation géométrique. Reprenons l'exemple de la molécule diatomique, l'énergie potentielle est donnée par l'équation 3.4.5 (dans l'approximation harmonique). La constante de force correspond donc à la dérivée seconde de cette énergie potentielle :

$$k = \frac{d^2V(r)}{dr^2} \quad (3.4.9)$$

Cette constante est reliée à la fréquence via l'équation 3.4.8.

Pour une molécule polyatomique, la surface d'énergie potentielle est une surface multidimensionnelle qui a pour dimension $3N$. Cette surface de potentiel est déterminée par optimisation géométrique comme vue précédemment. On introduit une matrice, dite matrice Hessienne, qui contient les dérivées partielles secondes du potentiel V en fonction des déplacements en coordonnées cartésiennes .

$$f_{CART_{ij}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (3.4.10)$$

Il s'agit d'une matrice $3N \times 3N$ (avec N le nombre d'atomes de la molécule polyatomique), où $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N}$ sont utilisés pour les déplacements en coordonnées cartésiennes $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$. Le $()_0$ signifie que les dérivées sont calculées aux positions d'équilibre des atomes et que les dérivées premières sont nulles. En effet, pour calculer des fréquences de vibration, le gradient doit être nul et la structure doit déjà avoir été minimisée. Cela signifie que la molécule doit être dans une position stable sur la surface de potentiel et pas forcément dans un minimum. Si toutes les fréquences sont réelles, il s'agit d'un minimum. En revanche, si une fréquence est imaginaire, il s'agit d'un état de transition. C'est comme ça que l'on distingue les différents points caractéristiques de la surface d'énergie.

La première chose que fait Gaussian [96] est de pondérer les coordonnées cartésiennes par la masse :

$$f_{MWC_{ij}} = \frac{f_{CART_{ij}}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (3.4.11)$$

avec $q_i = \sqrt{m_i} \xi_i$. La matrice f_{MWC} est diagonalisée donnant par la suite 3N vecteurs propres et 3N valeurs propres. Les vecteurs propres sont les modes propres de la molécule. Les racines des valeurs propres sont les fréquences fondamentales de la molécule. Sur ces 3N fréquences, il faut identifier les 3N-6 fréquences de vibration (ou 3N-5 dans le cas des molécules linéaires) parmi les 3N fréquences obtenues qui contiennent aussi les fréquences de rotation et de translation (3×3).

On prend comme origine le centre de masse $r_{COM\alpha} = r_\alpha - R_{COM}$ avec :

$$R_{COM} = \frac{\sum_\alpha m_\alpha r_\alpha}{\sum_\alpha m_\alpha} \quad (3.4.12)$$

Par la suite la matrice d'inertie est construite :

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_\alpha m_\alpha (y_\alpha^2 + z_\alpha^2) & -\sum_\alpha m_\alpha (x_\alpha y_\alpha) & -\sum_\alpha m_\alpha (x_\alpha z_\alpha) \\ -\sum_\alpha m_\alpha (x_\alpha y_\alpha) & \sum_\alpha m_\alpha (x_\alpha^2 + z_\alpha^2) & -\sum_\alpha m_\alpha (y_\alpha z_\alpha) \\ -\sum_\alpha m_\alpha (x_\alpha z_\alpha) & -\sum_\alpha m_\alpha (x_\alpha y_\alpha) & \sum_\alpha m_\alpha (x_\alpha^2 + y_\alpha^2) \end{pmatrix} \quad (3.4.13)$$

Cette matrice symétrique est diagonalisée. Les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés. Une matrice X est alors construite à partir des vecteurs propres normalisés de la matrice I. Cette matrice qui contient les vecteurs propres de I est utilisée pour déterminer les vecteurs propres correspondants à la translation et la rotation.

$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{23} & X_{33} \end{pmatrix} \quad (3.4.14)$$

On veut dissocier les vecteurs propres de vibration des autres. Pour cela Gaussian génère trois vecteurs de translation (D_1, D_2, D_3) de dimension 3N en coordonnées cartésiennes. Il s'agit simplement du produit de la racine de la masse avec les coordonnées. Prenons l'exemple du CH_2 , on a :

$$\begin{aligned} D_1 &= (1, 0, 0, \sqrt{12}, 0, 0, 1, 0, 0) \\ D_2 &= (0, 1, 0, 0, \sqrt{12}, 0, 0, 1, 0) \\ D_3 &= (0, 0, 1, 0, 0, \sqrt{12}, 0, 0, 1) \end{aligned} \quad (3.4.15)$$

Gaussian génère aussi 3 vecteurs correspondant au mouvement de rotation qui s'écrivent :

$$\begin{aligned} D_{4j,i} &= ((P_y)_i X_{j,3} - (P_z)_i X_{j,2}) / \sqrt{m_i} \\ D_{5j,i} &= ((P_z)_i X_{j,1} - (P_x)_i X_{j,2}) / \sqrt{m_i} \\ D_{6j,i} &= ((P_x)_i X_{j,2} - (P_y)_i X_{j,1}) / \sqrt{m_i} \end{aligned} \quad (3.4.16)$$

avec $j=x,y,z$ et i pour tous les atomes. P est le produit scalaire entre le vecteur $\vec{R}$ (coordonnées de l'atome dans le référentiel du centre de masse) et la colonne de la matrice X correspondante. Ces vecteurs sont alors normalisés. Suite à cela une orthogonalisation (de type Gram-Schmidt) est utilisée pour générer les $N_{vib} = 3N - 6$ (ou $3N-5$) vecteurs restant, qui sont orthogonaux aux 5 ou 6 vecteurs de rotation et de translation. Le résultat est une matrice de transformation D qui transforme la matrice Hessienne en coordonnées cartésiennes f_{MWC} en une matrice en coordonnées internes f_{INT} où la rotation et la translation ont été séparées de la vibration. Ensuite, seuls les N_{vib} coordonnées correspondant aux coordonnées internes seront diagonalisées. La transformation est directe :

$$f_{INT} = D^\dagger f_{MWC} D \quad (3.4.17)$$

Les valeurs propres sont alors obtenues en diagonalisant la matrice f_{INT} . Ces valeurs propres sont les fréquences de vibration de la molécule (en convertissant en la bonne unité).

3.5 Méthode de calcul des barrières énergétiques.

3.5.1 Définition

Généralement, les structures des réactifs et des produits -qui sont des minimums d'énergie sur la surface- sont caractérisées par un protocole d'optimisation de la géométrie comme nous l'avons vu dans la section 3.3.1. Lors de la fragmentation, il est possible qu'il soit obligatoire de passer par un état de transition plus énergétique que l'état final. La barrière est la différence d'énergie entre cet état transitoire et l'énergie de l'état final. La figure 3.5.1 montre un exemple de barrière énergétique pour la réaction $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$. La coordonnée qui a été modifiée (augmentée) est la distance entre un hydrogène et le carbone tout en optimisant les coordonnées de tous les autres atomes. Pour obtenir la dissociation en $CH_3^+ + H$ la molécule CH_4^+ doit passer par une conformation spécifique de plus haute énergie que l'état final : c'est la barrière énergétique.

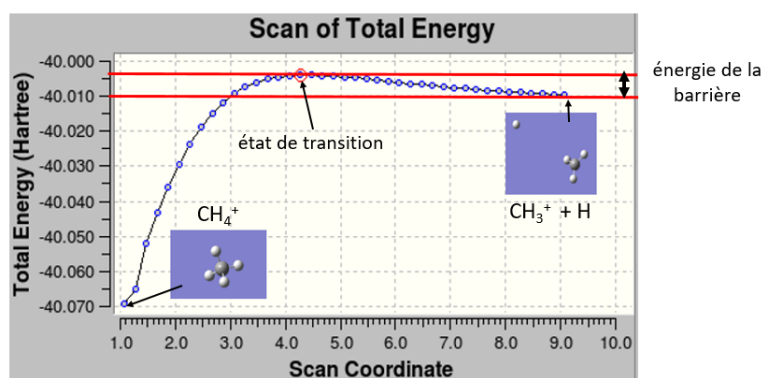


FIGURE 3.5.1 – Profil énergétique de la réaction $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$. L'énergie relative (eV) en fonction des coordonnées réactionnelles (a.u.) a été calculée au niveau de théorie B3LYP/6-311++G(3df,2p) .

En ce qui concerne les simples ionisations, les complexes intermédiaires formés sont doublement chargés et sont en général métastables. Ces complexes intermédiaires se trouvent sur un minimum local ce qui implique qu'il y a forcément un état de transition comme le montre la figure 3.5.2. Dans ce cas, l'énergie de dissociation (qui est alors la barrière énergétique) se calcule directement comme la différence entre l'énergie de cet état de transition et le réactif. Cette barrière énergétique se calcule grâce à la méthode Relaxed-Scan qui sera expliquée dans la section suivante.

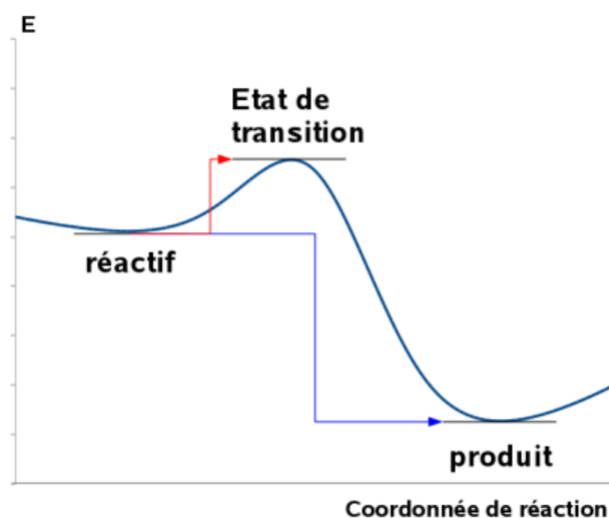


FIGURE 3.5.2 – État de transition pour une réaction où les produits ont une énergie plus faible que l'état initial. L'énergie de dissociation est indiquée par la flèche rouge.

3.5.2 Calcul des barrières

L'identification de la structure de l'état de transition est le point le plus délicat. Généralement, il s'agit d'une structure qui se trouve à mi-chemin entre celle du réactif et celle du produit. Il est néanmoins possible parfois de la déterminer grâce à diverses méthodes.

Les barrières énergétiques sont déterminées par un « relaxed scan » sur la surface d'énergie potentielle. Cette méthode consiste à scanner (augmenter) la distance entre deux atomes d'une liaison (ou l'angle entre trois atomes) tandis que les autres coordonnées sont optimisées. La figure 3.5.3 montre un exemple d'application de cette méthode pour deux types de dissociations différentes. Dans les deux cas la coordonnée fixée à chaque étape est la distance carbone-hydrogène. A chaque étape on fixe cette distance à une valeur plus grande et on minimise l'énergie en optimisant les autres coordonnées. On observe qu'il n'y a pas de barrière énergétique pour la voie de fragmentation $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$. Au contraire, on observe une barrière pour la voie de fragmentation $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$.

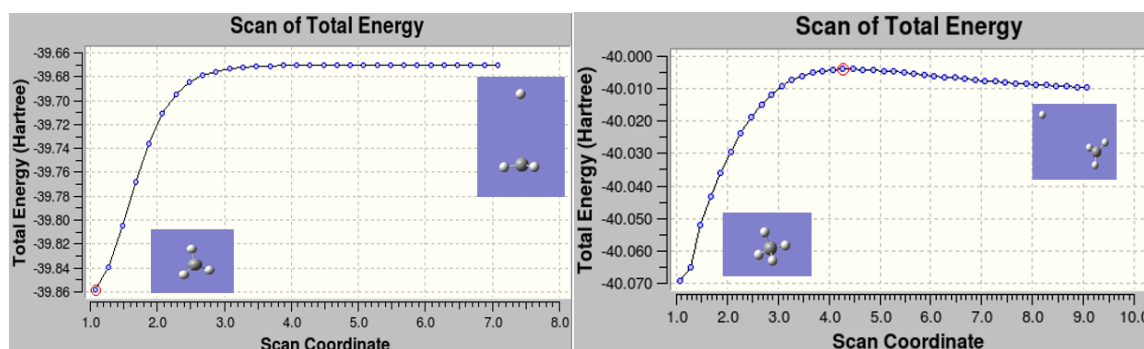


FIGURE 3.5.3 – Application de la Relaxed scan méthode pour la voie de fragmentation $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$ (à gauche) et la voie de fragmentation $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$ (à droite).

Une fois la barrière énergétique observée, on conserve la géométrie de l'état transitoire (indiqué sur la figure 3.5.1). A partir de cette géométrie on réalise à nouveau une optimisation géométrique pour obtenir l'énergie de cet état de transition et ses fréquences de vibration grâce à un calcul en DFT. Dans le cas où les fréquences de vibration sont positives sauf une seule, cela montre qu'il s'agit bien d'un état transitoire par lequel la molécule doit passer pour rendre possible la dissociation comme nous l'avons déjà dit dans la section 3.4.2. On calcule la barrière énergétique avec la DFT, mais puisqu'il s'agit d'une valeur relative ce n'est pas problématique.

La limite de cette méthode est la délocalisation de la charge dans le calcul DFT. En effet, par exemple, lorsque l'on réalise un relaxed scan sur la liaison carbone hydrogène du CH_4^+ , la voie dissociée qui sera obtenue par cette méthode sera toujours $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$ et jamais la voie $CH_4^+ \rightarrow CH_3 + H^+$ qui est plus coûteuse en énergie. Il n'est pas possible en DFT d'imposer une charge à un des atomes ce qui rend inaccessible l'évaluation des barrières de certaines voies chargées. En outre, cette méthode fonctionne seulement si le chemin de réaction peut être décrit par un unique paramètre de structure (c'est-à-dire distance interatomique ou angle entre 3 atomes) ce qui n'est pas le cas pour toutes les voies.

Une fois ces barrières obtenues, si elles existent, elles sont ajoutées aux énergies de dissociation.

3.6 Résultats

3.6.1 Énergies des espèces

Les tableaux 3.1, 3.2 et 3.3 donnent les énergies absolues des fragments calculées en DFT et en CCSD(T), et le ZPE calculé conduisant à l'énergie de formation des fragments. Les calculs sont donnés pour deux multiplicités sauf pour le H, le CH_3 et le CH_4 . En effet, les multiplicités 4 et 3 pour respectivement le CH_3 et le CH_4 ne donnent pas de géométries stables.

espèces	Multiplicité de spin	DFT		CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
		Énergie (eV)	ZPE(eV)	Énergie (eV)	Énergie (eV)
H	2	-13.67	0	-13.60	-13.60
H_2	1	-32.11	0.27	-31.86	-31.59
	3	-27.33	0.0013	-27.20	-27.20
C	1	-1028.39	0	-1026.57	-1026.57
	3	-1030.15	0	-1027.99	-1027.99
CH	2	-1047.53	0.18	-1045.15	-1045.15
	4	-1047.61	0.19	-1044.47	-1044.47
CH_2	1	-1065.33	0.45	-1062.85	-1062.40
	3	-1065.8162	0.47	-1063.29	-1062.82
CH_3	2	-1084.59	0.81	-1081.85	-1081.04
CH_4	1	-1103.06	1.21	-1100.24	-1099.03

TABLE 3.1 – Énergies des hydrocarbures neutres.

3.6.2 Énergies de dissociation et potentiels d'ionisation

Les énergies de dissociation ont été calculées par différence des énergies absolues présentées dans les tableaux 3.1, 3.2 et 3.3 via la formule 3.3.2. L'énergie la plus faible des deux multiplicités calculées dans les tableaux a été choisie comme l'énergie du fondamental de chacune des molécules ou atomes.

Dans le tableau 2.2 sont reportées les énergies de dissociation obtenues et les barrières énergétiques pour les voies de fragmentation des espèces neutres. Dans le tableau 2.4 sont reportés les énergies de dissociation obtenue et les barrières énergétiques pour les voies de fragmentation des espèces simplement chargées. Dans les tableaux 2.6 et 2.7, sont reportées les énergies de dissociation obtenues

espèces	Multiplicité	DFT		CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
		Énergie (eV)	ZPE (eV)	Énergie (eV)	Énergie (eV)
H^+	1	0	0	0	0
H_2^+	2	-16.60	0.12	-16.36	-16.24
H_3^+	1	-36.7	0.55	-36.4	-35.9
C^+	2	-1018.61	0	-1016.84	-1016.84
	4	-1013.31	0	-1011.58	-1011.58
CH^+	1	-1036.51	0.17	-1034.61	-1034.44
	3	-1035.59	0.16	-1033.44	-1033.28
CH_2^+	2	-1055.39	0.44	-1052.97	-1052.53
	4	-1051.52	0.32	-1049.23	-1048.91
CH_3^+	1	-1074.68	0.85	-1072.14	-1071.29
	3	-1071.09	0.66	-1068.46	-1067.8
CH_4^+	2	-1090.36	0.97	-1087.40	-1086.43

TABLE 3.2 – Énergies des hydrocarbures simplement chargés.

espèces	Multiplicité	DFT		CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
		Énergie (eV)	ZPE (eV)	Énergie (eV)	Énergie (eV)
C^{2+}	1	-993.57	0	-992.63	-992.63
	3	-987.90	0	-986.12	-986.12
CH^{2+}		instable		instable	instable
CH_2^{2+}	1	-1033.78	0.36	-1031.70	-1031.34
CH_3^{2+}	2	-1051.02	0.53	-1048.34	-1047.81
	4	-1047.58	0.35	-1045.00	-1044.65
CH_4^{2+}	3	-1067.84	0.75	-1064.98	-1064.23

TABLE 3.3 – Énergie des hydrocarbures doublement chargés.

et les barrières énergétiques pour les voies de fragmentation des espèces doublement chargées.

Les potentiels d'ionisation ont été calculés. Ces potentiels sont regroupés dans les tableaux 3.4 et 3.5. Expérimentalement, on définit un potentiel d'ionisation tout court (énergie minimale nécessaire pour libérer un électron). Toutefois techniquement on ne sait pas lors d'une réaction si l'espèce ionisée a le temps de prendre la configuration la plus stable. Cela va dépendre du phénomène physique qui a lieu. Il faut ensuite choisir le potentiel le plus adapté quant à la description du phénomène.

	Atomes d'hydrogène				
	0	1	2	3	4
$CH_m \rightarrow CH_m^+$	11,15	10,55	10,30	9,74	12,84
$CH_m^+ \rightarrow CH_m^{++}$	24,22	-	21,19	23,48	19,63
$CH_m^{++} \rightarrow CH_m^{3+}$	47,80	-	-	-	31,89

TABLE 3.4 – Potentiels d'ionisation adiabatique, en eV, calculés avec la théorie CCSD(T)/6- 311++G(3df,2p) et corrigés par les énergies de point zéro (ZPE).

	Atomes d'hydrogène				
	0	1	2	3	4
$CH_m \rightarrow CH_m^+$	11,15	10,55	10,95	9,71	14,34
$CH_m \rightarrow CH_m^{++}$	35,36	-	34,63	35,48	38,19
$CH_m \rightarrow CH_m^{3+}$	83,16	-	-	-	-

TABLE 3.5 – Potentiels d'ionisation verticaux, en eV, calculés avec la théorie CCSD(T)/6- 311++G(3df,2p) et corrigés par les énergies de point zéro (ZPE). Toutes les valeurs ont été calculées en utilisant la géométrie du système neutre. Les potentiels ont été calculés à partir de l'hydrocarbure neutre.

3.6.3 Fréquences de vibration

Le tableau 3.6 présente les fréquences calculées via la méthode développée dans la section 3.4.2.

espèces	Multiplicité de spin	fréquences (cm^{-1})	espèces	Multiplicité de spin	fréquences (cm^{-1})
H_2	1	4423,6	CH	2	2830,4
H_2^+	2	1977,4	CH^+	1	2798,2
CH_2	3	1050,0 3121,3 3360,6	CH_2^+	2	918,9 2975,0 3226,2
H_3^+	1	2702,2 2705,0 3392,8			
CH_3	2	541,1 1407,4 1407,4 3105,7 3282,0 3282,0	CH_3^+	1	1410,1 1410,1 1423,7 3021,9 3213,1 3213,1
CH_4	1	1341,9 1341,9 1341,9 1560,4 1560,4 329,2 3131,8 3131,8 3131,8	CH_4^+	1	358,7 361,1 1065,4 1296,2 1446,6 2664,9 2799,3 2861,7 2863,6

TABLE 3.6 – Fréquences de vibration des espèces étudiées.

Nous avons présenté les théories et techniques d'étude concernant la fonction d'onde d'un système à N corps. Chacune de ces méthodes, ont des efficacités et difficultés relatives. A l'aide de calculs de CCSD(T) ainsi que de la DFT nous avons pu calculer les données de structure de chacun des fragments. Ce qui nous a permis d'établir les énergies de formation des différentes voies de fragmentation. Nous les avons présentées sous forme de tableau en fin de chapitre.

En conclusion, les énergies de formation des différentes voies de fragmentation vont nous permettre de construire les breakdown curves pour les hydrocarbures CH_y^{q+} ($y = 1 - 4$, $q = 0 - 2$). D'où l'intérêt de calculer ces énergies à un même niveau de théorie pour rester cohérent dans l'interprétation des résultats.

Chapitre 4

Construction des « breakdown curves » semi-empiriques pour les $CH_y^{(+)}$

4.1 Principes et définitions

4.1.1 Définition

Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction les courbes de fragmentation, appelés Breakdown Curves (BDC), reposent sur un concept de physique statistique microcanonique qui stipule que seule l'énergie interne d'un système fini et isolé détermine les rapports de branchement (RB_j) des différentes voies de fragmentation j .

En d'autres termes, les BDCs sont les RBs dépendant de l'énergie interne dans la molécule. Par construction, les BDCs sont reliées entre elles et vérifient pour chaque énergie E^* :

$$\sum_j BDC_j(E^*) = 1 \quad (4.1.1)$$

Pour un lot d'évènements physiques, comme par exemple la collision à haute vitesse de nos expériences, les RBs et les BDCs sont reliés par la relation :

$$RB_j = \int_0^\infty BDC_j(E^*) \times f(E^*) dE^* \quad (4.1.2)$$

où $f(E^*)$ est la distribution d'énergie interne correspondant au processus considéré, dans notre cas, la capture électronique, l'excitation dissociative ou les ionisations (que ne nous traiterons pas en détail). Avec cette formulation, si l'on suppose

les BDCs connus, seule la distribution d'énergie interne est nécessaire pour déterminer les rapports de branchement. Aussi avec ces même BDCs on pourra prédire les RBs, comme nous le verrons plus loin, aussi bien pour les processus d'excitations électroniques se produisant dans une collision ou par absorption d'un photon ou d'une réaction chimique formant virtuellement un complexe intermédiaire excité ($A + B \rightarrow AB^* \rightarrow C + D; E + F; \dots$).

4.1.2 Théorie MMMC

D'un point de vue théorique, le calcul de BDC est extrêmement difficile. En effet, se situant dans un formalisme statistique, le peuplement d'une observable donnée correspond aux nombres de microétats contenu dans l'observable. D'un point de vue pratique il faut donc, à énergie donnée et conservée, déterminer le nombre d'états correspondant en chaque point d'un espace des phases :

$$\Omega = \{N_f; \{N_j, Z_j, S_{ej}, O_{ej}, G_j\}_{j=1}^{N_f}; \{\mathbf{r}_j\}_{j=1}^{N_f}; \{\mathbf{P}_j\}_{j=1}^{N_f}; \{\phi_j\}_{j=1}^{N_f}; \{\mathbf{l}_j\}_{j=1}^{N_f}; \{E_{\nu_j}^*\}_{j=1}^{N_f}\} \quad (4.1.3)$$

Avec N_f le nombre de fragments, $\{N_j, Z_j, S_{ej}, O_{ej}, G_j\}_{j=1}^{N_f}$ respectivement la masse, la charge, le spin-électronique, la dégénérescence orbitale et la géométrie de chaque fragment. $\vec{r}_j$ sont les positions, $\vec{P}_j$ les impulsions, ϕ_j les angles rotationnels qui déterminent l'orientation dans l'espace, $\vec{l}_j$ les moments orbitaux et $E_{\nu_j}^*$ les énergies vibrationnelles pour chacun des fragments. Le challenge calculatoire est important et les travaux les plus aboutis pour calculer des BDCs de façon « ab initio » sont réalisés par une exploration de l'espace des phases avec un algorithme dit Microcanonical Metropolis Montecarlo (MMMC) [52]. Pour les agrégats de carbone neutres ce type de calcul reproduit bien les expériences [58]. Pour les espèces chargées, et pour les molécules hétéronucléaires, des difficultés font que les calculs peuvent être parfois imprécis.

4.1.3 Dynamique moléculaire

Une autre méthode pour obtenir des BDCs est de réaliser des calculs de dynamique moléculaire à énergie interne donnée, et à condition initiale de positionnement sur la surface d'énergie potentielle aléatoire. Nous avons réalisé ces calculs à l'aide du logiciel deMon Nano ([97]). Avant de montrer un résultat obtenu nous expliquerons rapidement en quoi consiste la dynamique moléculaire.

4.1.3.1 Dynamique moléculaire classique

Dans la formulation classique de la dynamique moléculaire [98], on représente chaque atome par une masse ponctuelle. Cette masse interagit avec toutes les

autres particules qui l'entoure. On décrit la dynamique des N atomes ou N particules en utilisant le principe fondamental de la dynamique :

$$m_i \ddot{\vec{R}}_i = \vec{F}_i \quad (4.1.4)$$

avec m_i la masse de l'atome i, $\ddot{\vec{R}}_i$ son accélération et $\vec{F}_i$ la force totale s'exerçant sur i qui est définie comme le gradient de l'énergie potentielle :

$$\vec{F}_i = -grad(V(\vec{R})) \quad (4.1.5)$$

où le potentiel V dépend de l'ensemble des positions $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$. Connaissant les positions ($\vec{R}_1(t=0), \dots, \vec{R}_N(t=0)$) et vitesses ($\vec{v}_1(t=0), \dots, \vec{v}_N(t=0)$) initiales des particules ainsi que les forces s'exerçant sur elles ($\vec{F}_1(t=0), \dots, \vec{F}_N(t=0)$), on résout numériquement les équations 4.1.4 grâce un algorithme d'intégration que nous présenterons par la suite. Cet algorithme permet d'obtenir les positions, vitesses et forces agissant sur les particules à tout instant t dans la limite du nombre d'intégrations réalisées et du pas d'intégration numérique choisis.

Choix du pas d'intégration Δt

Afin de définir une échelle de temps, considérons la durée d'une vibration et faisons un calcul d'ordre de grandeur. Nous avons calculé des fréquence de vibration pour différentes espèces dans le tableau 3.6 et le nombre d'onde est de l'ordre de 1000 cm^{-1} donc la longueur d'onde associée $\lambda = 10^{-5} \text{ m}$. La période T vaut donc :

$$T = \frac{\lambda}{c} \simeq 33 \text{ fs} \quad (4.1.6)$$

Pour réaliser un calcul correct de dynamique moléculaire, on peut donc prendre une durée totale de quelques ps avec un pas de 1 femtoseconde.

Algorithme d'intégration

Nous avons utilisé l'algorithme Velocity Verlet (VV) [99][100]. On applique simplement à $\vec{R}_i(t)$ un développement de Taylor à l'ordre 2 et à $\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ un développement de Taylor à l'ordre 1.

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = \vec{R}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 \quad (4.1.7)$$

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t \quad (4.1.8)$$

avec Δt le pas d'intégration défini précédemment. En couplant ces deux équations on obtient les positions à $t + \Delta t$:

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = \vec{R}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (4.1.9)$$

On déduit les forces au temps $t + \Delta t$ à partir des positions à $t + \Delta t$. La propagation des vitesses est alors déterminée par la formule :

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}\Delta t = \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t \quad (4.1.10)$$

Donc dans l'ordre on réalise cette série d'équations :

$$\begin{cases} 1. & \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t \\ 2. & \vec{R}_i(t + \Delta t) = \vec{R}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \\ 3. & \text{Calcul des nouvelles forces } \vec{F}_i(t + \Delta t) \text{ à partir de } \vec{R}_i(t + \Delta t) \\ 4. & \vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t \end{cases} \quad (4.1.11)$$

Donc à partir de l'état initial, on détermine la dynamique du système à chaque instant multiple du pas d'intégration Δt .

4.1.3.2 Dynamique moléculaire ab-initio [1, 2]

Afin d'inclure la description quantique des électrons dans les simulations de dynamique moléculaire on résout, de façon statique, le problème de la structure électronique à chaque pas de la simulation pour un jeu de coordonnées atomiques fixées à leurs positions instantanées. Ainsi, on résout un problème quantique indépendant du temps. Les positions des atomes évoluent ainsi selon la dynamique moléculaire classique décrite précédemment et la structure électronique est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps déjà décrit précédemment (équation 3.1.1). Il s'agit de la dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer.

Ce qui revient à conserver les étapes de calculs décrites dans les équations 4.1.11. En revanche les forces sur les atomes (la surface d'énergie potentielle) de l'étape 3 sont obtenues par un calcul de la structure électronique pour chaque configuration atomique, c'est-à-dire connaissant les positions des atomes (étape 2). Des exemples de calculs de structure ont déjà été présentés dans le chapitre 3. Celle qui sera utilisée est la méthode DFTB (Density functional Tight Binding) qui est une méthode approchée de la DFT expliquée dans l'article [101]. Dans cette approche la structure électronique est calculée en utilisant un ensemble approximatif de fonctions d'onde basé sur la superposition des fonctions d'onde des atomes isolés. Cette approche peut être dérivée de la méthode DFT [102] [103]. Cette méthode est moins coûteuse en temps mais moins précise que la DFT.

4.1.3.3 Méthodologie et résultat

On définit un système moléculaire dans son état fondamental avec une énergie interne E_{int} que l'on choisit. Cette énergie est répartie de manière aléatoire dans tous les atomes sous la forme d'énergie cinétique.

Les conditions initiales sont pour les positions la géométrie de la molécule dans son état fondamental. En ce qui concerne les vitesses, le partage des vitesses initiales (v_x, v_y, v_z) pour chacun des atomes est fait de manière aléatoire. Les forces initiales sont calculées via la DFTB à partir de la surface d'énergie potentielle de la molécule dans son état fondamental. Pour chaque instant $t + \Delta t$ on calcule l'énergie du système avec la DFTB et les nouvelles forces associées pour en déduire les nouvelles vitesses. On laisse alors le système évoluer de t à t_{max} avec un pas d'intégration de 1 fs suivant l'algorithme VV (équation 4.1.11) pour une durée de 100 ps (t_{max}). À un partage d'énergie donné correspond une trajectoire, c'est-à-dire que la molécule initiale peut se dissocier ou non en différentes voies de fragmentation selon le partage des vitesses initiales imposé de manière aléatoire.

On change le partage des vitesses initiales (v_x, v_y, v_z) pour obtenir une autre trajectoire. On répète cette action cent fois de manière à avoir les rapports de branchement de manière statistique à une énergie donnée E_{int} . Pour construire les BDCs, on applique la dynamique moléculaire pour plusieurs énergies E_{int} différentes afin d'obtenir les RBs en fonction de l'énergie.

La figure 4.1.1 montre un exemple de BDC pour le CH_2 réalisée avec la dynamique moléculaire. On peut la comparer avec la BDC (figure 4.5.1) obtenue par la méthode semi-empirique qui sera développée dans la section 4.2.

La dynamique moléculaire telle qu'elle a été réalisée comporte plusieurs limites. En effet, le calcul DFTB qui est une approximation de la DFT, est bien moins rigoureux que la CCSD(T) sachant que les différences maximales d'énergies de dissociation entre DFT et CCSD(T) peuvent déjà atteindre l'eV. En outre, on observe des pentes très longues, comparées aux BDCs semi-empiriques, qui laissent supposer que le temps d'intégration de 100 ps n'est pas suffisant pour permettre la dissociation de certaines voies et qu'il faudrait l'augmenter. Toutefois on peut remarquer que l'allure générale est similaire aux BDCs semi-empiriques (voir courbe 4.5.1) obtenues, ce qui permet de penser qu'il serait intéressant de construire des BDCs avec la dynamique moléculaire de manière plus rigoureuse afin de les comparer aux BDCs semi-empiriques.

D'un point de vue expérimental quelques BDCs ont été mesurées, mais ne servent que partiellement, c'est-à-dire principalement pour les canaux de dissociation à deux corps dont toujours un seul fragment est chargé. Un exemple est l'expérience de photoionisation dissociative du méthane décrite dans l'article de O. Dutuit et al. [104].

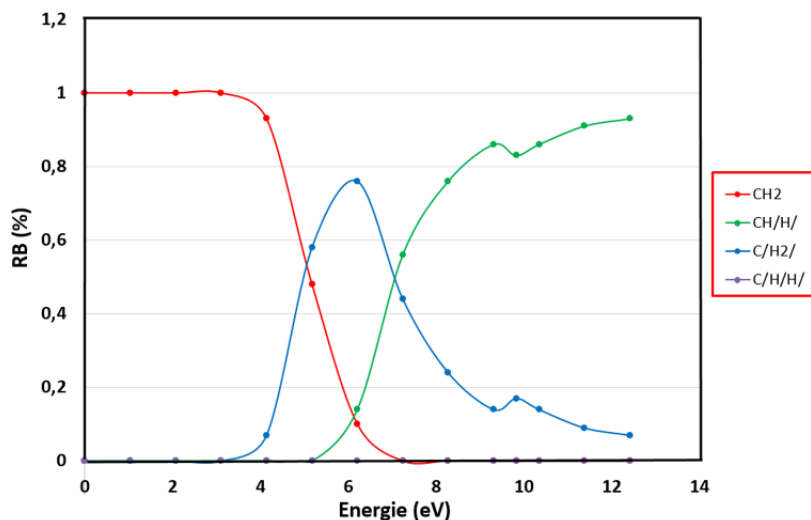


FIGURE 4.1.1 – Breakdown curves de la molécule CH_2 obtenues avec la dynamique moléculaire

4.2 Breakdown curves semi-empiriques

Une alternative à ces calculs difficiles est l'inversion de la relation 4.1.2, sur la base des mesures des RBs et de la mesure/modélisation de la distribution d'énergie interne associée au processus et enfin sur quelques données théoriques que nous allons maintenant décrire.

4.2.1 Fonction générique

Supposons un système fictif où pour un nombre de fragments N donné il n'existe qu'une seule voie possible. La forme des BDCs peut être approximée par une forme dite générique, qui est représentée sur la figure 4.2.1.

Pour produire la voie considérée l'énergie doit être supérieure à son énergie de formation (E_{diss} sur la figure). La voie ne peut être détruite que si l'énergie interne est supérieure à l'énergie de dissociation de la voie à N fragments (E_{disap} sur la figure), qui est l'énergie de formation de la voie à $N+1$ fragments. Ces énergies sont des grandeurs de structure disponibles avec les méthodes de chimie quantiques comme nous l'avons présenté dans le chapitre 3. La transition entre deux voies à N et $N+1$ fragments ($N-1$ et N fragments), n'est pas abrupte, car outre la fragmentation, l'énergie interne peut se dissiper dans de nombreux autres canaux. Les fragments peuvent avoir en effet une vitesse, un moment, de la vibration, de la rotation et enfin des conformations électroniques et géométriques énergétiquement différentes. Aussi, pour des énergies internes supérieures à l'énergie de destruction

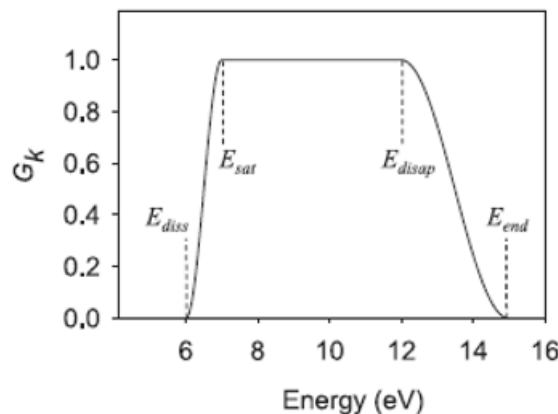


FIGURE 4.2.1 – Fonction générique G_k qui correspond à la probabilité d’observer la voie en fonction de l’énergie

minimale d’une voie, on observera toujours la voie « intacte », une partie de l’énergie interne ayant été consommée par la voie dans un des canaux dit entropique listés juste avant. À mesure cependant que l’énergie interne augmente, la proportion de voie N se réduit au profit de la voie $N+1$. La quantité d’énergie dissipable dans les autres modes entropiques est, en effet, finie. Au-delà d’une certaine énergie (E_{end} sur la figure) la proportion de la voie « intacte » est alors nulle. La vitesse d’apparition de la voie (c’est-à-dire E_{sat} sur la figure) est simplement donnée par la disparition de la voie parent.

Dans ce modèle, la physique de la dynamique de relaxation est contenue entièrement dans la détermination de ces deux quantités, E_{sat} et E_{end} , qui sont des quantités complémentaires entre deux voies à nombre de fragments différents et consécutifs. Nous reviendrons plus tard sur leur détermination au paragraphe 4.4.1.

4.2.2 Procédure de minimisation

À chaque voie de fragmentation, pour une molécule donnée, on associera une fonction générique. Alors en appliquant un facteur d’échelle sur chacune des fonctions génériques, on définit une paramétrisation des BDC_j avec un nombre de paramètres égal au nombre de voies mesurées :

$$BDC_j(E) = \frac{a_j \times G_j(E)}{\sum_{j=1}^{N_{voies}} (a_j \times G_j(E))} \quad (4.2.1)$$

avec a_j le facteur d’échelle et G_j la fonction générique de la voie j . N_{voies} correspond au nombre de voies de fragmentation de la molécule étudiée. Avec une telle

paramétrisation, l'inversion de la relation 4.1.2 devient possible. D'un point de vue pratique, on minimisera la différence quadratique des RBs (donnée par l'équation 4.2.2) avec la librairie numérique GSL en programmation C++.

$$\|RB_{exp} - RB_{\{a_j\}}\|^2 \quad (4.2.2)$$

RB_{exp} correspond aux rapports de branchement expérimentaux et $RB_{\{a_j\}}$ correspond aux rapports de branchement obtenus par minimisation des facteurs d'échelle. Afin d'effectuer cette minimisation et obtenir les BDCs semi-empiriques, il nous faut en plus des RBs expérimentaux posséder un jeu de données de structure calculées avec un même niveau de précision comme nous l'avons déjà expliqué, mais aussi un jeu d'énergie E_{sat} et E_{end} , et enfin une distribution d'énergie interne associée au processus ayant conduit à la création de la molécule qui dissocie.

Nous allons dans la partie suivante discuter de la distribution d'énergie interne associée aux différents processus, puis dans la partie suivante présenter la méthode de détermination des énergies effectives E_{sat} et E_{end} dans la modélisation.

4.3 Distribution d'énergie interne associée aux différents processus collisionnels

Pour déterminer la distribution d'énergie interne associée à un processus collisionnel bien identifié dans nos expériences (capture électronique, excitation, ionisation simple et multiple) nous pouvons utiliser les distributions en nombre de fragments appelés aussi distribution en multiplicité. En effet, il existe une forte relation entre les nombres de fragments et les énergies de formation des voies, comme on peut le voir sur les tableaux de la partie 1 du chapitre 2 où sont données les énergies de dissociation. D'un point de vue pratique, on construit des BDCs en nombre de fragments (BDC_{N_f}), en sommant les BDCs à l'intérieur d'un nombre de fragments donné N_f . Les facteurs d'échelle a_j sont initialement fixés aux RBs expérimentaux à l'intérieur d'un nombre de fragments donné.

$$BDC_{N_f}(E) = \sum_{j=1}^{\text{nombre de voies à } N_f} BDC_j(E; a_j = \frac{RB_j^{exp}}{RB_{N_f}^{exp}}) \quad (4.3.1)$$

alors puisque :

$$RB_{N_f} = \int_0^\infty BDC_{N_f}(E) \times f(E) dE \quad (4.3.2)$$

Avec un nombre de paramètres inférieur au nombre de mesures, en paramétrant $f(E)$ on peut obtenir $f(E)$ par minimisation de :

$$\|RB_{N_f}^{exp} - RB_{N_f}^{calc}\|^2 \quad (4.3.3)$$

$RB_{N_f}^{exp}$ correspond aux rapports de branchement expérimentaux et $RB_{N_f}^{calc}$ correspond aux rapports de branchement en nombre de fragments obtenus par minimisation des facteurs d'échelle a_j . Par ailleurs, la fonction $f(E)$ qui représente l'énergie interne est contrainte par le processus considéré. En effet, cette distribution reflète l'existence des états électroniques qui sont peuplés par le processus considéré (si il n'y a pas d'état $f(E)=0$ cf. ci-dessous).

4.3.1 Processus de capture électronique

Pour la capture électronique, $CH_y^+ + He \rightarrow CH_y^* + He^+$, l'état final peut être soit le fondamental, soit un état électronique excité. Le fondamental correspond à une énergie interne électronique de la molécule nulle, et conduit à la création d'un CH_y non dissocié. Le peuplement des états électroniques excités quant à lui produit des espèces fragmentées si l'énergie de l'état est plus grande que la première énergie de dissociation ou produit l'espèce intacte si l'énergie de l'état est inférieure à la première énergie de fragmentation. De la sorte on peut distinguer deux composantes à la distribution d'énergie. Une composante non dissociative en dessous de la première énergie de dissociation et une composante dissociative au dessus de la première énergie de dissociation. La composante non dissociative ne conduisant qu'à un unique RB, celui de l'intact, on peut l'exclure du problème en même temps que son RB.

La distribution d'énergie interne dissociative, commencera elle au premier état excité au dessus de la première énergie de dissociation. Le tableau 4.1 donne ces premiers états excités (et les états fondamentaux) pour les molécules CH_y et CH_y^+ ainsi que les références bibliographiques desquelles ils sont tirés.

Le processus de capture électronique à haute vitesse privilégie la capture sur les couches les plus internes (les faibles états d'excitation). En effet, ces états électroniques sont ceux sur lesquels la vitesse est la plus grande, favorisant la possibilité de transférer l'électron possédant initialement une grande vitesse du fait de la vitesse de collision. La distribution interne tronquée au premier seuil d'excitation sera donc piquée sur les faibles énergies. Elle décroîtra rapidement avec l'énergie interne, avec une composante au dessus du potentiel d'ionisation faible car ces énergies correspondent à des processus multiélectroniques (capture et excitation d'un autre électron) a priori peu probable.

Une forme de type lognormale est bien adaptée pour reproduire ce comportement. La distribution d'énergie utilisée dans la minimisation de l'équation 4.2.2 pour la capture s'exprimera :

$$f(E) = a * \exp\left(-\frac{1}{2} \times \left(\frac{\log(\frac{E}{a})}{b}\right)^2\right) \quad (4.3.4)$$

a et b sont les deux paramètres à ajuster pour retrouver les RBs en nombre de

espèces (références biblio.)	état fondamental	E_0 (eV)	1 ^{er} état excité	E_1 (eV)	2 ^e état excité	E_2 (eV)	3 ^e état excité	E_3 (eV)
CH_2 van Dishoeck et al. (1996) [105]	X^3B_1	0	1^3A_1	6,28	1^3A_2	7,34	2^3B_1	7,42
CH_3 Zanchet et al. (2016) [23]	X^2A_2''	0	$3s^2A_1'$	5,91	$3p_{x,y}^2E'$	7,0	$3p_z^2A_2''$	7,66
CH_4 Lodriguito et al. (2009) [41]	X^1A_1	0	1^3T_1	9,3	1^1T_2	9,6	1^3A_1	10,3
CH_2^+ Theodoraokopoulos [42] & Petsalakis (1991)	X^2A_1	0	1^2B_1	0,84	1^2A_2	6,81	1^2B_2	7,25
CH_3^+ Blint et al. (1976) [12]	$1^1A_1'$	0	$1^1E''$	6,46	$1^1E'$	17,3	$1^1A_2''$	17,4
CH_4^+ Frey & Davidson (1988) [36]	2^2T_2	0	2^2B_2	4,57	2^2A_1	5,76		

TABLE 4.1 – États fondamentaux et excités des CH_y et CH_y^+ . L'état du fondamental est fixé à une énergie de 0 eV. Les valeurs absolues de ces états ont été présentées dans la section 3.6. L'énergie des états excités est référencée à celle du fondamental.

fragments. Pour les très petites espèces CH_2 et dans une moindre mesure CH_2^+ , le nombre de RB en nombre de fragments est faible (2 pour le CH_2 sans l'intact). Aussi il n'existe pas une unique distribution malgré la forme (lognormale) paramétrée contrainte. Malgré cela, pour obtenir une distribution physiquement valable, nous avons généré différentes distributions en énergie. Puis nous avons obtenu des BDCs par minimisation (cf 4.2.2) puis choisi parmi elles la BDC avec des transitions entre les voies les moins abruptes possibles.

La figure 4.3.1 montre plusieurs distributions d'énergies reproduisant les résultats, avec les BDCs associés à chaque fois.

C'est la courbe b qui a été choisie pour la distribution en énergie interne. En effet, elle a plus de sens physique, car, comme nous l'avons déjà dit dans la section 4.2.1, l'énergie interne peut se dissiper dans plusieurs canaux (vibration, rotation, ...). Par conséquent, il ne doit pas y avoir de pente abrupte comme dans la courbe a.

4.3.2 Processus d'excitation

Pour l'excitation électronique, $CH_y^+ + He \rightarrow CH_y^{+*} + He^{q+}$, nous ne mesurons que la partie dissociative. Par conséquent, seuls les états électroniques au-dessus du

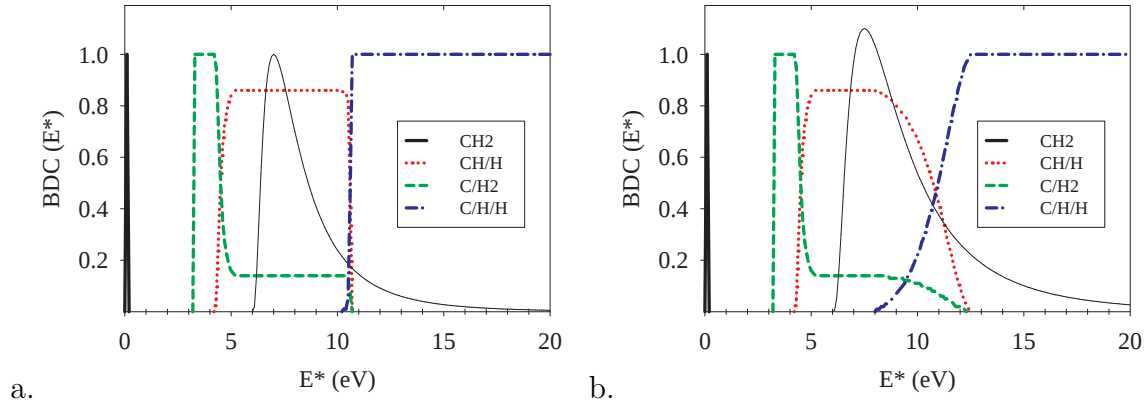


FIGURE 4.3.1 – Comparaison de deux distributions reproduisant les RB avec leur BDCs associées.

seuil de dissociation sont concernés. Dans une approximation dite à haute vitesse ($v_{collision} \gg v_{electrons}$) l'excitation électronique se produit par une transition verticale de type Franck-Condon entre le fondamental et un état électronique excité. Cet état électronique excité peut provenir de l'excitation d'un électron de valence externe, mais aussi d'un électron de valence interne.

Toujours dans le régime des hautes vitesses, le potentiel qui traduit l'excitation causée par le passage du projectile s'écrit :

$$V(R, t) = \frac{Z}{|R(t) - r|} \quad (4.3.5)$$

avec Z la charge du projectile, R la distance ion atome et r le rayon de l'électron sur sa couche. D'après les travaux de Janev & Presnyakov (1980) [106] ce potentiel peut s'exprimer dans l'approximation dipolaire :

$$V(R, t) = -Z \frac{d \times R}{R^3} \quad (4.3.6)$$

d est le moment dipolaire de la transition. Dans cette approximation, les états les plus peuplés seront ceux ayant la plus grosse force d'oscillateur, c'est-à-dire très souvent les premiers états excités accessibles. Ainsi l'on doit s'attendre à avoir des contributions majoritaires provenant des premiers états excités des différents électrons de valence.

Une forme de type gaussienne asymétrique est bien adaptée pour reproduire une distribution s'étalant sur plusieurs états électroniques, potentiellement séparés de plusieurs eV, ainsi qu'une décroissance à haute énergie reflétant l'évolution des forces d'oscillateurs avec l'énergie, ainsi qu'une contribution d'états doublement

excités :

$$f_{exc}(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } E < E_{1er \text{ état}} \\ \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma_G^2}\right) & \text{si } E_{1er \text{ état}} < E < E_0 \\ \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma_D^2}\right) & \text{si } E > E_0 \end{cases} \quad (4.3.7)$$

E_0 , σ_G et σ_D sont les paramètres d'ajustement de la courbe. Sur la figure 4.3.2 sont données les distributions d'énergie interne consécutivement à une excitation électronique pour les C_n^+ , C_nH^+ , et C_nN^+ obtenues par la méthode des BDCs en nombre de fragments.

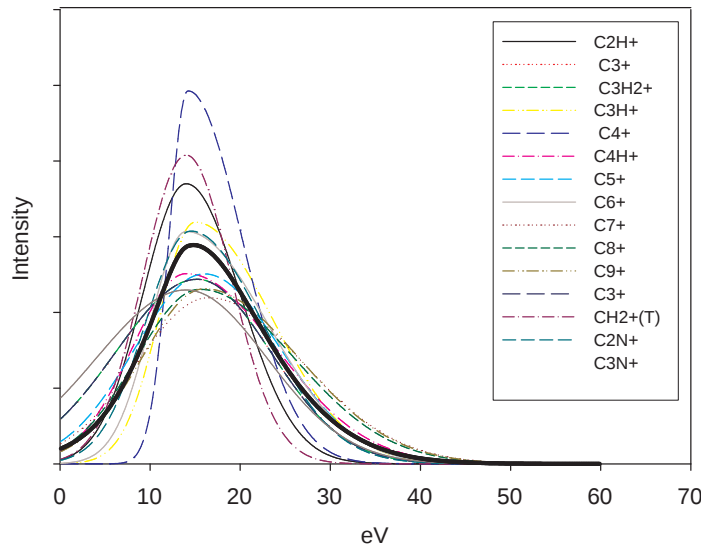


FIGURE 4.3.2 – Distributions en énergie pour les C_n^+ , C_nH^+ , et C_nN^+ suivant l'excitation électronique. La courbe en trait gras est la distribution moyenne.. L'indice (T) indique que les mesures de cette espèce ont été faite au Tandem.

On observe que ces distributions sont toutes centrées sur une énergie de 12-15 eV avec des largeurs variées. Certainement, on doit s'attendre pour les CH_y^+ , faisant intervenir comme ces espèces des orbitales π et σ , à avoir une distribution d'énergie centrée sur cette valeur qui correspond aux états électroniques avec une grande force électronique d'oscillateur. Dans cette vue dipolaire de la collision, le spin de la fonction d'onde initiale doit être conservé. Par conséquent, pour définir les premiers états excités $E_{1er \text{ état}}$, nous n'avons considéré que les états excités de même spin que le fondamental. L'ensemble de ces premiers états sont donnés dans le tableau 4.1.

Comme pour la capture, plusieurs distributions peuvent rendre compte des mesures. Comme nous l'avons fait pour la capture, nous avons systématiquement exploré les paramètres (E_0 , σ_G , σ_D) qui pouvaient reproduire les données, puis nous avons choisi ceux donnant un comportement non-abrupt des BDCs.

4.4 Extension des fonctions génériques

Comme nous l'avons dit au paragraphe 4.2.1 lorsque nous avons décrit les fonctions génériques, en plus des énergies de dissociation deux paramètres (E_{sat} et E_{fin}) sont nécessaires pour construire les fonctions génériques G_j . Ces paramètres sont des paramètres effectifs, car ils rendent compte des autres canaux de dissipation que ceux de fragmentation (translation, rotation, ...).

4.4.1 Valeurs canoniques

Pour les C_n , des calculs théoriques ont été effectués par l'équipe de F. Martin, avec la théorie MMMC, rapidement évoquée à la section 4.1, dans les années 2000 [58]. Récemment des calculs des BDCs pour les C_n^+ , $C_nH_m^+$, C_nN ont été théoriquement calculés avec la même théorie [107][46, 47]. Pour l'ensemble de ces calculs, les extensions sont liées au nombre de fragments dans la voie. Physiquement cela fait sens. Pour l'ensemble de ces mesures les extensions ($E_{sat} - E_{diss}$) et ($E_{end} - E_{disap}$), indiqués sur la figure 4.2.1, sont proches des valeurs que nous nommerons canoniques. Les valeurs canoniques des extensions sont reportées dans le tableau 4.2.

Nombre de fragments	$(E_{sat} - E_{diss})$ (eV)	$(E_{end} - E_{disap})$ (eV)
1	-	0.1
2 (première voie)	0.1	3
2 (les autres voies)	1	3
3	3	5
4	5	7
5	7	9

TABLE 4.2 – Valeurs canoniques des extensions des G_j [107][46, 47]

4.4.2 Génération des erreurs

Les valeurs des extensions d'une voie à une autre peuvent varier autour des valeurs canoniques. Pour prendre en compte l'erreur induite par l'utilisation des

valeurs canoniques à la place des valeurs exactes, dans la prédiction par le modèle de rapports de branchement, nous avons utilisé une procédure de type Monte-Carlo.

Dans celle-ci pour un évènement, les extensions sont tirées aléatoirement autour des valeurs canoniques dans une distribution gaussienne dont l'écart type est de 25% de la valeur canonique. La minimisation (équation 4.2.2) est effectuée, générant ainsi les BDCs. Les RBs sont alors produits pour le processus considéré (c'est-à-dire connaissant $f(E)$ dans l'équation 4.1.2).

En accumulant typiquement 1000 évènements, des histogrammes de RBs sont effectués et ainsi les erreurs associées à la prédiction de RB par le modèle. La figure 4.4.1 montre un exemple de ces histogrammes pour le cas de CH_2 pour une énergie interne discrète.

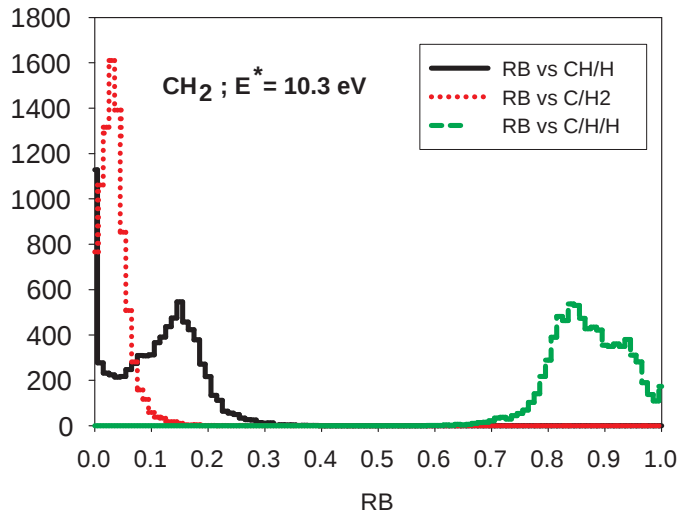


FIGURE 4.4.1 – Génération des erreurs dues à l'incertitude sur les extensions canoniques

Les erreurs prédites en utilisant cette procédure peuvent se révéler importantes, en particulier dans le cas où la distribution d'énergie interne associée au processus d'intérêt est étroite et située dans une zone de transition entre la fermeture et l'ouverture des voies de nombre de fragments consécutifs. Afin de réduire cette erreur et produire des BDCs avec un meilleur niveau de confiance nous allons utiliser les mesures d'énergies dissipées sous forme d'énergie de translation que nous possédons.

4.4.3 Utilisation des KERs expérimentaux

Dans nos expériences, grâce à l'emploi d'une caméra CCD pour localiser les fragments neutres, nous avons été capables de construire des distributions d'énergie de translation des fragments associée à une voie (cf. partie expérimentale). Par conséquent, nous allons utiliser ces mesures pour vérifier et le cas échéant ajuster les extensions des G_j pour aller au-delà des valeurs canoniques qui ont été discutées au paragraphe précédent.

4.4.3.1 Distribution d'énergie restante

Pour une voie de fragmentation donnée j , la distribution d'énergie restante (DER) à dissiper après consommation de l'enthalpie est défini par :

$$DER_j(E) = f(E + E_{diss}) \times BDC_j(E + E_{diss}) \quad (4.4.1)$$

La figure 4.4.2 donne un exemple de distribution d'énergie restante pour deux jeux d'extensions des fonctions G_j pour le cas du CH_2 , en l'occurrence les extensions canoniques et un jeu où l'extension pour passer de 2 à 3 fragments est passé de 3 à 5 eV du côté hautes énergies.

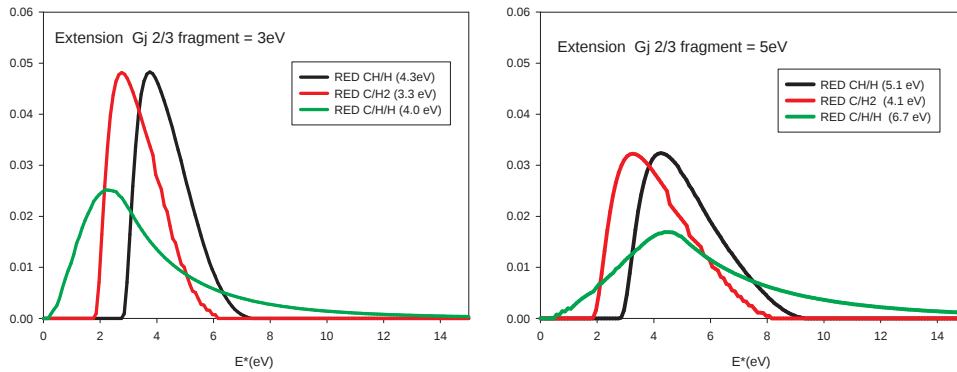


FIGURE 4.4.2 – Distribution d'énergie restante pour deux jeux d'extensions

On observe que les valeurs moyennes de ces distributions (reportées sur la figure 4.4.2) dépendent sensiblement des valeurs des extensions adoptées. Cette relation entre extensions des G_j et énergies moyennes restantes à dissiper est induite par notre méthode de génération des BDCs. En effet, en étendant les fonctions génériques, nous devons également étendre la distribution en énergie interne pour reproduire les distributions expérimentales de multiplicité. L'extension des G_j revient en quelque sorte en une augmentation affine de l'axe en énergie.

4.4.3.2 Partition entre la translation et les autres modes entropiques

Formellement et en considérant que les différents degrés de dissipation de l'énergie sont indépendants, la distribution d'énergie restante (DER) résulte de la convolution d'une distribution d'énergie dissipée par translation (KER) et d'une distribution d'énergie dissipée par le reste des canaux $R(E)$, principalement la vibration dans les fragments et la rotation.

$$DER_j(E) = KER_j(E) \otimes R(E) \quad (4.4.2)$$

Ne connaissant pas la distribution d'énergie dissipée dans le reste des modes entropiques, cette relation ne peut pas être inversée. Un raisonnement peut être fait sur les valeurs moyennes. On suppose qu'en valeur moyenne la relation 4.4.2 s'écrit :

$$\overline{DER} = \overline{KER} + \overline{R} \quad (4.4.3)$$

La partition de l'énergie entre les différents modes entropiques s'exprime alors comme :

$$P = \frac{\overline{KER}}{\overline{DER}} \quad (4.4.4)$$

Où P est la partition de la partie entropique en KER. Pour la molécule CH_4 , des calculs théoriques (Lodriguo et al. (2009) [41]) ont été effectués pour déterminer cette partition pour les premiers états électroniques, qui sont ceux à priori adressés dans nos expériences comme nous l'avons expliqué dans la section 4.3. En moyenne 40% de l'énergie résultante est dissipée par translation pour les voies à deux fragments. Par conséquent, pour la molécule CH_4 on doit s'attendre, si les extensions des G_j sont correctes, à trouver :

$$\overline{KER}_{exp} = 0,4 \times \overline{DER} \quad (4.4.5)$$

Pour les espèces plus petites que le CH_4 , il n'y a aucun calcul, cependant on doit s'attendre à avoir une plus grande contribution de l'énergie cinétique à la dissipation car la taille des fragments diminuant, et avec elle la possibilité de dissiper l'énergie sous forme de vibration ($3n-6$ degrés de liberté internes), la partition augmente.

Pour les voies complètement fragmentées, la mesure de l'énergie cinétique renseigne complètement sur l'énergie interne, dans la mesure où les fragments sont des atomes/ions (majoritairement dans leurs états fondamentaux) et on devra vérifier :

$$\overline{KER}_{exp} = \overline{DER} \quad (4.4.6)$$

4.4.3.3 Calcul des KERs moyens à partir des distributions d'énergie des fragments neutres

Pour contraindre les extensions des fonctions génériques, nous devons donc posséder des KER moyens. Comme nous l'avons vu dans la partie expérimentale, nos mesures sont des mesures de distribution inclusive des fragments. Plusieurs situations sont à considérer.

Dissociation à deux corps :

Pour la dissociation à deux corps, la situation est triviale considérant les relations de conservation de l'énergie et de la masse (comme déjà vu dans la partie expérimentale) :

$$\overline{KER} = \frac{m_1}{\mu} \times \overline{KE}_1 \quad (4.4.7)$$

où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ la masse réduite et $\overline{KE}_1$ la distribution en énergie du fragment de masse m_1 mesuré.

Vaporisation :

Dans le cas de la vaporisation toute l'énergie restante est dissipée par translation des fragments. Si alors on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de corrélation entre les énergies des différents fragments émis, alors les distributions inclusives étant des fonction piquées, au premier ordre on aura :

$$\overline{KER} \cong \sum_i^{N_f} \overline{KE}_i \quad (4.4.8)$$

le KER moyen sera la somme des KE moyens de chacun des fragments.

Fragmentation à N corps :

Pour la fragmentation à 3 corps ou plus, qui plus est pour des espèces petites, une relation directe entre nos mesures de $\overline{KE}$ et de $\overline{KER}$ est difficile à établir. Cependant, nous reporterons dans les tableaux, pour les voies majoritaires, la somme de KE mesurés.

Cas des espèces chargées :

Dans le cas des espèces chargées, si l'unique fragment neutre détecté est un fragment contenant C (par exemple : CH_3/H^+), compte tenu de la résolution en

énergie expérimentale pour ces espèces (0,1/0,2 eV) et la cinématique de dissociation, nous n'avons pas de mesures fiables des $\overline{KER}$. Ces voies sont cependant toujours des voies minoritaires voire très minoritaires.

Pour les voies à N fragments si un fragment (H^+ ou H_2^+) est produit dans la voie, faire l'hypothèse que son énergie est identique à celles des H pourrait permettre d'obtenir un KER, mais ajoutant cette hypothèse à l'hypothèse d'indépendance des fragments, le résultat serait trop incertain. Nous n'avons donc pas calculé de KER pour ces voies. Enfin, dans le cas où le fragment chargé contient un C, nous avons négligé sa contribution pour les voies à N fragments.

4.4.4 Utilisation des mesures de recombinaison dissociative

Pour contraindre les extensions des G_j , nous avons aussi à notre disposition dans la littérature pour les espèces neutres les mesures des rapports de branchement de dissociation dans la recombinaison électronique dite dissociative :



Cette recombinaison est dite dissociative car l'énergie interne du complexe intermédiaire neutre est l'énergie d'ionisation de la molécule, typiquement 10 eV (voir table 3.4), toujours très grand devant la première énergie de dissociation des CH_y de l'ordre de 3 à 5 eV (voir table 2.2). Ces expériences sont réalisées auprès d'anneaux de stockage en superposant sur un même axe une cible d'électrons et un faisceau d'ions.

Pour les C_n^+ et les $C_nH_m^+$ nos BDCs [46] conduisent à des RBs en bon accord avec les mesures de Recombinaison dissociative (RD), aussi l'on doit s'attendre à avoir également un bon accord entre les BDCs obtenues et les mesures de RD pour les CH_y . En cas de désaccord entre ces mesures et les BDCs construites avec les valeurs canoniques des extensions des fonctions génériques, nous utiliserons ces résultats pour ajuster les extensions en plus des mesures de KER. Nous détaillerons ces modifications d'extension des G_j , dans la partie suivante, où sont détaillées les BDCs, espèces par espèces.

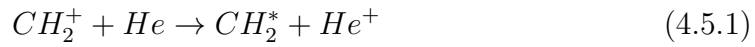
4.5 Présentation des Breakdown Curves espèces par espèces

Nous allons après avoir introduit la méthode générale de construction des BDCs, discuter cas à cas les espèces étudiées. Nous commencerons toujours par des considérations sur la structure imposée à la distribution d'énergie interne de l'espèce observée, c'est-à-dire où la distribution commence et où sont les premiers états

électroniques (cf table 4.1). Avec un jeu d'extensions des G_j canoniques nous produirons des BDCs, c'est-à-dire que nous effectuerons la minimisation de la formule $\|RB_{exp} - RB_{calc}\|$. Ces BDCs canoniques seront utilisées pour obtenir les énergies moyennes restantes après fragmentation (définies dans la section 4.4.3.1) qui seront qualitativement comparées aux KER moyens mesurés et dans le cas des espèces neutres aux mesures des RD et le cas échéant modifiés. La BDC obtenue sera enfin présentée.

4.5.1 CH_2

Voici l'équation de la capture électronique pour le CH_2^+ :



La distribution d'énergie interne de la molécule CH_2 produite par la capture électronique (voir section 4.3.1) est nulle jusqu'au premier état excité de valence au dessus de la première énergie de dissociation (l'état 1^3A_1 à 6,28 eV du tableau 4.1). On notera qu'il n'y a pas d'états accessibles dans la région où la seule voie de fragmentation ouverte est la C/H_2 (Zanchet et al. 2016). Ceci explique certainement pourquoi la production de H_2 n'est pas très importante dans l'expérience (on peuple des états où les deux voies $X + H_2$ et $Y + H$ sont en compétition). Avec les valeurs canoniques de la paramétrisation des fonctions génériques G_j , les prédictions pour la recombinaison dissociative sont : $0,05 \pm 0,05$; $0,15 \pm 0,15$; $0,80 \pm 0,15$ pour respectivement les voies C/H_2 , CH/H et $C/H/H$ (l'énergie interne du complexe intermédiaire CH_2 prise est le potentiel d'ionisation 10,3 eV comme expliqué dans la section 4.4.4). A l'intérieur des erreurs du modèle, les résultats concordent avec l'expérience à 0 eV (énergie relative des électrons) de Larson et al 1998 qui a obtenu ; $0,12 \pm 0,03$; $0,25 \pm 0,05$; $0,63 \pm 0,05$. La sensibilité des prédictions du modèle aux extensions des G_j adoptées est forte. En effet, le potentiel d'ionisation et la distribution d'énergie interne utilisée dans la minimisation (reportés en pointillés sur la figure 4.5.1 représentant les BDCs finales) sont situés au croisement des voies à deux fragments et à trois fragments. Les résultats de recombinaison dissociative sont identiques aux mesures de Larson et al. si on modifie légèrement les extensions, pour une extension à haute énergie ($E_{end} - E_{disap}$) passant de 3 à 4 eV pour la voie C/H_2 et de 3 à 5 eV pour la voie CH/H . L'extension côté basse énergie de la fonction G_j pour la voie $C/H/H$ est passée de 3 à 4 eV pour obtenir des BDCs satisfaisantes.

La figure 4.5.1 montre les BDCs finales correspondant à cette paramétrisation de ces G_j accompagnées de la distribution en énergie utilisée dans la procédure de minimisation. Les valeurs moyennes des énergies restantes (voir section 4.4.3.1) obtenues avec les valeurs corrigées des extensions ainsi que les KER moyens mesurés

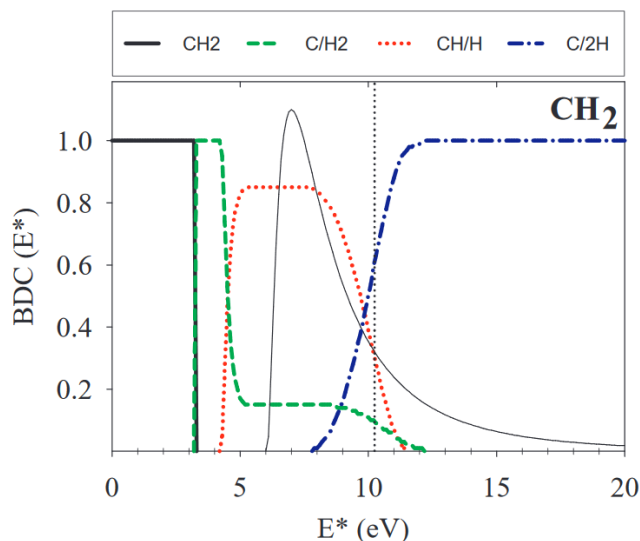


FIGURE 4.5.1 – Breakdown curves pour la molécule de CH_2 . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC. L'énergie interne correspondant à la recombinaison dissociative (potentiel d'ionisation adiabatique) est marquée par une ligne verticale en pointillée.

pour chacune des voies de fragmentation du CH_2 sont comparés dans le tableau 4.3.

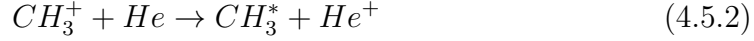
Voie de fragmentation	$\overline{KER}$ (eV)	$\overline{DER}$ (eV)
C/H_2	2	4,5
CH/H	2,8	3,6
$C/H/H$	2,7	3,1

TABLE 4.3 – Comparaison des KER moyens et des valeurs moyennes des énergies restantes (DER) pour la fragmentation du CH_2 .

La partition en KER pour les voies à deux fragments est bien au dessus de 40 %. C'est plus que la partition théorique de 40 % calculée avec le CH_4 (cf section 4.4.3.2) comme attendu. Pour la voie vaporisée, à l'intérieur des erreurs, on retrouve bien que toute l'énergie dissipée hors la fragmentation est dissipée par translation.

4.5.2 CH_3

Voici l'équation de la capture électronique pour le CH_3^+ :



La distribution interne de la molécule CH_3 produite par la capture électronique (voir section 4.3.1) est nulle jusqu'au premier état excité (l'état $3s^2A'_1$ à 5,91 eV du tableau 4.1). Avec les valeurs canoniques des extensions, les RBs produits par le modèle sont en accord avec les mesures expérimentales de Vejby-Christensen et al. (1997) [22]. La comparaison est donnée dans le tableau 4.4.

Voie de fragmentation	$RB_{modèle}$	RB_{exp}
CH_2/H	0,36($\pm 0,09$)	0,40($\pm 0,15$)
CH/H_2	0,07($\pm 0,06$)	0,14($\pm 0,10$)
$CH/H/H$	0,29($\pm 0,10$)	0,16($\pm 0,15$)
$C/H_2/H$	0,28($\pm 0,10$)	0,30($\pm 0,08$)

TABLE 4.4 – Comparaison des RBs obtenus par le modèle semi-empirique des BDCs ($RB_{modèle}$) et des RBs expérimentaux obtenus par Vejby-Christensen et al. (RB_{exp}) pour la recombinaison dissociative du CH_3

Les erreurs du modèle étant plus faibles que celles de la mesure expérimentale, nous n'avons pas ajusté les valeurs canoniques sur la mesure. La figure 4.5.2 montre les BDCs générées et la distribution d'énergie utilisée dans la minimisation.

Les valeurs moyennes des énergies restantes (voir section 4.4.3.1) obtenues avec les valeurs canoniques des extensions ainsi que les KER moyen mesurées pour les voies à deux fragments et les voies atomisées du CH_3 sont comparées dans le tableau 4.5.

Voie de fragmentation	$\overline{KER}$ (eV)	$\overline{DER}$ (eV)
CH/H_2	1,5	2,9
CH_2/H	1,7	2,9
$C/H/H/H$	5,2	4,3

TABLE 4.5 – Comparaison des KER moyens et des valeurs moyennes des énergies restantes (DER) pour la fragmentation du CH_3 .

Pour les voies à deux fragments, 50% de l'énergie restante est dissipée par KER comme attendu. Pour la voie vaporisée, à l'intérieur des erreurs on retrouve bien que toute l'énergie dissipée hors la fragmentation l'est par translation.

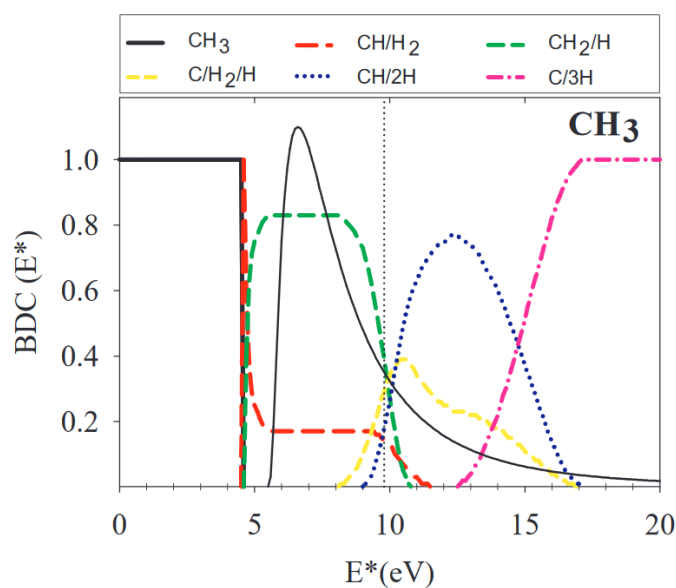
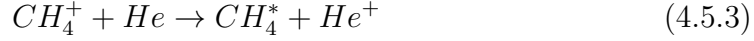


FIGURE 4.5.2 – Breakdown curves pour la molécule de CH_3 . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée. L'énergie interne correspondant à la recombinaison dissociative (potentiel d'ionisation adiabatique) est marquée par une ligne verticale en pointillé (à 9,74 eV).

4.5.3 CH_4

Voici l'équation de la capture électronique pour le CH_4^+ :



La distribution interne de la molécule CH_4 produite par la capture électronique (voir section 4.3.1) est nulle jusqu'au premier état excité (l'état 1^3T_1 à 9,3 eV du tableau 4.1). Ce premier état excité est, comparativement au CH_2 et CH_3 , très haut, au niveau du seuil des voies à 3 fragments.

Les BDCs obtenues avec les extensions canoniques prédisent pour la recombinaison dissociative (RD) une population nulle des voies à deux fragments CH_3/H et CH_2/H_2 alors que dans l'expérience de Thomas et al. en 2013 [20], le rapport de branchement des voies à deux fragments est de 20%. La valeur de l'énergie interne associée à la RD (le potentiel d'ionisation du CH_4) est reportée sur la figure 4.5.3 où sont présentées les BDCs finales. Cette énergie est au niveau des seuils d'apparition des voies à 4 fragments. Avec les extensions canoniques, seules les voies à trois fragments sont donc produites. Pour prédire des RBs non-nulles l'extension des voies à 2 fragments vers les hautes énergies doit donc être augmentée fortement.

Le KER moyen mesuré pour la voie CH_3/H est, comparativement aux valeurs mesurées pour les voies CH_2/H et CH/H , plus important. La valeur moyenne de la distribution d'énergie restante obtenue avec les extensions canoniques est de 5 eV. En utilisant la partition de l'énergie restante théoriquement calculée pour le CH_4 de 40 % pour la dissipation par translation (Lodriguito et al. 2009 [41] cf section 4.4.3.2), le KER est dans ce cas trouvé égal à $5 \times 0,4 = 2 \text{ eV}$. Cette valeur est assez éloignée de la mesure. Ici aussi, l'extension de la voie CH_3/H doit être augmentée vers les hautes énergies pour pouvoir reproduire la mesure de KER. En augmentant fortement l'extension de la fonction générique associée à la voie CH_3/H de 3 eV à 10 eV, les BDCs obtenues sont en accord avec les mesures de RD. Les RBs obtenus avec ce modèle sont comparés avec les RBs expérimentaux de Thomas et al. sont comparés dans le tableau 4.6.

Voie de fragmentation	$RB_{modèle}$	RB_{exp}
CH_3/H	0,18($\pm 0,03$)	0,22($\pm 0,02$)
CH_2/H_2	0,06($\pm 0,01$)	0($\pm 0,01$)
$CH_2/H/H$	0,51($\pm 0,03$)	0,52($\pm 0,05$)
$C/H_2/H_2$	0,02($\pm 0,01$)	0,05($\pm 0,01$)
$CH/H_2/H$	0,23($\pm 0,10$)	0,21($\pm 0,08$)

TABLE 4.6 – Comparaison des RBs obtenus par le modèle semi-empirique des BDCs ($RB_{modèle}$) et des RBs expérimentaux obtenus par Thomas et al. (RB_{exp}) pour la recombinaison électronique dissociative du CH_4^+

Avec ces même BDC, l'énergie moyenne restante pour la voie CH_3/H est de 6,3 eV, conduisant à un KER moyen de $6,3 \times 0,4 = 2,5 \text{ eV}$ en meilleur accord avec la mesure. La figure 4.5.3 montre les BDCs finales générées et la distribution d'énergie utilisée dans la minimisation.

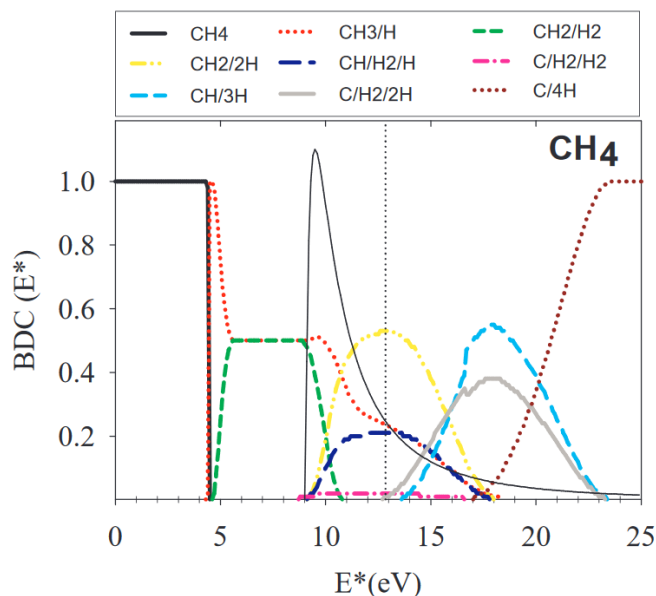


FIGURE 4.5.3 – Breakdown curves finales obtenues pour la molécule CH_4 . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC. L'énergie interne correspondant à la recombinaison dissociative (potentiel d'ionisation adiabatique) est marquée par une ligne verticale en pointillée.

Le comportement du CH_4 est assez particulier, comparé aux autres CH_y mais aussi aux C_n , C_nN et C_nH . En effet, alors que normalement l'augmentation de l'énergie interne conduit à la production de nouveaux fragments, cette augmentation pour le CH_4 conduit à une augmentation de la vitesse du proton émis, en conservant le même nombre de fragments. Certainement, le fait que le CH_4 soit une espèce à couche fermée est à prendre en compte pour comprendre ce comportement singulier.

Il existe des mesures de RBs pour la photodissociation proche du $Ly\alpha$ pour le CH_4 (voir article en Annexe). En particulier, Gans et al. [24] ont observé une inversion de populations entre les voies CH_2/H_2 et $CH_2/H/H$ lorsqu'on passe d'une énergie interne de 10,2 eV à 10,5 eV. Il est remarquable de voir que les BDCs finales obtenues concordent avec cette inversion, même si la valeur exacte de l'énergie où intervient l'inversion (10 eV) est légèrement en dessous de la réalité.

4.5.4 CH_2^+

Le premier état excité au-dessus du seuil de dissociation dans la géométrie du CH_2^+ est l'état 1^2B_1 à 6,84 eV (Lau & Ng 2005 [108], voir tableau 4.1). La distribution d'énergie interne du CH_2^+ excitée par l'excitation électronique



début donc à 6,5 eV. Comme pour le cas du CH_2 , le nombre de multiplicités est faible et l'ajustement de la forme gaussienne utilisée pour la distribution (à 3 paramètres) d'énergie interne associée à l'excitation n'est pas unique. Comme nous l'avons expliqué à la section 4.3.2, la distribution en énergie interne associée à l'excitation doit refléter les sections efficaces de photoabsorption. Ces sections efficaces calculées par Heays et al. (2017) [14] sont piquées vers 13 eV. Nous avons aussi fixé le centre de la distribution à 13 eV et minimisé l'équation 4.3.3 en jouant sur les deux demi-largeurs des gaussiennes. De plus, cette valeur de 13 eV s'inscrit bien dans la systématique reportée sur la figure 4.3.2. Dans l'espace des couples largeur basse énergie et largeur haute énergie, nous avons choisi le couple donnant un comportement non-abrupt des transitions dans les BDCs. Pour les espèces chargées nous n'avons pas l'aide des mesures de recombinaison dissociative comme pour les espèces neutres. Nous avons cependant toujours à disposition les KER moyens expérimentaux pour déterminer la valeur, ou plutôt la pertinence des extensions utilisées dans la construction des G_j .

Avec les extensions canoniques, l'énergie moyenne restante à dissiper pour la voie CH^+/H , qui est la voie majoritaire, est de 3,5 eV. Cette valeur est à comparer au KER moyen mesuré de 3,8 eV. Même si l'espèce est petite et chargée, toute l'énergie restante ne peut être uniquement dissipée sous forme de KER. Les extensions canoniques ne rendent pas compte non plus du comportement à haute énergie d'excitation où la molécule est vaporisée. L'énergie moyenne résultante calculée est là aussi un peu plus forte que l'énergie moyenne expérimentale dissipée par KER.

Une légère augmentation (1 eV) des deux extensions des fonctions génériques de la voie CH^+/H conduit à une partition d'énergie restante de 75% en KER pour la voie CH^+/H et de 100% pour la voie vaporisée. La figure 4.5.4 présente les BDCs correspondantes ainsi que la distribution d'énergie interne utilisée.

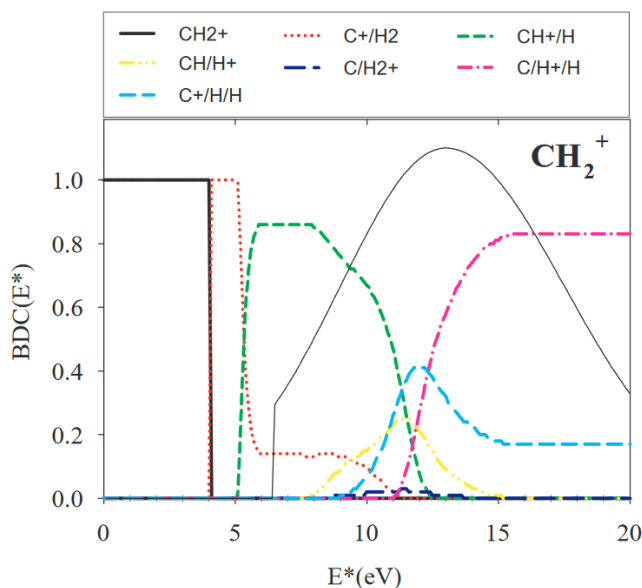


FIGURE 4.5.4 – Breakdown curves finales obtenues pour la molécule CH_2^+ . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC.

4.5.5 CH_3^+

Le premier état excité au dessus de la première énergie de dissociation est un état $^1E''$ à 6,46 eV (voir tableau 4.1). La distribution d'énergie interne du CH_3^+ excitée par l'excitation dissociative



commence donc à 6,2 eV. Les mesures de photodissociation de Kari & Csizmadia (1967) [37] montrent que les états à forte force d'oscillateur sont vers 17,5 eV (états $^1E'$ et $^1A_2''$), la distribution d'énergie interne doit donc elle aussi piquer sur ces états.

Avec les extensions canoniques la valeur moyenne de l'énergie restante est sous-estimée pour les voies CH_2^+/H et CH_2/H^+ (4 eV et 3,2 eV pour une mesure des KER moyens de respectivement 4 eV et 3,8 eV).

Compte tenu de la position haute du centre de la distribution en énergie (17 eV), et donc de la forte pente de la distribution dans la zone d'existence de ces voies, l'augmentation des extensions doit être forte pour avoir un effet significatif. En augmentant les largeurs de disparition pour ces deux voies de 3 à 11 eV on trouve une partition de l'énergie restante en énergie de translation de 50%. Pour les voies

vaporisées, en utilisant ces extensions, toute l'énergie interne est bien retrouvée dans l'énergie cinétique. La figure 4.5.5 montre les BDCs et la distribution d'énergie utilisée pour le CH_3^+ .

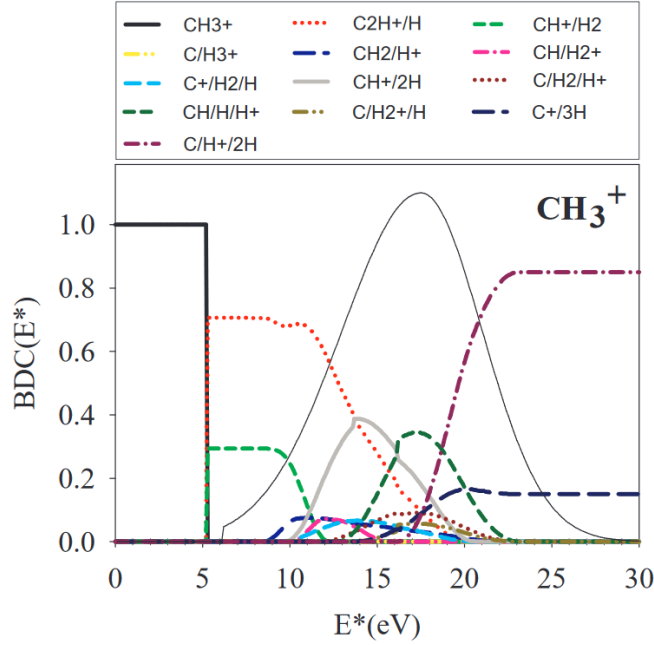
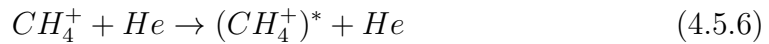


FIGURE 4.5.5 – Breakdown curves finales obtenues pour la molécule CH_3^+ . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC.

4.5.6 CH_4^+

Le premier état excité au-dessus de la première énergie de dissociation est un état 2B_2 à 4,57 eV (voir tableau 4.1). La distribution en énergie interne du CH_4^+ excitée par l'excitation dissociative



début donc à 4,2 eV. Le spectre de photodissociation calculé par Heays et al. (2017) [14] montre un pic sur les états $2A_1$ à 11 eV, que nous adoptons comme centre de la distribution d'énergie.

Avec les valeurs canoniques des extensions, les énergies moyennes restantes à dissiper calculées sont compatibles avec les mesures de KER pour les voies à deux

fragments majoritaires CH_3^+/H et CH_2^+/H_2 et les voies de vaporisation. La partition en KER est de 40 % pour les premières voies et de 100 % pour les dernières voies. La figure 4.5.6 présente les BDCs finales et la distribution d'énergie utilisée pour le CH_4^+ .

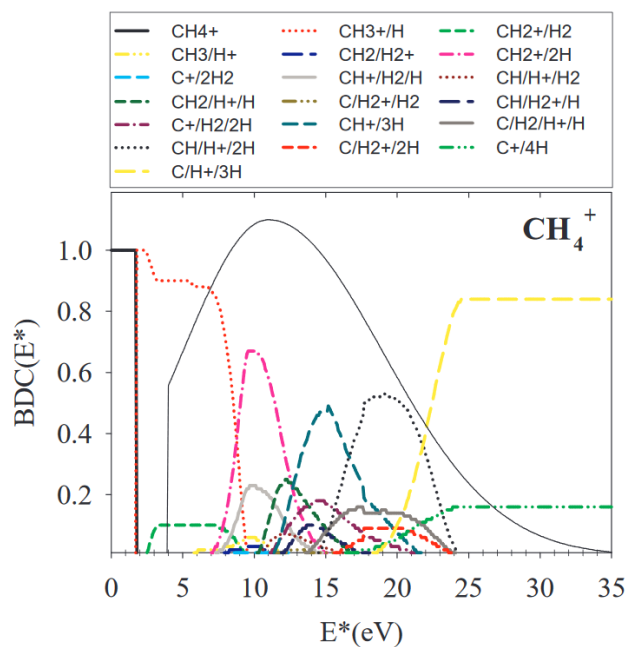


FIGURE 4.5.6 – Breakdown curves finales obtenues pour la molécule CH_4^+ . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC.

Chapitre 5

Application des BDCs aux processus physiques et chimiques

À partir des BDCs construites à partir des mesures expérimentales des RBs de fragmentations en collision de haute vitesse (comme nous l'avons détaillé au chapitre précédent) il est facile de dériver les rapports de branchement pour tout processus physique excitant la molécule, ou tout processus chimique résultant en la formation d'un complexe intermédiaire excité.



5.1 Application des BDCs aux processus d'excitation par les électrons et les photons UV.

Lors de l'absorption d'un photon par une molécule où celle-ci est excitée, si l'énergie est suffisante (c'est-à-dire plus grande que la première énergie de dissociation) elle fragmente. Les BDCs, connaissant cette énergie, permettent alors de calculer les rapports de branchement. Une molécule collisionnée par un électron est également excitée et fragmentée. Les BDCs permettant là aussi d'obtenir des rapports de branchement. L'application des BDCs à ces deux processus physiques est présentée dans l'article en Annexe.

5.2 Application des BDCs aux réactions chimiques

Une réaction chimique peut être vue comme la création d'un complexe intermédiaire, qui par la suite va décroître par fragmentation



Si cette hypothèse est assumée alors pour prédire les différents rapports de branchement des produits de la réaction les BDCs peuvent être utilisées à condition de connaître l'énergie interne du complexe intermédiaire formé. À température proche de zéro cette énergie interne E_{0K}^* est simplement la différence des enthalpies de formation des réactants et du complexe intermédiaire et s'écrit :

$$E_{0K}^* = \Delta H_f(A) + \Delta H_f(B) - \Delta H_f(AB) \quad (5.2.2)$$

La distribution en énergie interne correspondante s'écrit donc :

$$f(E) = \delta(E - E_{0K}^*) \quad (5.2.3)$$

Les RBs prédits dans ce cas seront présentés dans le premier paragraphe. Pour des températures non nulles discutées dans la section 5.2.2, la situation est plus difficile. Les réactants dans un bain thermique à l'équilibre possèdent de l'énergie interne sous forme de vibration et sont agités, c'est-à-dire collisionnent avec des vitesses réparties selon une distribution.

En supposant que les sections efficaces de formation du complexe intermédiaire sont indépendantes de la vibration, la vitesse et la rotation alors l'énergie interne du complexe intermédiaire pourrait s'écrire par conservation de l'énergie comme :

$$f_{AB}(E) = \delta(E - E_{0K}^*) \otimes f_{vib}^A(E) \otimes f_{vib}^B(E) \otimes f_{tr}^{AB}(E) \quad (5.2.4)$$

où $f_{vib}^{A/B}$ est la distribution en énergie interne de A/B et f_{tr}^{AB} est la distribution d'énergie cinétique induite par les distributions des vitesses relatives des réactants. Dans les faits, si cette hypothèse forte pourrait s'envisager pour ce qui concerne la vibration, pour la translation et la rotation il n'en est rien dans la mesure où de nombreuses mesures montrent que les sections efficaces de réaction décroissent avec la vitesse de collision. Pour pallier cette indétermination, nous prédirons donc dans le paragraphe 5.2.2.3 plutôt que des rapports de branchement des intervalles possibles d'évolution des rapports de branchement pour les réactions chimiques avec la température. Nous supposons que la vibration n'influe que peu sur la section efficace de réaction et nous traiterons deux cas pour le terme d'énergie cinétique.

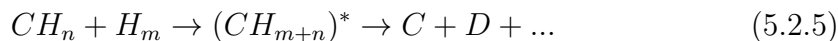
5.2.1 Réactions chimiques à très basse température

Les très basses températures correspondent à des températures où l'agitation thermique est négligeable devant les énergies en jeu dans la réaction chimique. Typiquement des températures de l'ordre ou plus faible que quelques Kelvin.

Quatre types de réactions seront étudiés. Les réactions entre molécules neutres-neutres, neutres-ions, les réactions de transfert de charge et les recombinaisons anions cations. Dans chaque cas, on suppose la formation d'un complexe intermédiaire qui conserve l'énergie des réactifs.

5.2.1.1 Réaction entre deux molécules neutres

Les réactions chimiques entre deux molécules neutres étudiées sont du type :



C et D sont les molécules formées après la fragmentation du complexe intermédiaire. Pour déterminer les rapports de branchement des différentes voies de fragmentation, on utilise les BDCs semi-empiriques des CH_y neutres présentées au chapitre (figures 4.5.2, 4.5.3 et 4.5.1).

L'énergie interne du complexe intermédiaire formé s'exprime de la manière suivante :

$$E_{0K}^* = \Delta H_f(CH_n) + \Delta H_f(H_m) - \Delta H_f(CH_{m+n}) \quad (5.2.6)$$

Avec $\Delta H_f(CH_n)$, $\Delta H_f(H_m)$ et $\Delta H_f(CH_{m+n})$ respectivement les enthalpies de formation des espèces CH_n , H_m et CH_{n+m} . Les différentes enthalpies de formation ont été calculées dans la section 3.6. Les BDCs nous permettent de déterminer les RBs de chaque voie j de la manière suivante :

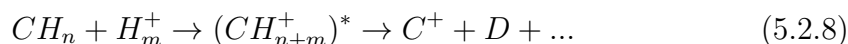
$$RB_j(0\text{ K}) = BDC_j(E_{0K}^*) \quad (5.2.7)$$

Le tableau 5.1 donne les différents RBs pour les réactions chimiques entre molécules neutres à 0 K. Si l'énergie interne du complexe intermédiaire est inférieure à la première énergie de dissociation de celui-ci la réaction est endothermique. Dans ce tableau, E^* correspond à l'énergie interne du complexe intermédiaire. ΔE est la différence entre l'énergie interne du complexe intermédiaire et l'énergie de dissociation de la voie de fragmentation $E^* - E_{diss}$, appelée encore l'exothermicité de la réaction. Dans le cas des réactions endothermiques, on notera ΔE l'énergie d'activation qui est la différence d'énergie entre l'énergie interne du complexe intermédiaire et la première voie accessible, l'énergie ΔE est alors négative. Ainsi, si la réaction est exothermique $\Delta E > 0$ et si la réaction est endothermique $\Delta E < 0$.

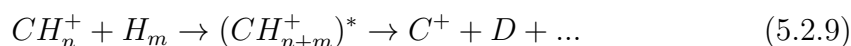
On notera que dans ces réactions neutre-neutre, les réactions ne produisent qu'une seule voie de sortie ou sont endothermiques.

5.2.1.2 Réaction entre un ion et une molécule neutre

Les réactions chimiques étudiées entre une molécule neutre et un ion simplement chargé s'écrivent comme :



ou



Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)	Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)
$CH + H \rightarrow$		4, 24	$C + H_2 \rightarrow$		3, 25
$C + H_2$	1	0,99	$CH + H$	endo	-0,99
$CH_2 + H \rightarrow$		4, 62	$CH + H_2 \rightarrow$		4, 48
$CH + H_2$	1	0,14	$CH_2 + H$	endo	-0,14
$CH_3 + H \rightarrow$		4, 39	$CH_2 + H_2 \rightarrow$		4, 62
$CH_2 + H_2$	endo	-0,23	$CH_3 + H$	1	-

TABLE 5.1 – Rapports de branchement pour les réactions neutre-neutre à température proche de 0 K. Endo signifie que la réaction est endothermique.

L'énergie interne du complexe intermédiaire formé s'exprime de la manière suivante :

$$E^* = \Delta H_f(CH_n) + \Delta H_f(H_m^+) - \Delta H_f((CH_{n+m}^+)) \quad (5.2.10)$$

ou

$$E^* = \Delta H_f(CH_n^+) + \Delta H_f(H_m) - \Delta H_f((CH_{n+m}^+)) \quad (5.2.11)$$

où les enthalpies de formation ont été calculées. Les BDCs utilisées pour obtenir les rapports de branchement sont celles des complexes intermédiaires CH_{n+m}^+ . On utilise l'équation 5.2.7 pour déterminer les RBs des différentes voies de fragmentation. Le tableau 5.2 présente les RBs des différentes réactions chimiques étudiées proche de 0 K pour ce type de réaction. On notera que contrairement aux réactions neutre neutres, de nombreuses voies de sortie sont ouvertes pour cette classe de réaction. Les réactions $CH_n + H_m^+$ produisent majoritairement, ou très majoritairement des voies de type $CH_{n+(m-1)}^+/H$ puis $CH_{n+(m-2)}^+/H_2$. Les réactions $CH_n^+ + H_m$ sont endothermiques ou ne conduisent qu'à une voie.

Les erreurs rapportées dans le tableau 5.2 proviennent de deux sources : l'erreur sur la mesure et une erreur provenant de l'indétermination des extensions des fonctions génériques présentées et discutées dans la section 4.4.2. Pour estimer ces dernières, plutôt que d'appliquer une méthode de type Monte Carlo comme citée dans la section 4.4.2, nous avons fait varier l'énergie d'excitation de $\pm 0,3 \text{ eV}$ autour de sa valeur obtenue avec les équations 5.2.10 et 5.2.11 puis nous avons relevé les variations des RBs.

Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)		Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)
$CH^+ + H \rightarrow$		4, 50		$C^+ + H_2 \rightarrow$		4, 10
$C^+ + H_2$	1	0,10		$CH + H$	endo	- 0,4
$CH_2^+ + H \rightarrow$		5, 17		$CH^+ + H_2 \rightarrow$		5, 27
$CH^+ + H_2$	endo	- 0,1		$CH_2^+ + H$	1	0,10
$CH_3^+ + H \rightarrow$		1, 53		$CH_2^+ + H_2 \rightarrow$		2, 31
$CH_2^+ + H_2$	endo	- 0,78		$CH_3^+ + H$	1	0,78
$CH + H^+ \rightarrow$		7, 55		$C + H_2^+ \rightarrow$		8, 30
$CH^+ + H$	0,86($\pm 0,02$)	3,05		$CH + H^+$	0,03($\pm 0,02$)	0,75
$C^+ + H_2$	0,14($\pm 0,02$)	3,45		$CH^+ + H$	0,83($\pm 0,03$)	3,80
				$C^+ + H_2$	0,14($\pm 0,01$)	4,2
$CH_2 + H^+ \rightarrow$		8, 47		$CH + H_2^+ \rightarrow$		10, 08
$C + H_3^+$	0,001($\pm 0,001$)	1,06		$CH^+ + H + H$	0,009($\pm 0,009$)	0,42
$CH^+ + H_2$	0,29($\pm 0,01$)	3,20		$C^+ + H_2 + H$	0,005($\pm 0,002$)	0,82
$CH_2^+ + H$	0,70($\pm 0,01$)	3,30		$CH_2 + H^+$	0,06($\pm 0,01$)	1,61
				$CH^+ + H_2$	0,24($\pm 0,03$)	4,81
				$CH_2^+ + H$	0,68($\pm 0,01$)	4,91
$CH_3 + H^+ \rightarrow$		5, 38		$CH_2 + H_2^+ \rightarrow$		7, 38
$CH_2^+ + H_2$	0,10($\pm 0,02$)	3,07		$CH^+ + H_2 + H$	0,01($\pm 0,01$)	0,58
$CH_3^+ + H$	0,90($\pm 0,02$)	3,85		$CH_2^+ + H + H$	0,04($\pm 0,04$)	0,69
				$CH_3 + H^+$	0,02($\pm 0,01$)	2,00
				$CH_2^+ + H_2$	0,10($\pm 0,01$)	5,07
				$CH_3^+ + H$	0,84($\pm 0,05$)	5,85
$C + H_3^+ \rightarrow$		7, 41		$CH + H_3^+ \rightarrow$		5, 55
$CH^+ + H_2$	0,29($\pm 0,01$)	2,14		$CH_3 + H^+$	0,01($\pm 0,01$)	0,17
$CH_2^+ + H$	0,70($\pm 0,01$)	2,24		$CH_2^+ + H_2$	0,09($\pm 0,02$)	3,24
				$CH_3^+ + H$	0,90($\pm 0,02$)	4,02

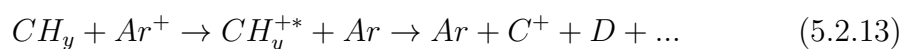
TABLE 5.2 – Rapports de branchement pour les réactions neutre-chargé à une température proche de 0 K.

5.2.1.3 Le transfert de charge

Dans le cas d'une réaction chimique avec une espèce chargée qui ne se lie pas au carbone ni à l'hydrogène pour former une molécule, on parlera d'échange de charge. Dans ce cas, supposant que le gaz rare est dans son état fondamental dans la voie de sortie et qu'il ne possède pas d'énergie cinétique, l'énergie interne de la molécule CH_y^+ produite par :



et :



s'écrit respectivement :

$$E^* = PI(He) - PI(CH_y) \quad (5.2.14)$$

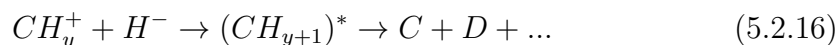
$$E^* = PI(Ar) - PI(CH_y) \quad (5.2.15)$$

Avec PI le potentiel d'ionisation vertical calculé du tableau 3.5. Le potentiel d'ionisation de l'Hélium est de 24,59 eV et celui de l'Argon 15,76 eV [109][110]. Les tableaux 5.3 et 5.4 donnent les différents RBs pour les différents systèmes.

On remarquera dans ce tableau, que le transfert de charge avec l' He^+ produit énormément de voies très fragmentées, jusqu'à 4 fragments par exemple pour le cas du CH_4 . Pour le CH_2 et le CH_3 les voies de vaporisation sont peuplées.

5.2.1.4 Recombinaison anion cation

Prenons le cas de la réaction du type :



Dans ce cas le complexe intermédiaire formé est un hydrocarbure neutre. Afin de déterminer l'énergie interne du complexe intermédiaire à 0 K on peut décomposer cette réaction en plusieurs réactions successives.



Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)		Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)
$CH_2 + He^+ \rightarrow$		13,64				
$H^+ + CH$	0,05($\pm 0,02$)	6,09				
$H^+ + C + H$	0,71($\pm 0,04$)	2,7				
$C^+ + H + H$	0,24($\pm 0,02$)	5,16				
$CH_3 + He^+ \rightarrow$		14,88		$CH_4 + He^+ \rightarrow$		10,25
$CH_2^+ + H$	0,29($\pm 0,03$)	9,71		$CH_2 + H_2^+$	0,03($\pm 0,01$)	2,87
$H^+ + CH_2$	0,050($\pm 0,003$)	6,41		$CH_2^+ + H + H$	0,66($\pm 0,01$)	3,56
$H_2^+ + CH$	0,01($\pm 0,01$)	4,8		$CH^+ + H_2 + H$	0,22($\pm 0,01$)	3,45
$CH^+ + H + H$	0,37($\pm 0,02$)	5,22		$H^+ + CH + H_2$	0,01($\pm 0,01$)	0,39
$H^+ + C + H_2$	0,06($\pm 0,01$)	3,16		$C^+ + H_2 + H_2$	0,010($\pm 0,005$)	3,85
$C^+ + H_2 + H$	0,06($\pm 0,01$)	5,62		$H^+ + CH_2 + H$	0,02($\pm 0,01$)	0,25
$H_2^+ + C + H$	0,01($\pm 0,01$)	1,42		$H^+ + CH_3$	0,05($\pm 0,01$)	4,87
$H^+ + CH + H$	0,14($\pm 0,03$)	2,16				
$C^+ + H + H + H$	0,010($\pm 0,006$)	1,23				

TABLE 5.3 – Rapports de branchement pour les transferts de charge avec l'Hélium.

Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)		Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)
$CH_2 + Ar^+ \rightarrow$		4,81				
$C^+ + H_2$	1	0,71				
$CH_3 + Ar^+ \rightarrow$		6,05		$CH_4 + Ar^+ \rightarrow$		1,42
$CH_2^+ + H$	0,71($\pm 0,01$)	0,88		CH_4^+	1	1,42
$CH^+ + H_2$	0,29($\pm 0,01$)	0,78				

TABLE 5.4 – Rapports de branchement pour les transferts de charge avec l'Argon.

On reconnaît dans les équations 5.2.17, 5.2.18 et 5.2.19 respectivement le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique et l'énergie de dissociation. L'énergie interne du complexe intermédiaire s'écrit donc :

$$E^* = E_f + PI(CH_y) - AE(H) \quad (5.2.20)$$

avec $E_f = \Delta H_f(CH_y) + \Delta H_f(H) - \Delta H_f(CH_{y+1})$, PI le potentiel d'ionisation et AE l'affinité électronique. L'affinité électronique de l'hydrogène est de 0,75 eV. Les potentiels d'ionisation ont été calculés dans la section 3.6. Le tableau 5.5 reporte les résultats obtenus pour cette classe de réactions chimiques.

Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)	Réaction / Produits	RBs	$E^*/\Delta E$ (eV)
$CH^+ + H^- \rightarrow$		14,04	$CH_2^+ + H^- \rightarrow$		14,2
$C + H + H$	1	6,41	$CH + H + H$	0,55($\pm 0,12$)	5,34
			$C + H_2 + H$	0,17($\pm 0,02$)	6,33
			$C + H + H + H$	0,28($\pm 0,10$)	1,95
$CH_3^+ + H^- \rightarrow$		13,4			
$CH_3 + H$	0,22($\pm 0,01$)	9,01			
$CH + H_2 + H$	0,21($\pm 0,01$)	4,54			
$CH_2 + H + H$	0,52($\pm 0,02$)	4,4			
$C + H_2 + H + H$	0,03($\pm 0,02$)	1,15			
$C + H_2 + H_2$	0,02($\pm 0,01$)	5,54			

TABLE 5.5 – Rapports de branchement pour les réactions de type $CH_y^+ + H^-$ à 0 K.

5.2.2 Évolution des rapports de branchement avec la température.

Comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction de ce chapitre, l'énergie interne du complexe intermédiaire dans un bain thermique fermé doit prendre en compte en plus du terme enthalpique E_{0K}^* défini plus haut (voir équation 5.2.2), l'énergie interne des réactants ainsi que leur vitesse relative (voir équation 5.2.4).

À l'équilibre thermodynamique, le temps entre deux collisions s'écrit [111] :

$$\tau = \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{m_\mu}{2kT}} \quad (5.2.21)$$

où m_μ est la masse réduite des constituants du gaz, σ la section efficace de collision et n la densité. Dans le cas du milieu interstellaire la densité est faible

(10^2 - 10^6 molécules/ cm^{-3}) ce qui donne des temps de collision très élevés ($\sim 10^4$ s pour la densité la plus élevée) devant les temps de désexcitation radiative de l'ordre de la milliseconde. L'énergie interne des réactants ne doit donc pas être prise dans le modèle et seules les énergies cinétiques entrent en jeu. Ce cas ne sera pas traité, car il faut faire des hypothèses sur les sections efficaces en fonction de la vitesse de collision qui sont hors cadre de la thèse. Par ailleurs, on n'attend pas une grande dépendance des RBs avec la température compte tenu des résultats qui seront présentés par la suite. En revanche, lorsque le temps entre deux collisions est toujours faible devant les temps de désexcitation radiative, comme dans le cas des plasmas, il faut prendre en compte l'énergie interne ainsi que l'énergie cinétique des réactants. C'est ce cas qui sera traité dans cette section.

Les molécules polyatomiques possèdent aussi une structure interne à laquelle sont associés des niveaux d'énergie discrets. Toutefois, les valeurs typiques des énergies d'excitation électronique d'un cortège moléculaire sont de l'ordre de quelques eV. Or 1 eV correspond à une température caractéristique d'environ 11 600 K. Ce n'est donc qu'à très haute température que de possibles états électroniques excités entrent en jeu. Jusqu'à quelques milliers de Kelvins, les degrés de liberté électronique sont gelés. Ils ne seront donc pas pris en compte dans notre modélisation.

5.2.2.1 Distribution d'énergie interne des réactants.

Afin d'obtenir la distribution d'énergie interne des réactants sous forme de vibration, considérons une molécule constituée de n atomes. Le nombre de degrés de liberté g est le nombre de paramètres nécessaires pour caractériser les positions relatives des n noyaux. $3n$ coordonnées sont nécessaires pour déterminer la position de ces n noyaux. En revanche, 3 coordonnées repèrent le centre de masse et 3 angles d'Euler caractérisent l'orientation de la molécule. Il s'agit respectivement des 3 degrés de liberté de translation et des 3 degrés de liberté de rotation. Pour une molécule non linéaire on obtient donc que le nombre de degrés de liberté est :

$$g = 3n - 6 \quad (5.2.22)$$

En revanche pour une molécule linéaire, 2 angles suffisent à décrire la rotation. Le nombre de degrés de liberté est alors :

$$g = 3n - 5 \quad (5.2.23)$$

Dans le cadre de l'approximation harmonique (qui revient à remplacer le potentiel réel par le potentiel parabolique déjà présenté dans la section 3.4.1), les vibrations de la molécule constituent alors un système de g oscillateurs harmoniques couplés. Il est possible de démontrer que ce système de g oscillateurs couplés est équivalent à un système de g oscillateurs harmoniques fictifs indépendants que l'on

nomme les modes normaux de vibration de la molécule. À chaque mode normal est associée une fréquence propre ν_α ($\alpha=1,2, \dots, g$ correspond à l'oscillateur harmonique considéré). Ces fréquences ont été déterminées dans la section 3.6. L'état vibratoire de la molécule est donc caractérisé par g entiers n_α positifs ou nuls, l'énergie correspondante [112] étant :

$$E(\{n_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^g (n_\alpha + \frac{1}{2}) h\nu_\alpha \quad (5.2.24)$$

avec n_α le nombre quantique qui caractérise l'oscillateur α .

La formulation microcanonique de distribution en énergie interne de vibration est la suivante [113] :

$$f_{vib}(E) = \frac{\rho(E) e^{-\frac{E}{kT}}}{\int \rho(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE} \quad (5.2.25)$$

avec $\rho(E)$ la densité en énergie des états vibrationnels de la molécule.

Pour calculer la densité $\rho(E)$, on se base sur les travaux de Stein et Rabinovitch [114]. La méthode consiste à réaliser un comptage direct des états de l'oscillateur harmonique. On se place dans l'approximation de l'oscillateur harmonique et on traite les différents degrés de liberté de la molécule de manière indépendante. On utilise l'algorithme de Beyer-Swinehart.

Avec cet algorithme, on calcule la densité d'états vibrationnels pour un ensemble d'oscillateurs comme la convolution des densités de chacun des oscillateurs (Hansen et al. 2008 [115]). Pour un ensemble de $n-1$ oscillateurs harmoniques à une densité d'état noté $\rho(E, n-1)$, la densité d'état d'un même système avec un oscillateur de plus s'écrit :

$$\rho(E_m, n) = \sum_{k=0}^{[E_m/h\nu_n]} \rho(E_m - kh\nu_n, n-1) \quad (5.2.26)$$

avec ν_n la fréquence de l'oscillateur n et $[E_m/h\nu_n]$ la partie entière de $E_m/h\nu_n$. La densité d'état du système physique est obtenue par itération de cette équation jusqu'à ce que toutes les fréquences soient incluses. C'est une méthode récursive, efficace et limitée uniquement par la discrétisation en énergie.

L'implémentation de l'algorithme, décrit dans l'article [114, 116] sera résumé ici. La première étape consiste à diviser l'échelle d'énergie en une série de cellules avec une taille ΔE . Ensuite, on réduit chaque fréquence fondamentale à un entier R_i tel que :

$$R_i \Delta E \cong \nu_i \quad (5.2.27)$$

On initialise alors un tableau $\rho[i]$ allant de 1 à M (M la valeur finale de l'énergie que l'on choisit) tel que $\rho[1] = 1$ et $\rho[2]$ jusqu'à $\rho[M]$ valent 0. Pour chaque fréquence harmonique fondamentale, ces séquences d'addition sont réalisées :

$$\rho[R_i + 1] = \rho[1] + \rho[R_i + 1] \quad (5.2.28)$$

$$\rho[R_i + 2] = \rho[2] + \rho[R_i + 2] \quad (5.2.29)$$

$$\rho[i] = \rho[i - R_i] + \rho[i] \quad (5.2.30)$$

$$\rho[M] = \rho[M - R_i] + \rho[M] \quad (5.2.31)$$

L'algorithme calcule la densité, en comptant combien de bandes vibrationnelles sont dans chaque cellule. L'algorithme atteint d'abord la fréquence la plus faible et incrémente de 1 chaque cellule où la fréquence propre ou son harmonique surviennent. Ensuite, l'algorithme passe par la deuxième fréquence et ajoute 1 à la cellule s'il s'agit d'un harmonique, ou si une combinaison des fréquences précédentes sont dans la cellule, et ainsi de suite sur toutes les fréquences de la molécule. On a donc un comptage complet du nombre de fréquences contribuant à la cellule. La seule erreur liée au comptage est liée au choix de la taille de la cellule. Nous avons pour cela choisi une taille petite $\Delta E = 1 \text{ cm}^{-1}$ afin de limiter cette erreur.

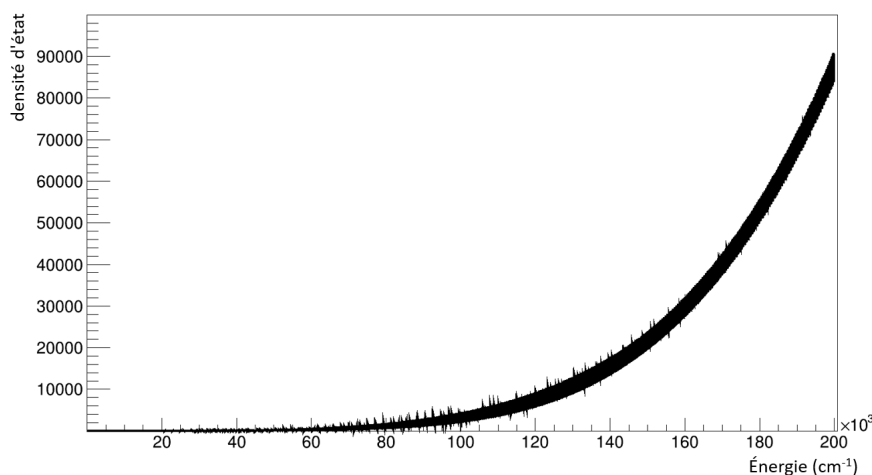


FIGURE 5.2.1 – Densité d'états de la molécule CH_4

La figure 5.2.1 montre une représentation de la densité d'états de la molécule CH_4 en fonction de son énergie interne avec une résolution de l'ordre du cm^{-1} calculée grâce à l'algorithme présenté précédemment. La largeur de la courbe correspond aux fluctuations très rapides de la densité d'états. Cette densité d'états diverge avec l'énergie.

Grâce à l'équation 5.2.25 on peut alors construire les distributions en énergie interne de vibration de toutes les molécules d'intérêt pour différentes températures.

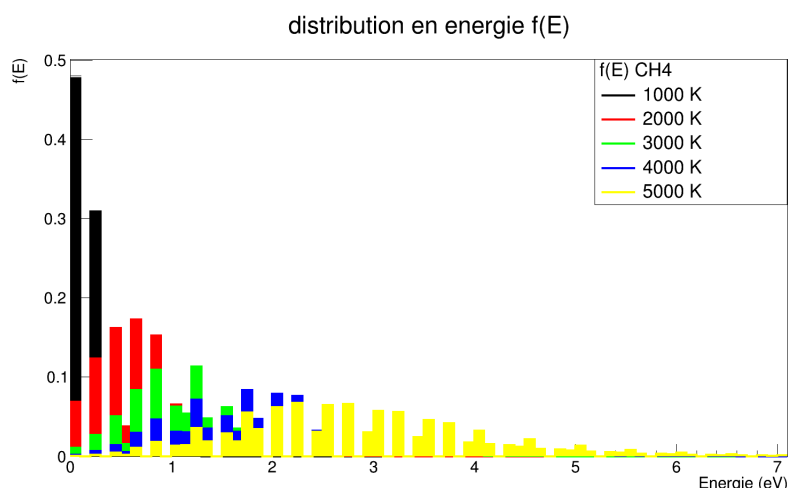


FIGURE 5.2.2 – Distribution en énergie interne de vibration de la molécule CH_4 pour différentes températures.

La distribution en énergie interne de vibration du CH_4 est représentée sur la figure 5.2.2 pour différentes températures. Les distributions utilisées dans nos calculs sont toutes reportées en annexe A.1.

On observe que le centroïde des distributions en énergie interne de vibration du CH_4 croissent logiquement avec la température.

La figure 5.2.3 montre la comparaison entre l'énergie interne moyenne calculée $E_{int}^{moy} = \int E \times f_{vib}(E) dE$ et l'énergie interne moyenne donnée par le théorème d'équipartition de l'énergie en classique $E_{int}^{eq} = (3N - 6)kT$ pour la molécule CH_4 . On observe que plus on augmente la température, plus l'énergie moyenne calculée avec l'algorithme adopte le même comportement que l'énergie moyenne classique même si elle n'atteint pas exactement la même valeur. Pour atteindre la même valeur il faudrait ajouter le ZPE à la valeur calculée. Ce constat nous permet de vérifier que nos distributions sont physiquement cohérentes.

5.2.2.2 Effet des énergies cinétiques des réactants sur la distribution d'énergie interne du complexe intermédiaire

Notre paradigme pour appliquer les BDCs à la prédiction des RBs de réactions chimiques est la création d'un complexe intermédiaire. La création d'un tel complexe est de façon évidente corrélée à l'énergie de la collision. Aussi prendre en compte toutes les vitesses relatives dans une distribution de vitesse à l'équilibre, pour prédire l'énergie interne du complexe intermédiaire formé est certainement inexact. Nous avons cependant réalisé ce calcul afin d'obtenir de façon indicative la sensibilité à ce terme des prédictions d'évolution des RBs avec la température.

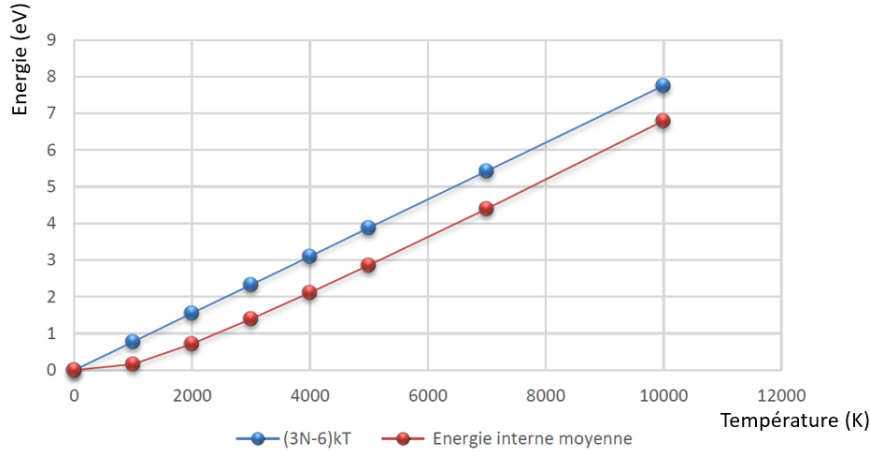


FIGURE 5.2.3 – Comparaison entre E_{int}^{moy} et $E_{int}^{eq} = (3N - 6)kT$ de la molécule CH_4 pour différentes températures

À l'équilibre thermodynamique, la distribution de vitesse d'une molécule unique suit la loi Maxwell-Boltzmann :

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (5.2.32)$$

Avec m la masse de la molécule et T la température. Dans le cas d'une réaction chimique à deux molécules distinctes, une collision (donc réaction chimique) a lieu si la vitesse relative permet aux deux molécules de se rencontrer. La vitesse relative est définie comme :

$$\vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \quad (5.2.33)$$

Si l'on suppose que les deux molécules de masse m_1 et m_2 ont des vitesses indépendantes (ce qui a du sens avant la collision), la distribution en vitesse relative s'écrit :

$$f(\vec{v}_r) = f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) \quad (5.2.34)$$

En réalisant le changement de variable :

$$\vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \text{ et } M\vec{U} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 \text{ avec } M = m_1 + m_2 \quad (5.2.35)$$

avec $\vec{U}$ la vitesse du centre de masse, il est facile de montrer [117] que :

$$f(\vec{v}_r) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right) \quad (5.2.36)$$

qui s'écrit aussi en fonction de la norme de la vitesse :

$$f(v_r) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right) \quad (5.2.37)$$

avec $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ la masse réduite. On notera que la distribution de Maxwell-Boltzmann pour les vitesses relatives est de la même forme que la distribution de Maxwell-Boltzmann pour une molécule unique en remplaçant la masse de la molécule par la masse réduite des deux molécules qui collisionnent.

Sachant que l'énergie cinétique dissipée lors de la collision est $E = \frac{1}{2}\mu v_r^2$, en réalisant ce changement de variable dans l'équation :

$$df = f(E)dE = f(v)dv \quad (5.2.38)$$

On obtient la distribution d'énergie cinétique induite par les distributions des vitesses relatives des réactants :

$$\Rightarrow f_{tr}^{AB}(E) = \frac{\sqrt{E} * e^{-\frac{E}{kT}}}{\int_0^\infty \sqrt{E} * e^{-\frac{E}{kT}} dE} \quad (5.2.39)$$

Il est intéressant de comparer les distributions en énergie $f_{vib}^A \otimes f_{vib}^B$ et $f_{tr}^{AB}(E)$ définies en introduction dans l'équation 5.2.4. La figure 5.2.4 montre la contribution de ces distributions pour la réaction $CH_2 + H_2$ à 4000 K. On observe que la distribution de translation contribue moins que celle pour la vibration. En d'autres termes, les énergies cinétiques des réactants ont moins d'impact que leur énergie de vibration sur la distribution d'énergie interne du complexe intermédiaire.

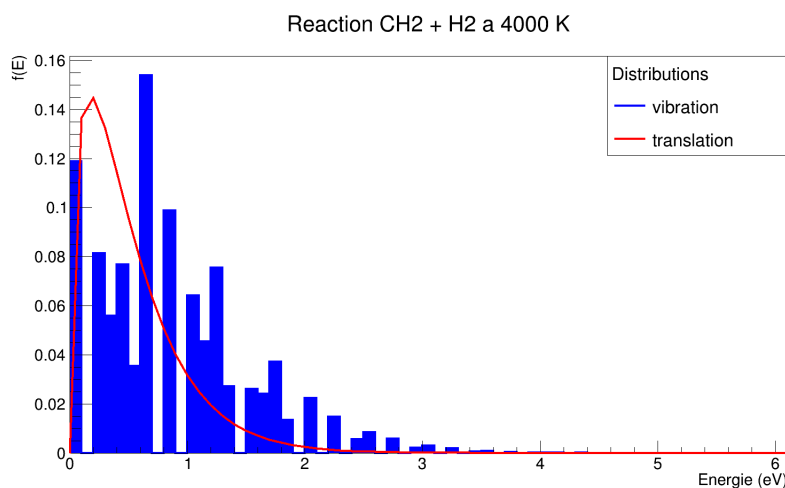


FIGURE 5.2.4 – Contribution des distributions $f_{vib}^A \otimes f_{vib}^B$ et $f_{tr}^{AB}(E)$ à 4000 K pour la réaction $CH_2 + H_2$

5.2.2.3 Résultats

Nous présentons pour l'ensemble des réactions neutre-neutre et des réactions ion-neutre, l'évolution des RBs sur les figures qui suivront. Deux modèles sont reportés.

Le modèle 1 où la distribution en énergie interne est calculée sans prendre en compte les termes d'énergies cinétiques :

$$f(E) = \delta(E - E_{0K}^*) \otimes f_{vib}^A(E) \otimes f_{vib}^B(E) \quad (5.2.40)$$

et le modèle 2 où l'on a :

$$f(E) = \delta(E - E_{0K}^*) \otimes f_{vib}^A(E) \otimes f_{vib}^B(E) \otimes f_{tr}^{AB}(E) \quad (5.2.41)$$

Nous classerons les réactions selon les différents types de réactants.

Réaction avec H

Pour les réactions exothermiques, c'est-à-dire $CH + H$; $CH_2 + H$; et $CH^+ + H$, les RBs sont indépendants de la température jusqu'à 6000K et ont les mêmes valeurs que dans les tableaux 5.1 et 5.2. Cette non-dépendance en température est justifiée par le fait que pour atteindre les voies à 3 fragments pour ces réactions il faut fournir une énergie de 3,05 eV minimum à 3,39 eV maximum selon les voies (il en faut en réalité plus pour observer un effet compte tenu des largeurs d'apparition de 3 eV pour les voies à 3 fragments cf. tableau 4.2). Or, si l'on regarde les distributions de vibration des espèces CH , CH^+ et CH_2 qui sont reportées en annexe A.1, elles s'arrêtent proche de 3 eV à 5000K. Sachant que la distribution de vibration (figure 5.2.4) prédomine, on voit bien que malgré des températures élevées jusqu'à 6000 K, l'énergie n'est pas suffisante pour permettre la création des voies à 3 fragments.

En ce qui concerne les réactions endothermiques, c'est-à-dire les réactions $CH_3 + H$, $CH_2^+ + H$ et $CH_3^+ + H$ la figure 5.2.5 montre les résultats de calcul.

Pour les réactions $CH_3 + H$ et $CH_2^+ + H$, les deux modèles que nous avons présentés (avec et sans la partie cinétique) donnent le même résultat. Au-dessus d'une température la réaction devient énergétiquement possible et la première voie accessible est peuplée à 100 %. Ce rapport de branchement n'évolue pas par la suite avec la température. La température d'activation est entre 0 et 500 K ce qui est cohérent avec une énergie d'activation de 0,23 eV et 0,1 eV respectivement pour ces deux réactions. (cf énergies d'activation dans les tableaux 5.1 et 5.2).

En ce qui concerne la voie $CH_3^+ + H$, l'énergie d'activation est plus élevée, elle est de 0,8 eV. La température d'activation est donc par conséquent plus élevée. En outre la température d'activation n'est pas la même selon les modèles ; la température prédite par le modèle 1 est comprise entre 1000 K et 1500 K alors qu'elle

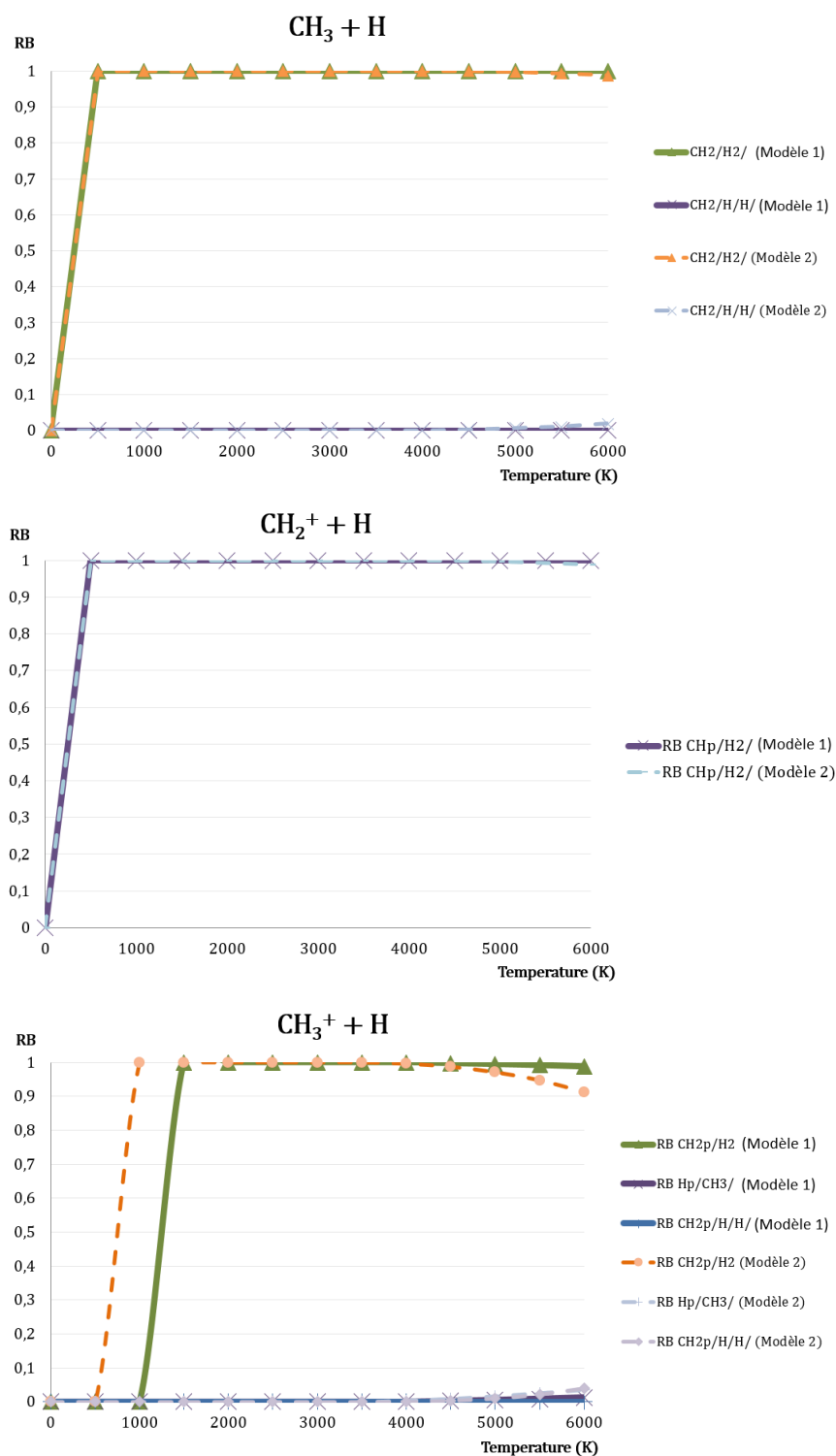


FIGURE 5.2.5 – Évolution des RBs des produits de réactions endothermiques en fonction de la température pour les deux modèles.

est comprise entre 500 K et 1000 K pour le modèle 2. En effet, la contribution cinétique intervient et cet ajout d'énergie implique que la première voie accessible est atteinte de manière plus rapide.

À partir de 4000 K, les rapports de branchement varient avec la température. Notamment, on observe l'augmentation du RB de la voie à 3 fragments $CH_2^+/H/H$. De plus, cette évolution des RBs se fait plus ou moins sensiblement selon le modèle ; le RB de la voie CH_2^+/H_2 passe de 1 à 0,9 à 6000 K. En effet plus on augmente la température plus la partie cinétique contribue et peut mener à des différences notables.

Réaction avec H_2

Pour les réactions exothermiques CH_2+H_2 , CH^++H_2 et $CH_2^++H_2$ les RBs sont indépendants de la température jusqu'à 6000 K et sont les mêmes que ceux reportés à très faible température dans les tableaux 5.1 et 5.2. Cette non-dépendance en température est justifiée (comme précédemment avec les réactions exothermiques avec H) par le fait que pour atteindre la seconde voie accessible ($C+H_2+H_2$, CH_2+H^+ et CH_3+H^+ respectivement) pour ces réactions il faut fournir une énergie de 3,47 eV, 3,2 eV et 3,27 eV respectivement.

En ce qui concerne les réactions endothermiques, c'est-à-dire les réactions $C+H_2$, $CH+H_2$, et C^++H_2 , la figure 5.2.6 montre les résultats de calcul.

Pour les trois réactions endothermiques, les RBs sont indépendants de la température jusqu'à 6000 K. En revanche, les températures d'activation diffèrent. Les énergies d'activation sont respectivement de 0,14 eV, 0,4 eV et 0,99 eV pour les voies $CH+H_2$, C^++H_2 et $C+H_2$. On comprend bien que la température d'activation est comprise entre 0 et 500 K pour la voie $CH+H_2$ et entre 1000 K et 1500 K pour la voie $C+H_2$ compte tenu de leurs énergies respectives. En revanche une température d'activation comprise entre 1000 K et 1500 K pour la voie C^++H_2 semble élevée si l'on regarde l'énergie d'activation de 0,4 eV. Cela s'explique bien si l'on regarde la distribution de vibration du H_2 reportée en annexe sur la figure A.1 qui a une contribution faible en énergie comparée à la distribution de vibration du H_2^+ comme on le voit sur la figure A.2 en annexe.

Comme précédemment, la partie cinétique du modèle 2 implique que la température obtenue avec ce modèle est plus faible que pour le modèle 1.

Réaction avec H^+

Contrairement aux réactions avec H et H_2 , on observe une évolution des RBs avec la température. Pour la réaction $CH+H^+$, l'effet est très faible même avec le modèle 2. À 6000 K les RBs sont de 0,83 et 0,13 pour les voies CH^++H et

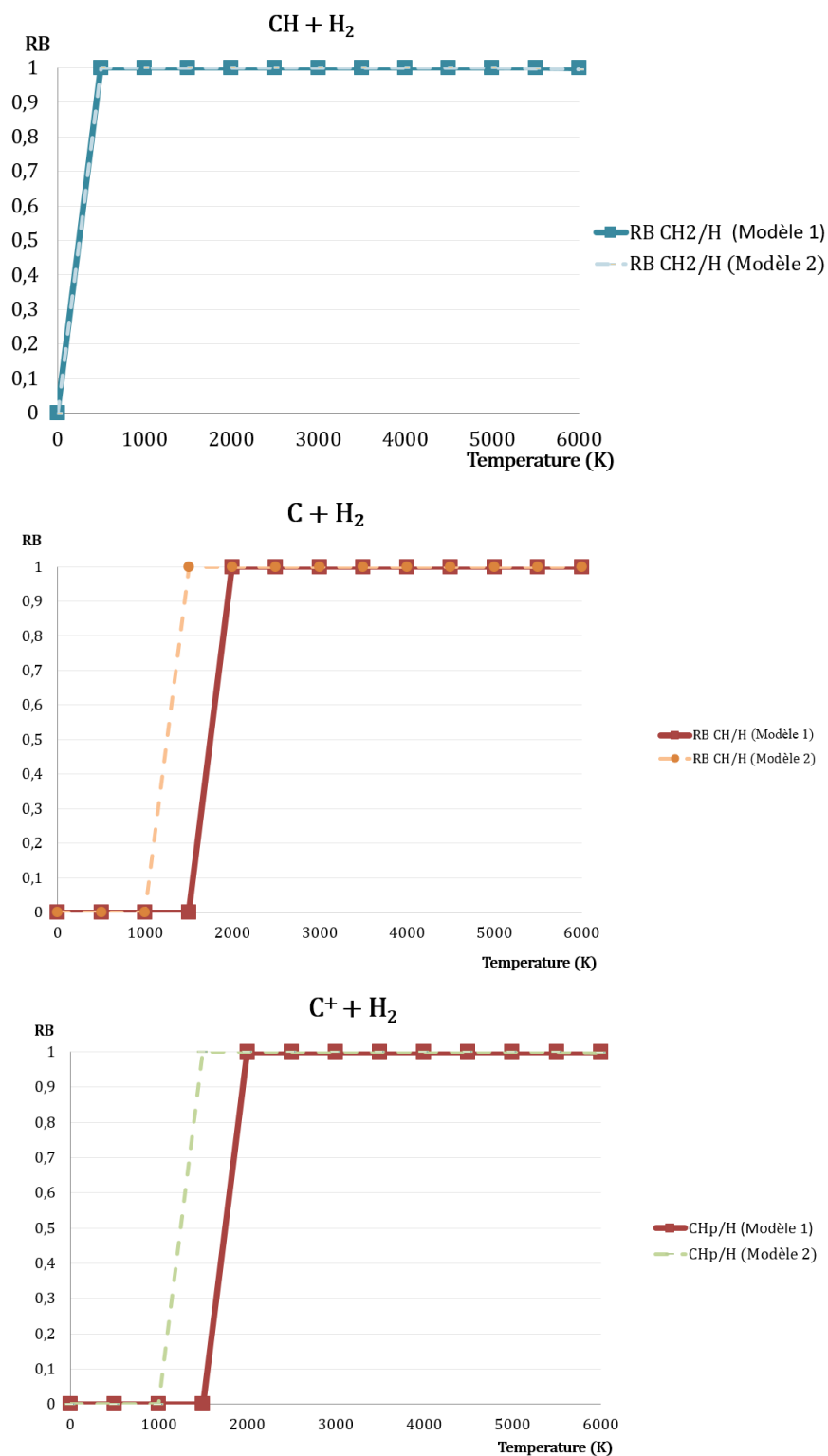


FIGURE 5.2.6 – Évolution des RBs des produits de réactions endothermiques en fonction de la température pour les deux modèles.

$C^+ + H_2$ alors qu'ils étaient de 0,86 et 0,14 à 0 K. En revanche sans prise en compte du terme cinétique f_{tr}^{AB} (modèle 1), les RBs sont indépendants de la température.

Pour la réaction $CH_2 + H^+$ la figure 5.2.7 montre le résultat des calculs pour les deux modèles.

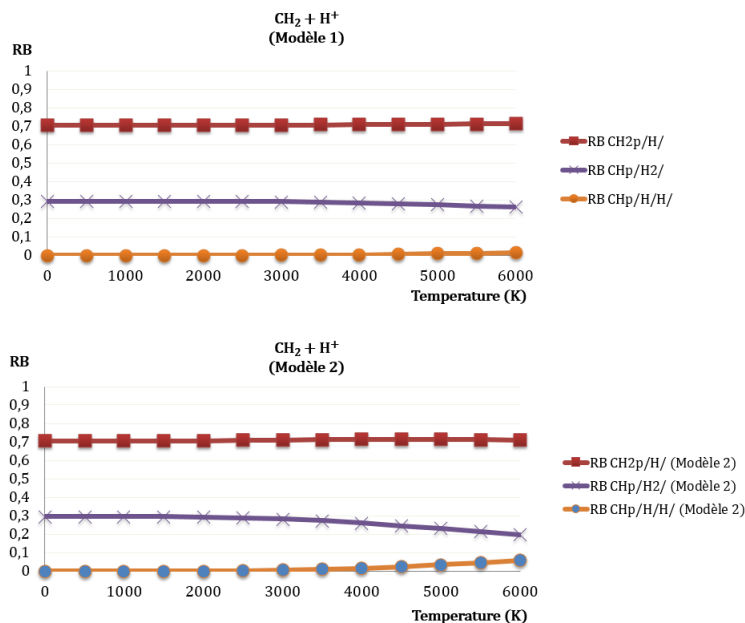


FIGURE 5.2.7 – Évolution des RBs des produits de la réaction $CH_2 + H^+$ en fonction de la température pour les deux modèles.

On remarque que les rapports de branchement varient à partir de 3000 K. La voie $CH^+ + H + H$ augmente de 0 à 6% alors que la voie $CH^+ + H_2$ diminue dans le modèle 2. Cet effet est moins fort dans le modèle 1, mais les résultats restent sensiblement les mêmes à 4 % près.

Pour la réaction $CH_3 + H^+$, la figure 5.2.8 montre le résultat des calculs pour les deux modèles.

On remarque que les rapports de branchement varient à partir de 3000 K. En outre la dépendance est bien plus importante. Ceci s'explique du fait que le CH_3 est une molécule plus grosse, elle a 9 degrés de liberté. Sachant qu'à très haute température (devant les fréquences de vibrations), l'énergie de vibration moyenne est proportionnelle au nombre de degrés de liberté. En conséquence, plus la molécule a d'atomes (et plus la température est élevée), plus la contribution de la vibration se fait ressentir. On l'observe bien dans la figure A.8 de l'annexe présentant la distribution du CH_3 pour différentes températures.

Avant 3500 K les RBs du modèle 1 et 2 sont les mêmes. Au-delà de cette valeur, les comportements sont différents. En effet, la contribution cinétique dans le

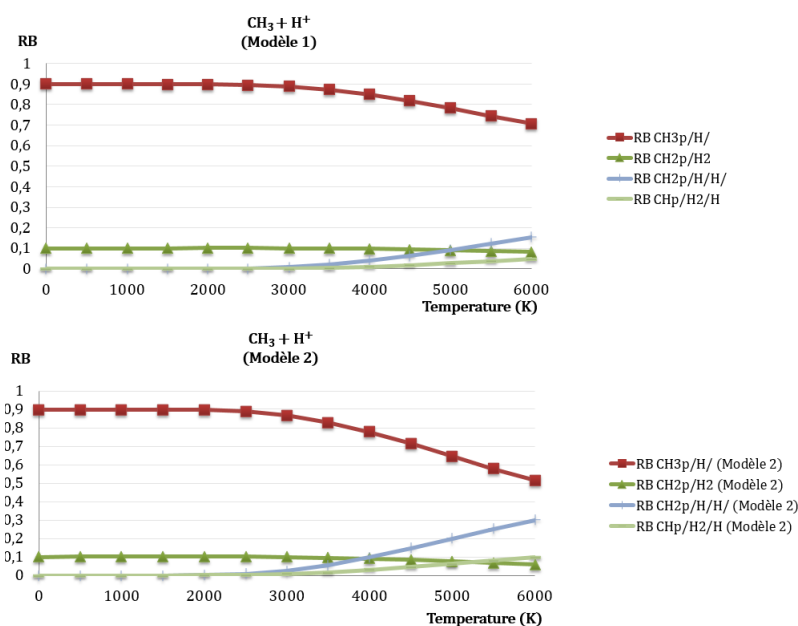


FIGURE 5.2.8 – Évolution des RBs des produits de la réaction $CH_3 + H^+$ en fonction de la température pour les deux modèles.

modèle 2 implique que la voie $CH_2^+ + H + H$ à 1,31 eV au-dessus est atteinte plus rapidement. Le RB de cette voie augmente donc plus rapidement tandis que la voie $CH_3^+ + H$ diminue aussi plus rapidement. À 6000 K, les RBs pour la voie sont de 0,7 avec le modèle 1 $CH_3^+ + H$ au lieu de 0,5 avec le modèle 2. À ces températures, le modèle est moins fiable et le rapport de branchement réel se trouve entre ces deux RBs obtenus comme expliqué au début de la section 5.2.

Réaction avec H_2^+

Pour la réaction $C + H_2^+$, la figure 5.2.9 montre le résultat des calculs pour les deux modèles.

On remarque que les RBs de branchement varient avec la température rapidement surtout avec le modèle 2. En effet, si l'on regarde la BDC de la molécule CH_2^+ (figure 4.5.4 au niveau de l'énergie du complexe intermédiaire de cette réaction de 8,30 eV), on observe que les BDCs de plusieurs voies varient beaucoup avec l'énergie.

Les deux modèles donnent des résultats différents. En effet, la molécule H_2^+ est une molécule diatomique à un seul degré de liberté. Dans ce cas la contribution de l'énergie de vibration est faible. La contribution de la partie cinétique a donc un impact conséquent, ce qui se voit en comparant les deux courbes ; notamment avec la voie $C^+ + H + H$ qui a une énergie d'apparition à 0,18 eV qui est atteinte

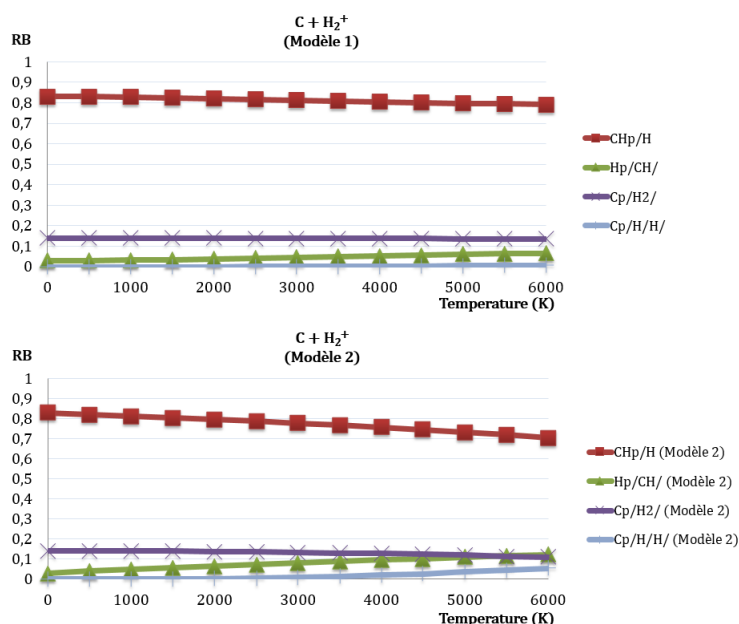


FIGURE 5.2.9 – Évolution des RBs des produits de la réaction $C + H_2^+$ en fonction de la température pour les deux modèles

à 3500 K dans le modèle 2 mais pas dans le modèle 1.

Pour la réaction $CH + H_2^+$, la figure 5.2.10 montre le résultat des calculs pour les deux modèles.

Pour cette réaction, les RBs varient avec la température. Cette évolution est liée à l'ouverture de la voie $CH^+ + H + H$ qui augmente précisément au niveau de l'énergie du complexe intermédiaire de cette réaction de 10,1 eV comme on l'observe sur les BDCs de la figure 4.5.5. Cette voie augmente rapidement à ces énergies d'où cet effet.

Cet effet est amplifié dans le modèle 2 puisque l'on prend en compte la partie cinétique ce qui mène à l'inversion entre les voies $H^+ + CH + H$ et $CH^+ + H + H$. Encore une fois, les vrais RBs aux températures élevées se trouvent à l'intermédiaire des RBs de ces deux modèles.

Pour la réaction $CH_2 + H_2^+$, la figure 5.2.11 montre le résultat des calculs pour les deux modèles.

Les RBs sont très sensibles à la température. En effet, d'une part, les molécules ont plus de degrés de liberté donc la contribution de la vibration est plus forte. D'autre part, l'énergie du complexe intermédiaire commence à 7,38 eV dans une zone où les BDCs varient fortement avec l'énergie comme on peut le voir dans la figure 4.5.6. Cet effet est amplifié dans le modèle 2 puisque l'on prend en compte la partie cinétique d'où les différences conséquentes que l'on observe ; notamment

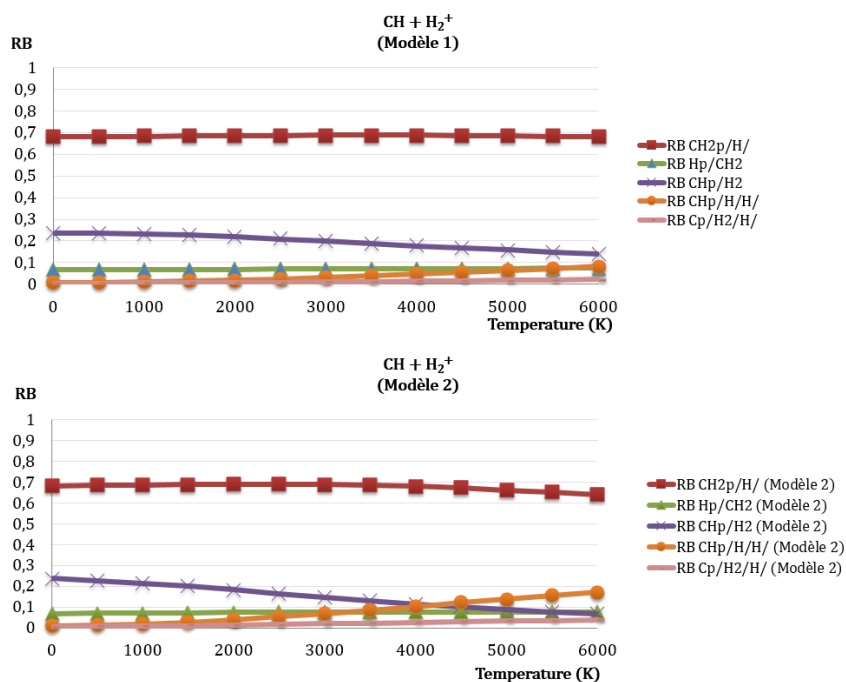


FIGURE 5.2.10 – Évolution des RBs des produits de la réaction $CH + H_2^+$ en fonction de la température pour les deux modèles

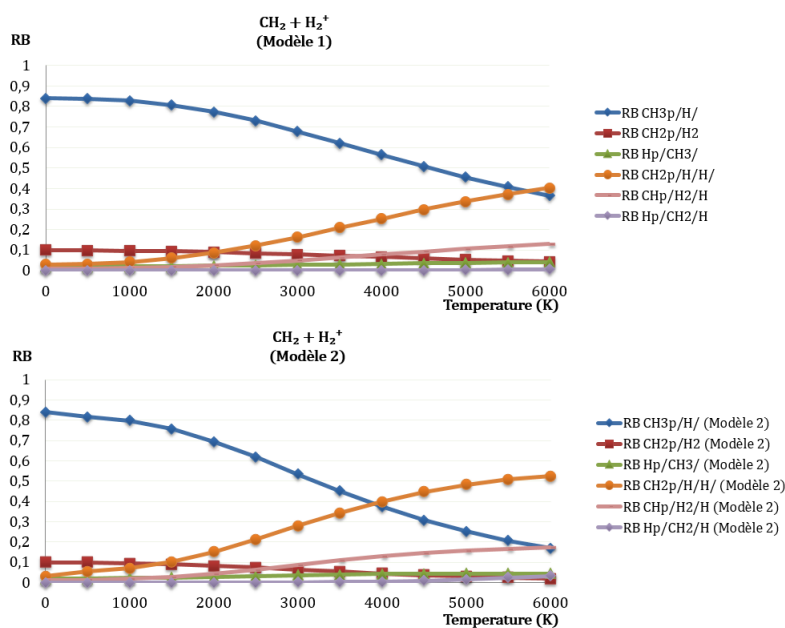


FIGURE 5.2.11 – Évolution des RBs des produits de la réaction $CH_2 + H_2^+$ en fonction de la température pour les deux modèles

la chute de la voie $CH_3^+ + H$ au profit de la voie fragmentée $CH_2^+ + H + H$.

Réaction avec H_3^+

Pour la réaction $C + H_3^+$, les RBs sont indépendants de la température jusqu'à 6000 K et sont les mêmes que ceux reportés à très faible température dans le tableau 5.2 pour les deux modèles. La voie $CH_2 + H^+$ est accessible pour ces réactions si l'énergie fournie est de 1,37 eV. Or, si l'on regarde la distribution de vibration à 6000 K de la molécule H_3^+ (figure A.3 en annexe), on observe que ses composantes à haute énergie sont très faibles : l'énergie apportée par la vibration de cette molécule est très faible. En outre, si l'on regarde la BDC de la voie $CH_2 + H^+$ elle est en dessous de 10 %, donc dans tous les cas sa contribution sera faible. Ce qui explique ce résultat.

En revanche, pour la voie $CH + H_3^+$, on observe sur la figure 5.2.12 qu'à partir de 3500 K les RBs dépendent de la température. C'est l'ouverture de la voie $H^+ + CH_2 + H$ qui en est la cause. Le modèle 2 amplifie cet effet.

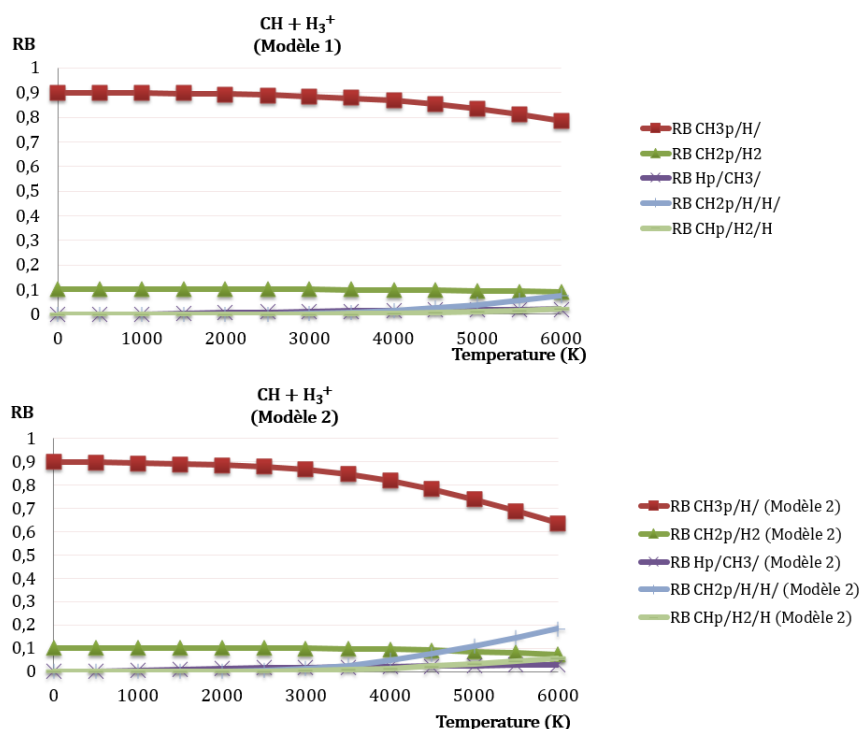


FIGURE 5.2.12 – Évolution des RBs des produits de la réaction $CH + H_3^+$ en fonction de la température pour les deux modèles

Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, nous avons mesuré les rapports de branchement (RB) de fragmentation lors de la collision à haute vitesse (3 MeV/Carbone) entre un cation CH_y^+ et un atome d'Hélium. Les cations ont été accélérés par l'accélérateur ANDROMEDE et la collision ainsi que la détection ont été réalisées grâce au dispositif expérimental AGAT. La collision a été réalisée en cinématique inverse ce qui a permis la détection 100% efficace de tous les fragments émis, y compris les fragments neutres. Nous avons pu alors déterminer les RBs de fragmentation, les sections efficaces de collisions ainsi que les distributions en énergie cinétique des fragments neutres.

À l'aide de ces RBs et des distributions en énergie cinétique des fragments neutres nous avons pu construire les « breakdown curves » (BDC) semi-empiriques des CH_y^{q+} ($y=2-4$; $q=0-1$). Ces BDCs sont spécifiques à la molécule et constituent une sorte de carte d'identité de celle-ci. L'utilité de ces BDCs est d'être capable de prédire les RBs de dissociation de la molécule peu importe le processus physique ou chimique tant que l'énergie déposée associée à ce processus est connue.

Ces BDCs ont par la suite été utilisées pour prédire les RBs suivant l'excitation électronique des $CH_y^{(+)}$ par collision électronique ou par photodissociation. Toutes les comparaisons réalisées avec d'autres mesures de RBs que ce soit avec les électrons ou les photons ont été trouvées en bon accord, à l'intérieur de la précision et des limites du modèle. Cette partie a fait l'objet d'un article déjà soumis (en annexe). Ces mêmes BDCs ont aussi été utilisées pour prédire les RBs des réactions chimiques pour des températures proches de 0 K. Un modèle a par la suite été développé pour rendre compte de l'évolution de ces RBs avec la température.

Ces RBs ont un intérêt majeur dans la compréhension de la chimie du milieu interstellaire puisque les hydrocarbures sont en abondance dans ce milieu. La connaissance des RBs de réactions chimiques permet l'amélioration des modèles d'astrochimie et la compréhension de la prédominance de certaines espèces. Par ailleurs, d'un point de vue pratique, ces RBs seront implémentés dans la base de données astrochimiques KIDA (Kinetic Database for Astrochemistry). Dans un prochain article, les effets de ces nouveaux RBs sur des situations astronomiques détaillées seront explorés. Outre l'aspect astrochimique, les hydrocarbures étudiés

ont un intérêt en science de l'atmosphère des planètes mais aussi en science des plasmas, en physique moléculaire et bien sûr pour les énergies de combustion en sciences chimiques industrielles. Les perspectives de ce travail sont d'appliquer les BDCs dans ces domaines et d'évaluer leur efficacité.

Annexes

Breakdown curves of $\text{CH}_2^{(+)}$, $\text{CH}_3^{(+)}$, and $\text{CH}_4^{(+)}$ molecules

I. Construction and application to electron collisions and UV photodissociation

T. IdBarkach¹, M. Chabot¹, K. Béroff², S. Della Negra¹, J. Lesrel¹, F. Geslin¹, A. Le Padellec³,
 T. Mahajan², and S. Díaz-Tendero⁴

¹ Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO), CNRS, Université Paris Sud, Université Paris-Saclay, 91406 Orsay, France
 e-mail: chabot@ipno.in2p3.fr

² Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Université Paris Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

³ Université de Toulouse, UPS-OMP, IRAP, 31028 Toulouse cedex 4, France

⁴ Departamento de Química, Módulo 13, Condensed Matter Physic Center (IFIMAC), Institute for advanced Research in Chemical Sciences (IAdChem), Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received 24 April 2019 / Accepted 9 June 2019

ABSTRACT

Aims. The aim of this work is to furnish branching ratios (BRs) to the kinetic databases used in astrochemistry such as the KINetic Database for Astrochemistry (KIDA). This concerns $\text{CH}_y^{(+)}$ species ($y = 2-4$) excited by cosmic rays, electrons and photons, or the intermediate excited complexes $\text{CH}_y^{(+)}$ resulting from a chemical reaction.

Methods. The full set of fragmentation branching ratios following CH_y^+ ($y = 2, 4$) of constant velocity (250 keV uma^{-1}) colliding with He atoms has been measured with the multidetector AGAT. Kinetic energy distributions of neutral fragments produced in each dissociation channel have been also measured. With these experimental inputs, and theoretical dissociation energies, semiempirical breakdown curves (BDCs) have been constructed.

Results. Prediction of BRs with the present BDCs is found to agree with available BR measurements for electronic dissociative recombination, collision with fast electron and photodissociation. Dependence of BRs with the various UV fields relevant to interstellar medium and planetary atmospheres is predicted.

Key words. astrochemistry – ISM: molecules – molecular processes

1. Introduction

The classical scenario of the main hydrocarbon gas phase synthesis in astrochemistry starts with the reaction of C^+ ions with a hydrogen atom or molecule (Black & Dalgarno 1973). Then the formed $\text{CH}_y^{(+)}$ species can react with another C atom or ion to give a heavier hydrocarbon species. Since $\text{CH}_y^{(+)}$ molecules are the precursors of all the other hydrocarbons, reliable simulations in this field need a precise determination of total reaction rates and branching ratios (BRs; Wakelam et al. 2010).

Many studies have been performed in this context of astrochemistry on $\text{CH}_y^{(+)}$ (e.g., van Dishoeck et al. 1980, 1996, 2006; Bettens & Collins 1998; Blint et al. 1976; Federer et al. 1984; Heays et al. 2017; Kim et al. 1975; Larson et al. 1998; Plasil et al. 2011; Puglisi et al. 2018; Rimmer & Helling 2016; Talbi & Saxon 1992; Thomas et al. 2013; Vejby-Christensen et al. 1997; Zanchet et al. 2016). It is also of interest in planetary atmospheric sciences where $\text{CH}_y^{(+)}$ is often an important ingredient (e.g., Gans et al. 2013; Liu & Shemansky 2006; Pei & Farrar 2013; Salehzadeh & Kirchner 2017; Sheehan & St.-Maurice 2004; Tarnovsky et al. 1996; Au et al. 1993; Lecointre et al. 2008), in plasma sciences (e.g., Lecointre et al. 2008, 2009; Deutsch et al. 2000; Irikura 2017; Janev & Reiter 2002; Reiter & Janev 2010), in molecular physics (e.g., Frey & Davidson 1988; Kari & Csizmadia 1967; Jensen et al. 2002; Ren et al. 2015; Samson et al. 1989; Lodriguito et al. 2009; Theodorakopoulos &

Petsalakis 1991; van der Wiel et al. 1976), and of course in combustion energy and chemical manufacturing sciences (Baulch et al. 2005). Despite all these efforts, currently BRs are still not accurately documented for all these species.

The aim of this work is to obtain all the predictable BRs, whatever the chemical or physical process at play, through the construction of what are known as breakdown curves (BDCs) (Vékey 1996). BDCs are energy-dependent branching ratios. This is a microcanonical concept that stipulates that in a finite and isolated system the way to dissipate a given internal energy, on average, only depends on its value. With this concept the way the species is excited is neglected and only the resulting internal energy distribution (IED) is relevant. This BDC concept can be applied to $\text{CH}_y^{(+)}$ molecules excited by electrons, photons, or heavy swift projectiles or applied to intermediate complexes (adducts) formed during a chemical reaction (e.g., $\text{H}_n^{(+)} + \text{CH}_y \rightarrow [\text{CH}_{y+n}^{(+)}]^* \rightarrow \text{CH}_{y+n-1}^{(+)} + \text{H}$).

In this paper we first present the experiment performed to retrieve a complete set of BRs for the CH_y^{q+} ($y = 2-4$, $q = 0-5$) species excited during a high velocity collision (HVC) between a CH_y^+ species and a single He atom. We also present the method used to get from each fragmentation channel the kinetic energy distribution (KED) of the neutral fragments. In the second part of the paper, starting with the BRs and KEDs for $\text{CH}_y^{(+)}$ species, we present the general method used to retrieve semiempirical BDC, and for each species we conduct a short discussion. In the

third and last part, we compare BR obtained with the semiempirical BDC with BR reported in databases in case of electronic excitation by collisions with electrons. We then predict the BR of photodissociation under different UV fields relevant for the interstellar medium (ISM) or planetary atmospheres.

In a forthcoming paper, the same semiempirical BDCs will be used to predict BRs in two-body chemical reactions leading to a $\text{CH}_y^{(+)}$ intermediate complex ($y = 2-4$).

2. Experiment

Experiments were performed from April 2017 to January 2018 at the IPN Orsay ANDROMEDE facility with beams of CH_y^+ ($y = 2, 4$) of constant velocity ($250 \text{ keV } \text{amu}^{-1}$) colliding with He atoms.

2.1. Setup

The cationic CH_y^+ beams were produced with an electron cyclotron resonance (ECR) source from the PANTENIC company (microgam series). The arrangement of the permanent magnets of this source makes a shallow magnetic well and, using low radio frequency power, multifragmentation is scarce. Injecting CH_4 , all CH_y^+ species were produced with almost the same nanoampere intensities. This source was placed at the high voltage terminal of a recent electrostatic 4 MV accelerator from the National Electrostatics Corp. (NEC) company named ANDROMEDE. Before acceleration, a Wien filter with moderate resolving power was used to deflect all ions except those of interest, which were injected in the acceleration stages. Downstream of the accelerator, the beam was passing through an electrostatic quadrupole and analyzed at 90° with a magnetic sector. The emittance of the beam was then strongly reduced using two pairs of slits separated by 6 m. The beam size at the entrance of the fragmentation spectrometer AGAT, described later, was on the order of $100 \mu\text{m}$ for a divergence of approximately 0.02 mrad . Final intensities were on the order of a few thousand incident molecules per second. Before the first slit an electrostatic deflector made of two 15 cm plates separated by 2 mm was used as a fast chopper ($0-1 \text{ kV}$), with switching time on the order of few tens of nanoseconds. The aim was to stop the beam during the time of the event recording. The beam diagnostics were done before the slits by two wire beam positioning monitors (BPMs) and faraday cups, and after the slits with a silicon detector. The purity of the beams (i.e., the presence of daughter fragments after the magnetic analysis measured with the silicon detector), was better than 99% for all species.

The experimental setup AGAT was detailed in previous publications (e.g., Béroff et al. 2011). It consists of three vacuum chambers. The first contains the effusive He gaseous jet target (Wohrer et al. 2000). The beam and jet crossing point is at the focal point of a time of flight (TOF) MacLaren system ended by two Micro Channel Plate (MCP) detectors. The TOF enables the detection of the target ions produced during the collision with an efficiency of 55%. In order to reach sufficient energy (5 keV) without disturbing the trajectory of the projectile parent and fragments ions, the top part of the TOF was included within an electrostatic sphere at the high voltage point. The sphere was pierced with holes to let the beam pass. The extraction of the recoils was done by a low electric field (100 V cm^{-1}) and the main part of its energy was from the acceleration between the sphere and the low voltage point of the TOF system. Simulations showed that the electric fields viewed by the beam and the fragments were mainly parallel to the trajectory and in opposite

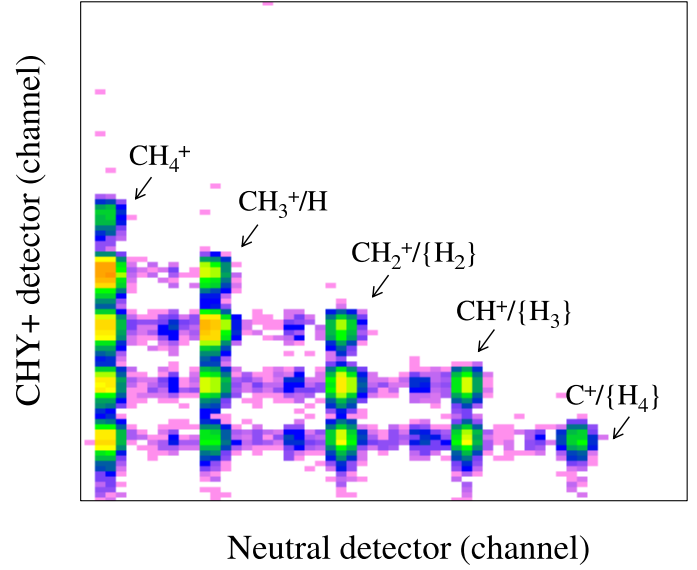


Fig. 1. Bi-dimensional representation of the coincident events between the CH_y^+ detector and the neutral detector.

direction at the entrance and exit of the sphere then inducing a negligible deflection effect. The second chamber contains an electrostatic deflector made of two parallel plates of 15 cm long separated by 4 cm. It deflected parent and fragments species with respect to their charge Q to mass M ratio (Q/M), up to an angle of 20° . The entrance of the deflector was at a distance of 50 cm from the collision point, corresponding at the present beam velocity ($250 \text{ keV } \text{amu}^{-1}$) to 60 ns. The last chamber contained six planar silicon detectors covering all the Q/M trajectories for the charged fragments: H^+ , H_2^+ , H_3^+ , C^{+++} , C^{++} , CH_y^+ . The charge signal delivered by the preamplifiers attached to each detector (ORTEC 142B) were sent to an eight-channel digitizer. Because this charge is proportional to the kinetic energy of the detected particles, it gives the mass of the impinging fragment(s). To avoid detection of the incident beam by the CH_y^+ detector a thin (0.5 mm diameter) rod was placed in front of it. The detection of neutral species was done either by a planar silicon detector or by a dedicated CCD camera from Hamamatsu company (Chabot et al. 2011). In this last case the planar neutral detector was placed on the very near side of the CCD to detect any fragments that might escape from the CCD. The camera CCD electronics must be triggered with an external signal and it was done using either signals from the charged fragment planar detectors or using the MCP signal from the recoil He^+ ions. The CCD was read sequentially, so if during the time of reading ($\approx 180 \text{ ms}$) a particle from another event was impinging the CCD, an impact would appear that would pollute the image. The fast chopper was used to avoid such a pile up and to save the statistics.

2.2. Data reduction

Figure 1 gives an example of the 2D histogram of the planar neutral detector versus the CH_y^+ detector charge signal for the CH_4^+ incident beam. Each spot corresponds to a given channel of fragmentation. The top diagonal spots correspond to complete events (i.e., having the same mass as CH_4), while in the others the missing H^+ fragment(s) is (are) within the H^+ , H_2^+ , or H_3^+ detectors. In the case of channels with more than one atomic neutral fragments (C or H), the state of fragmentation of neutrals cannot be determined from the charge signal. These channels are

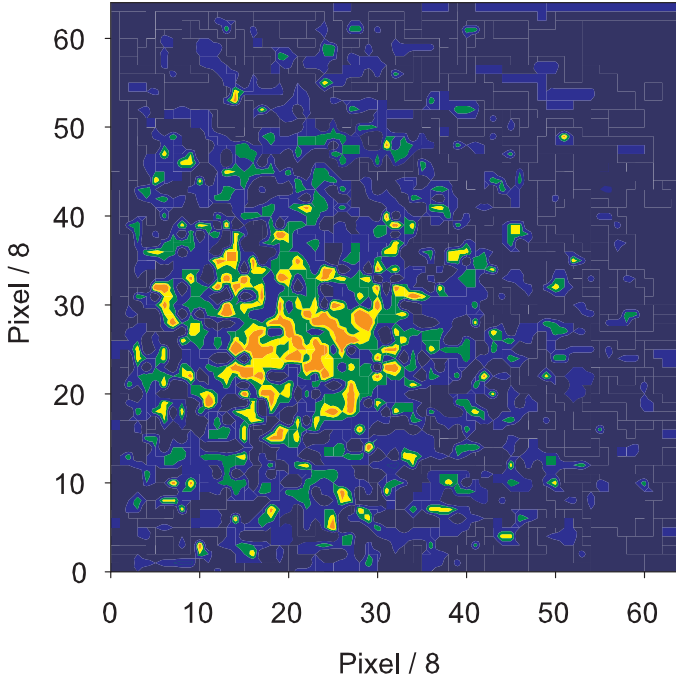


Fig. 2. Reconstructed image of the H distribution in the channel $\text{C}^+/\text{H}/\text{H}$ with the CCD camera.

marked with brackets in the example in Fig. 1. It is why, in addition to the detection of neutral fragments with the planar silicon detector, a CCD camera is necessary. This camera associates the mass and the position information of the fragments, allowing the determination of the neutral pattern of fragmentation within an individual event. The CCD camera does not cover all the possible trajectories of the H atoms, so efficiency corrections have to be performed.

Figure 2 shows an example of the distribution of the positions of the H fragments obtained with an ensemble of events in the channel $\text{C}^+/\text{H}/\text{H}$. The dispersion of the impacts reflects the kinetic energy (KE) distribution of the H fragments produced in the considered channel of dissociation. It is of cylindrical revolution. Under isotropic hypothesis of the collision, the relation between the KE and the radial distribution writes:

$$f(E, r) = \begin{cases} \frac{r}{\sqrt{1-r/r_{90}(E)}} & \text{if } r < r_{90}(E) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (1)$$

with E the kinetic energy and r the radial distance to the center; therefore, $r_{90}(E)$ is the maximum radius reached for angles of emission perpendicular to the center of mass trajectory:

$$r_{90}(E) = L \times \frac{\sqrt{2E/M}}{V_{\text{CM}}}, \quad (2)$$

where M is the mass of the fragment, L the distance between the collision point and the detection plan (here 1875 mm), and V_{CM} the center of mass velocity, i.e., the beam velocity (250 keV uma^{-1}).

From the Cartesian distribution of the impact in the plane of detection, radial distributions are constructed around the beam center. Figure 3 displays the same events as Fig. 2, but in polar coordinates. Due to the kinematics, the geometrical efficiency of the camera is always one for heavy fragments, but not for H fragments. Correction of the geometrical efficiency is nevertheless easy to perform in polar coordinates. The range of covered

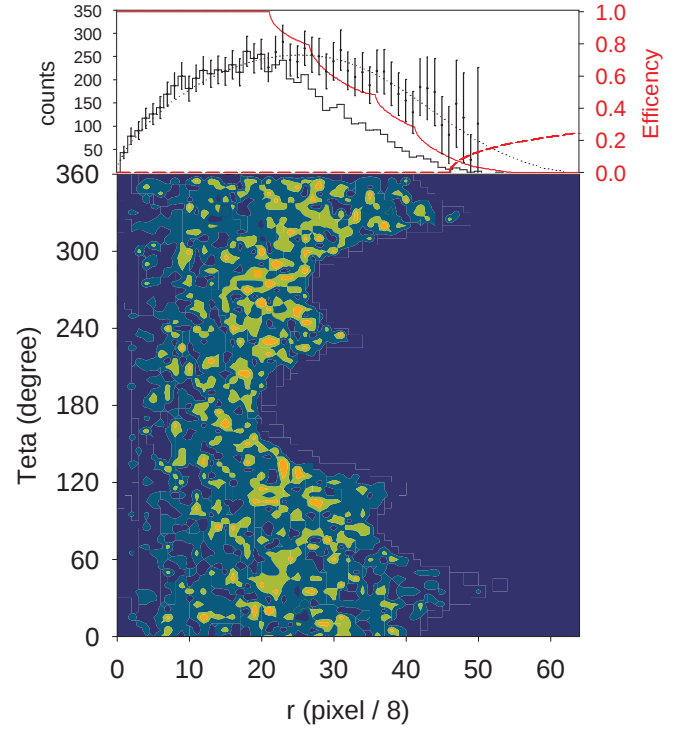


Fig. 3. Reconstructed image of the H distribution in the channel $\text{C}^+/\text{H}/\text{H}$ with the CCD camera in polar coordinates (r, θ). *Upper panel:* projection on the r -axis of the image (solid black line). Also shown are the geometrical efficiency of the CCD (solid red line) and the efficiency of the planar detector (dashed red line; see text). The back points with error bars show the H position distribution after efficiency correction. The dotted line is the result of the adjustment (see text).

KE values for H fragments has been increased by off-axing the beam and the CCD. For multiply-charged species CH_y^{q+} ($q=2,5$) not presented here, the KE values are observed to be very high, and the maximum radius covered by the CCD is not large enough. To detect these events, a planar detector covering a radius up to 3 times the maximum radius covered by the CCD ($r=9.7 \text{ mm}$) is placed in front of the CCD. Its drop shadow is 0.5 mm within the active CCD array. Its geometrical efficiency is given in Fig. 3. Then, if needed, interpolation to high radius of the distribution from the CCD may be constrained. In the end, the efficiency corrections obtained in this way are checked twice. The measurements with the neutral planar detector in place of the CCD are 100% geometrically efficient. So, a re-summation of the corrected BR should provide these independent results. The part of the events escaping the neutral detection results in events with incomplete masses. The BRs of those events within a given incomplete mass are constructed. They also compare favorably to those obtained with the corrected BRs and the geometrical efficiencies. Tables A.1–A.6 give the BRs after the corrections. These corrections vary from null to 20–30% in the worse cases. The reported BR errors include errors on this correction, mainly of statistical origin.

The radial distributions used for geometrical corrections are also used to measure the KE distribution of the neutral fragments. The relation between the KE distribution $\text{KED}(E)$ and the radial distribution $G(r)$ is

$$G(r) = \text{KED}(E) \otimes f(E, r) \otimes A(r) \quad (3)$$

with $A(r)$ the distribution of the incident beam spot, here extending on few pixels ($1 \text{ pixel} = 24 \mu\text{m}$).

Inversion of this convolution is done by minimizing the difference between experimental radial distribution and calculated ones using parametrized KEDs. In most cases, a single asymmetric Gaussian shape is enough to reproduce observations (see Fig. 3).

The experimental mean KE for the lightest neutral fragment contained in each of the channels is presented in Tables A.1–A.6. For two-fragment channels, it is straightforward to obtain the total kinetic energy release (KER) from energy and momentum conservation laws. For other channels, a mean KER was obtained by summing the mean KEs of all the neutral fragments in the channel. These mean KERs are also presented in Tables A.1–A.6.

Absolute cross sections were measured in the experiments following method of Wohrer et al. (2000). They were found to be consistent, for incident C^+ , CH^+ and CH_2^+ , with previous measurements performed nearby in another accelerator facility with slightly different velocities (A. Jallat Ph.D., unpublished). Within the error bars (20–30%), no evolution with the number of hydrogen atoms contained in the molecule was observed either for capture process or for excitation and ionization processes.

3. Semiempirical BDC construction for $CH_y^{(+)}$

3.1. Principles

The construction method has already been detailed in Chabot et al. (2013) where it is applied to the cases of $C_n^{(+)}$ ($n=2,10$), $C_nH^{(+)}$ ($n=2,4$), and $C_3H_2^{(+)}$ molecules and in IdBarkach et al. (2018) for the $C_nN^{(+)}$ ($n=2,3$) molecules.

In a microcanonical formulation the branching ratio (BR_j) of a decaying channel j , here fragmentation, may be written as

$$BR_j = \int_0^{+\infty} BDC_j(E) \times f(E) dE, \quad (4)$$

where $BDC_j(E)$ is the breakdown curve for the channel j verifying at each energy

$$\sum_j BDC_j(E) = 1, \quad (5)$$

and $f(E)$ is the internal energy distribution (IED) of the considered system (molecule or intermediate complex).

The $BDC_j(E)$ to be determined are parametrized as

$$BDC_j(E) = \frac{a_j \times G_j(E)}{\sum_j a_j \times G_j(E)}, \quad (6)$$

where $G_j(E)$ is a generic function associated with each channel and a_j is a scaling factor to be adjusted to retrieve experimental BRs from Eq. (4). The $G_j(E)$ functions, ranging between 0 and 1, are defined on five energy domains using four energy parameters. Figure 4 presents an example of this function. It starts at the dissociation energy necessary to produce the considered channel (E_{app}). At a certain energy (E_{sat}) it reaches a plateau. For energies higher than the lowest dissociation energy of the fragments contained in the channel the function starts to decrease (E_{desap}). Beyond a certain energy (E_{end}) the function is null.

The values of E_{app} and E_{desap} were obtained from dissociation calculations of Sanchez et al. (2016). Channels containing H_2^+ and H_3^+ fragments, missing in Sanchez et al. (2016), were calculated with the same level of theory, i.e., geometry optimization at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level of theory and

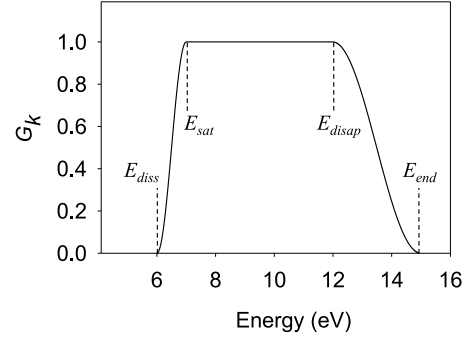


Fig. 4. Example of the G_j function.

single-point energy over the previously obtained geometry at the CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) level. The final values of the energies were corrected with the zero point energy (ZPE), also computed at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level. All these calculations were performed with the Gaussian09 code (Revision E.01). Dissociation energies calculated in this way are listed in Tables A.1–A.6.

For neutral species energetic barriers were not found (i.e., these channels appear as barrier-less fragmentation pathways). For some specific fragmentation channels of the cation species, small barriers were found and are given in Tables A.4–A.6. They were located by performing a relaxed scan in the potential energy surface, where the distance between the atoms forming the bond to be broken is scanned while the rest of the coordinates are optimized. These barriers have been added to the dissociation energies introduced in the parametrized G_j functions.

The energy of saturation and the energy of disappearing relate to the dissipation of energy by a method different from fragment production, namely fragment translational and rotational motions, and internal vibrational and electronic excitations of the fragments. The appearing extension, ($E_{sat} - E_{app}$) and the disappearing extension ($E_{end} - E_{desap}$) are complementary quantities since disappearing is connected to appearance of a daughter fragment. Canonical values, obtained from theoretical works and found to be valid in previous studies (Chabot et al. 2013; IdBarkach et al. 2018) were used as start values. For the appearing extension ($E_{sat} - E_{app}$) it is 0.1 eV for the first two-body channel, 1 eV for the following two-body channels, and thereafter 3, 5, and 7 eV, respectively, for the 3-, 4-, and 5-body channels. For the disappearing extension ($E_{end} - E_{desap}$) it is 3, 5, and 7 eV, respectively, for the 2-, 3-, and 4-fragment channels. The canonical values were refined using the KE measurements and, in the case of neutral species, BR measurements of electronic dissociative recombination (DR–BR), as is explained below.

The internal energy distribution (IED) $f(E)$ in Eq. (4) depends on the process used. In the present experiments, it is a capture process for the neutral species and electronic excitation for the cationic species. The multiplicity distribution (i.e., distribution in number of fragments) provides an image of the IED. There is a strong relation between the internal energy and the number of produced fragments through formation enthalpies. Practically, using a set of a_j scaling factors equal to the experimental BRs within a given number of fragments, multiplicity BDCs (BDC_{Nf}) were obtained using Eq. (6) and summing the BDC_j values of all channels j having the same number of fragments (Nf). These multiplicity BDCs were found to be not very different from the final BDC obtained using adjusted a_j values. On the other hand, experimental BRs within a given number of

fragments were summed to get experimental multiplicity distributions. Then, using the same type of relation as in Eq. (4) (but for N_f instead of j), the $f(E)$ functions parametrized with 2 or 3 parameters were determined by minimization. Since excited states of neutral and cationic species have to exist for the process of electron capture or electron excitation to occur, we started the distribution on the low energy side at the energy of the lowest energy excited state. For electron excitation, only states having the same spin as the ground state were considered.

In a given fragmentation channel j , the remaining energy distribution (RED) to dissipate after enthalpy consumption is defined as

$$\text{RED}_j(E) = f(E + E_{\text{diss}}) \times \text{BDC}_j(E + E_{\text{diss}}). \quad (7)$$

From a statistical point of view, the RED has to be shared between KER and vibration, rotation, isomerization, and electronic states of all the fragments. The distribution on these different modes of de-excitation depends a priori very strongly on the involved chemical species and so a direct relation between the KER distribution and IED could not be drawn without help of detailed molecular calculations. In this landscape, nevertheless, the mean KERs give useful semiquantitative tools to check the RED of the model. For the CH_4 molecule, Lodriguito et al. (2009) computed the global partition between the translation (KER) and the vibration and rotation for the first excited states. On average, the ratio of KER to RED is 0.4. For smaller systems, this ratio should be higher, the number of vibrational degrees of freedom decreasing rapidly with the size. On this qualitative basis, the mean KERs can be compared to the mean values of RED from the model. If needed (i.e., in the case of manifest deviation from expected ratios), we can modify the extension of the G_j function as is illustrated below.

In previous studies dealing with neutral C_n and C_nH , it was found that semiempirical BDCs were able to predict experimental BR for the electronic dissociative recombination (DR) of C_n^+ and C_nH^+ within the model uncertainties (Chabot et al. 2013). A large part of these uncertainties comes from the imprecision concerning the extension of the G_j functions (i.e., the $E_{\text{sat}} - E_{\text{app}}$ and $E_{\text{end}} - E_{\text{desap}}$ values). In order to reduce the uncertainties on the BDCs, the DR experimental BRs were introduced at the associated energy deposit (taken equal to the adiabatic ionization potential A-IP) in order to constrain the BDCs at this particular position. Practically, canonical values of $E_{\text{sat}} - E_{\text{app}}$ and $E_{\text{end}} - E_{\text{desap}}$ in G_j functions were adjusted when necessary to put the BDCs on the DR measurements. The correction always involved an extension of the G_j function, certainly because canonical values, extracted from theoretical works on C_n clusters (Martinet et al. 2004), pertain to C–C bonds, while here we are dealing with C–H bonds.

3.2. CH_2

The fundamental state of CH_2 is X^3B_1 (Lau & Ng 2005). Above the dissociation limit (3.25 eV), the first state is a 1^3A_1 state at 6.28 eV (van Dishoeck et al. 1996). We note that there is no state in the range (3.25–4.24) when only C/H_2 is energetically opened (Zanchet et al. 2016). Following these considerations on the accessible excited states, the IED was started at 6.0 eV. It consists of a lognormal function peaked on the lowest excited state because the behavior of the capture process, in the high velocity limit, is to populate low excited states. Above 20 eV the IED was set to zero because highly excited nonionizing states would be rare, and if some exist they are populated with very low cross sections.

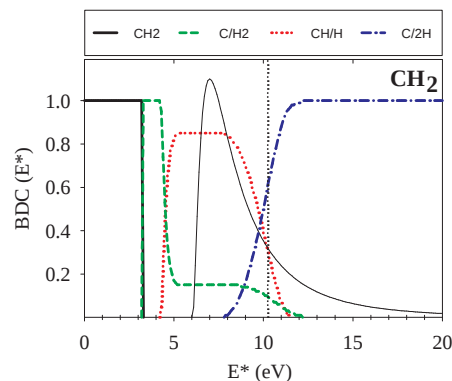


Fig. 5. Breakdown curve for the CH_2 molecule. The colored dashed lines refer to the different fragmentation channels listed in the box at the top. The full black line is the internal energy distribution used for BDC construction. The internal energy corresponding to DR process (adiabatic ionization potential) is shown by a vertical dashed line.

Due to the small number of fragmentation channels there is obviously not a unique IED making the minimization possible. The IED was chosen in such a way that, in the final result of the minimization, the dispersion of the a_j values was as low as possible, leading to a smooth behavior of the BDCs.

The calculated BR for the DR (A-IP = 10.3 eV, Sanchez et al. 2016) are, using the canonical values of the G_j extension, $0.05(\pm 0.05)$, $0.15(\pm 0.15)$, and $0.80(\pm 0.15)$ for respectively the C/H_2 , CH/H , and $\text{C}/\text{H}/\text{H}$ channels. The errors come mainly from the uncertainty on the appearing and disappearing extensions set to 25% in the Monte Carlo error generation (Chabot et al. 2013). Within the errors it compares favorably to the Larson et al. (1998) experiment at 0 eV: $0.12(\pm 0.03)$, $0.25(\pm 0.05)$, and $0.63(\pm 0.05)$. Increasing the extension of G_j on the high energy side, from 3 to 5 eV for the channels C/H_2 and from 3 to 4 eV for the channel CH/H , leads to an almost exact reproduction of the experimental DR-BR.

Figure 5 gives the BDC corresponding to this G_j parametrization together with the IED used in the minimization procedure. The mean RED (energy to be dissipated after the fragmentation) (see Eq. (7)) are 4.5, 3.6, and 3.1 eV for the C/H_2 , CH/H , and $\text{C}/\text{H}/\text{H}$ channels. For the two-fragment channels, the ratio between mean KER and mean RED is higher than 50%. Since the system is extremely small, it is normal that the main way to dissipate the energy is the KER. Nevertheless the model predicts more RED and following KER for the channel C/H_2 than for the channel CH/H because of the low energy of apparition. It is not the case comparing the mean experimental KER of the C/H_2 and CH/H channels. It shows the limitation of using the present G_j almost square form to reproduce real BDCs, but more certainly the limit of constructing IED with a continuous smooth function instead of a structured one. The mean RED for the channel $\text{C}/\text{H}/\text{H}$, is close to the KER.

3.3. CH_3

The fundamental state of CH_3 is X^2A_2'' (Zanchet et al. 2016). The first theoretically calculated excited states, in the geometry of the CH_3 fundamental, are (Zanchet et al. 2016) $3s^2A_1'$, $3p_{x,y}^2E'$, and $3p_z^2A_2''$, corresponding to excitation energies of 5.91, 7.0, and 7.66 eV. They are well above the first dissociation limit (CH/H_2 : 4.48 eV). Following, the IED was started at 5.5 eV and BR for intact CH_3 was excluded from the minimization. The log normal shape was used for the IED.

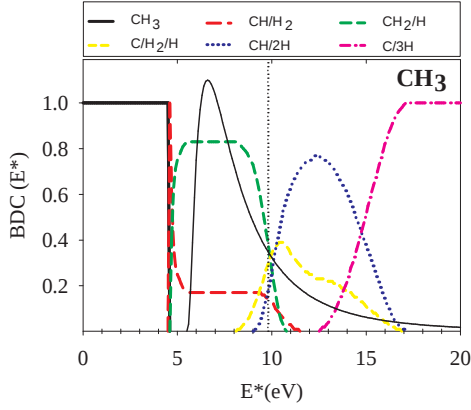


Fig. 6. Same as Fig. 5, but for the CH₃ molecule.

With canonical parametrization of the G_j , the model predicts BR for DR (A-IP=9.74 eV, Sanchez et al. 2016) to be $0.36(\pm 0.09)$, $0.07(\pm 0.06)$, $0.29(\pm 0.10)$, and $0.28(\pm 0.10)$ for respectively CH₂/H, CH/H₂, CH/H/H, and C/H₂/H. These values are in agreement with measurements of Vejby-Christensen et al. (1997): $0.40(\pm 0.15)$, $0.14(\pm 0.10)$, $0.16(\pm 0.15)$, and $0.30(\pm 0.08)$. Increasing the G_j disappearing extension of the channels CH/H₂ from 3 to 4 eV and the G_j appearing extension of the channel CH/H/H from 3 to 4 eV would lead to perfect agreement with experimental BR-DR. Since the reported errors for BR-DR are quite large, we kept the canonical G_j parametrization. In Fig. 6 are presented the BDC corresponding to the canonical G_j parametrization together with the IED used in the minimization procedure.

The mean energies of RED of the channels CH₂/H and CH/H₂ are both equal to 2.9 eV. For the same channels the KER are respectively 1.5 and 1.3 eV. It is around half of the remaining energy going into KER. The mean RED of the channel C/H/H is 4.3 eV, in agreement with the KER within the error bar.

3.4. CH₄

The fundamental state of CH₄ is a X^1A_1 state (Kato et al. 2002). The calculated first excited states, in the geometry of the CH₄ fundamental, are 1^3T_2 , 1^1T_2 , and 1^3A_1 , corresponding to excitation energies of 9.3, 9.6, and 10.3 eV as calculated within time dependent density functional theory (TDDFT) (Table I in Lodriguito et al. 2009). They are above the opening of the three-body dissociation channels. Consequently, the IED was started at 9.0 eV, and BR for intact CH₄ was excluded from the minimization. The log normal shape was used for IED.

With canonical parametrization of the G_j function, the model fails to reproduce DR-BR measurements (A-IP=12.8 eV, Sanchez et al. 2016). It predicts a null population for the two-fragment channels CH₃/H and CH₂/H₂, while in reality they represent 20% (Thomas et al. 2013). At the same time, the mean value of the calculated RED in the channel CH₃/H is 5 eV, while the mean KER, representing in theory 40% (Lodriguito et al. 2009), is measured at 3.3 eV. With a strong increase in the G_j disappearing extension for the CH₃/H channel from 3 to 10 eV, both issues are solved. The calculated DR-BR values are found to be 0.27, 0, 0.50, 0.02, and 0.21, which agree with the experimental values of $0.18(\pm 0.03)$, $0.06(\pm 0.01)$, $0.51(\pm 0.03)$, $0.02(\pm 0.01)$, and $0.23(\pm 0.01)$ respectively for the CH₃/H, CH₂/H₂, CH₂/H/H, C/H₂/H₂, and CH/H₂/H channels (Thomas et al. 2013). With this increased extension, the mean value of the calculated RED

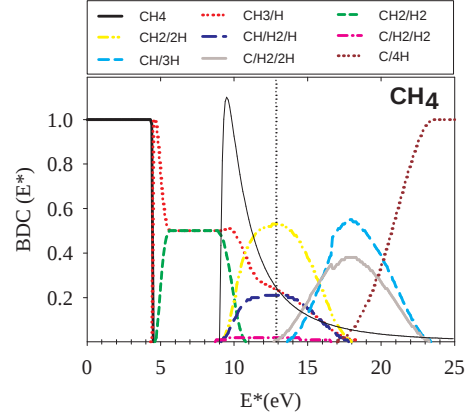


Fig. 7. Same as Fig. 5, but for the CH₄ molecule.

for the CH₃/H channel reaches 6.3 eV, making the KER partition less than 50%, as expected. For the channel CH₂/H₂ the mean RED is 5 eV, for a KER measurement at 2.2 eV. In Fig. 7 are presented the BDC corresponding to this modified G_j parametrization together with the IED used in the minimization procedure.

As emphasized in the introduction, experimental BRs following photodissociation exist for CH₄ near the Ly α . In particular, Gans et al. (2013) observed an inversion of the populations between the CH₂/H₂ and the CH₂/H/H channels passing from 10.2 to 10.5 eV of internal excitation energy. It is remarkable that the BDCs agree with this inversion, even if the exact value of energy where the inversion occurs (10 eV) is found to be slightly lower than the observed value.

3.5. CH₂⁺

The fundamental state of CH₂⁺ is a X^2A_1 state (Lau & Ng 2005). The first calculated excited states in the geometry of the CH₂⁺ fundamental are (Theodorakopoulos & Petsalakis 1991) 1^2B_1 , 1^2A_2 , and 1^2B_2 , corresponding to excitation energies of 0.84, 6.81, and 7.25 eV. The first state does not contribute to dissociation, the corresponding IED was started at 6.5 eV. We note that there is no state in the energy range where C⁺/H₂ is the only open channel. An asymmetric Gaussian shape with two different widths for the high and the low energy sides was used for the IED. Due to the small number of possible multiplicities ($M = 2$ or 3), the determination of the IED is not univalent. Photo-absorption cross sections for CH₂⁺ peak at around 13 eV (Heays et al. 2017). Assuming that dipolar excitations in HVC are those leading to the main part of the excitation, the IED would also peak on the same states around 13 eV. The center of the IED being fixed, the two widths of the Gaussian shapes were adjusted on the experimental multiplicity distribution on the one hand, whereas a small dispersion of a_j after the minimization was required on the other hand.

With canonical values of extensions in G_j construction, the ratios between mean KERs and mean RED were found to be equal to 1 for channel CH⁺/H and greater than 1 for the three-fragments channels. This is too much. Adding 1 eV to both appearing and disappearing extensions for this channel leads to better ratios between KERs and mean RED from 0.75 (CH⁺/H) to 0.95 for the three-fragments channels. The KER of the C⁺/H₂ channel is small, compared to other channels and mean RED. Consequently, the error on the BDC for the C⁺/H₂ channel in the opening of IED (6.5 eV) could be large. For the channel CH/H⁺

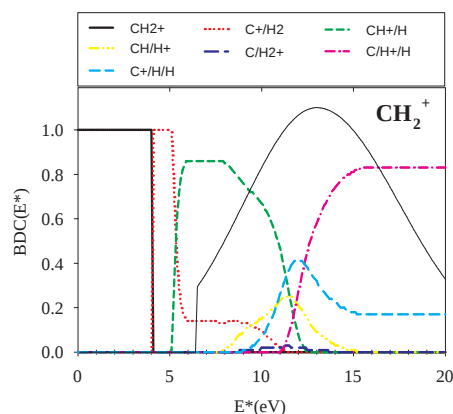


Fig. 8. BDC for the CH_2^+ molecule. Colored dashed lines refer to the different fragmentation channels listed in the included box. Full black line is the internal energy distribution (IED) used for BDC construction.

the ratio mean KER over mean RED is 0.8. In Fig. 8 are presented the BDC corresponding to the modified (with respect to canonical values) G_j parametrization together with the IED used in the minimization procedure.

3.6. CH_3^+

The fundamental state of CH_3^+ is a X^1A_1' state (Lau & Ng 2005). The calculated first singlet excited states are (Blint et al. 1976): $^1E''$, $^1E'$, and $^1A_2''$, corresponding to excitation energies of 6.46, 17.3, and 17.4 eV. Accordingly, the IED was started at 6.2 eV. The photo-absorption spectrum of Kari & Csizmadia (1967) peaks at 17.5 eV, and therefore IED too. The two Gaussian widths of IED were adjusted to reproduce the experimental multiplicities, and to lead in the minimization to a small dispersion of the a_j adjusted parameters.

With canonical G_j , the mean RED of the channel CH_2^+/H is 4.2 eV for a KER of 4.2 eV. The RED has to be increased by increasing the disappearing extension on the high energy size. It is also the case for the channel CH_2/H^+ (mean RED of 3.2 eV for 4 eV of KER). Putting 11 eV in place of 3 eV for the disappearing extension of both of these channels, leads to mean REDs of 7.9 and 6.3 eV, which agree with the KER representing 50% of the dissipated energy. The mean KER/RED for the two vaporization channels are found equal to 1 as expected.

In Fig. 9 are presented the BDC corresponding to this G_j parametrization together with the IED used in the minimization procedure. The value of the BDC plateau for the channel CH+/H₂, in the energy range 5–9 eV, depends strongly on the IED and on the CH₂⁺/H extension. The error is nevertheless less than 0.1.

3.7. CH_4^+

The fundamental state of CH_4^+ is a $^2T^2$ state (Liu & Shemansky 2006). The first calculated excited states, in the geometry of the fundamental, are (Frey & Davidson 1988): $2B_2$ and $2A_1$, corresponding to excitation energies of 4.57 and 5.76 eV. Accordingly, IED was started at 4.2 eV. The photodissociation spectrum of Heays et al. (2017) is peaked on an A excited states (11 eV), therefore IED too. With canonical G_j , the KER and mean RED are in good ratio for the all two- fragments channels (ratio 0.4) and for the vaporization channels (ratio 1). The KE of the channels $\text{CH}_2^+/\text{H}/\text{H}$, $\text{CH}^+/\text{H}_2/\text{H}$ are clearly higher than the others, while it is not the case for the mean REDs. It may indicate that extensions

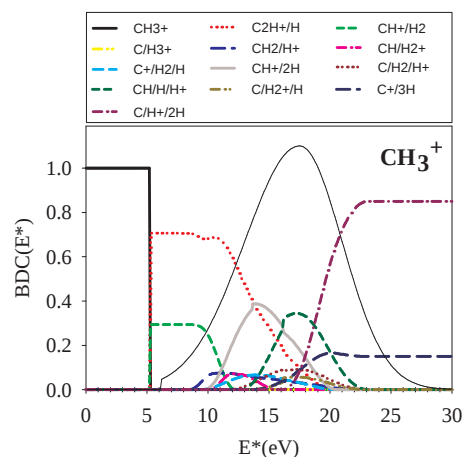


Fig. 9. Same legend as Fig. 8 for the CH_3^+ molecule.

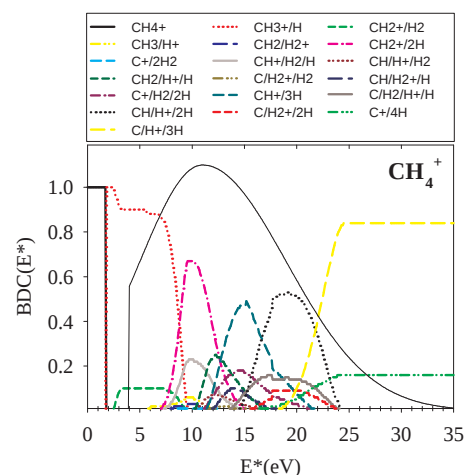


Fig. 10. Same as Fig. 8, but for the CH_4^+ molecule.

of the G_j for these two channels are underestimated by canonical values, or more certainly than the used IED is too simple.

In Fig. 10 are presented the BDC corresponding to canonical G_j parametrization together with the IED used in the minimization procedure. The BDC for the CH_4^+ exists in the literature. Using photoemission at threshold from neutral CH_4 , Dutuit et al. (1990) obtained experimental BDCs for charged fragments that compared favorably to BDCs obtained through Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) calculations. The present BDCs agree quite well with it.

4. Application of semiempirical BDCs to electronic and photonic processes.

With the semiempirical BDCs described in the previous section, it is easy to get BRs for any process that excites the molecule if its associated IED is known. CH_y species have been widely studied and reliable predictions may be made about IED for electron excitation by electron or photon impact.

4.1. Electron collisions

Collisions with electrons from zero to very high velocity result in electronic excited species. At zero velocity it is the DR process that is efficient in collisions with molecular cations and that we used in the BDC construction. We do not report on it here.

For collision energies higher than the first dissociation energy, but lower than the ionization potential, electronic excitation occurs and leads to fragmentation. As the energy increases, opening new lines in the IED makes the BR evolve quickly. For collision energies higher than the IP, both excitation and ionization may occur. Above the maximum of the electron energy loss cross section (due to electron excitation plus ionization), around 70 eV for outer target electrons, the IED for both excitation and ionization becomes almost independent of the projectile velocity and the BRs should be independent as well (Janev & Reiter 2002). We report on the predicted BRs in this energy domain. Following the notation of the community involved in database construction for fusion (HYDKIN, Reiter & Janev 2010), DE and DI refer to dissociative excitation and to dissociative ionization of neutral CH_y , and DE+ and DI+ to the same processes but for charged species CH_y^+ .

4.1.1. DE+ and DI+

In the so-called high velocity regime ($V_{\text{proj.}}/V_{e_{\text{Targ}}} \gg 1$, i.e., $E_e \gg 70$ eV) the mass of the projectile is unimportant and only the projectile charge and the relative velocity between the projectile $V_{\text{proj.}}$ and the target electron $V_{e_{\text{Targ}}}$ is physically relevant for predictions of target electronic excitation and ionization. Then, BRs have to be identical in HVC with fast atomic projectiles or in collisions with electrons. In the so-called intermediate velocity regime ($V_{\text{proj.}} \gtrsim V_{e_{\text{Targ}}}$, i.e., $E_e \gtrsim 70$ eV) differences may occur; in particular, the total cross sections underlying the stopping cross sections are not identical for protons and electrons at these velocities. Nevertheless, since in numerous previous series of experiments with C_n^+ ($n=2-10$), C_nH^+ ($n=1-4$), and C_nN^+ molecules we never observed any significant variation in BRs with the collision velocity from 2.0 to 4.5 au, present HVC-BRs are believed to be relevant for fast atomic collisions and also for fast electrons.

In Tables 1 and 2 we compare the measured HVC-BRs DE+ with BRs extracted from the online database HYDKIN (2008) (Reiter & Janev 2010). The overall agreement is good with, in particular, the same negligible channels. The HYDKIN BRs are constructed from many measurements of charged fragments. The inclusive yields of charged fragments obtained by summing the BRs of Tables 2 and 1 are given in Table 3 and are compared to the HYDKIN values. We do not report on errors, but they are those of experimental BRs summed quadratically.

For CH_2^+ , the inclusive yields from HYDKIN and HVC-DE+ are identical. Nevertheless, H^+ production in HVC-DE+ comes mainly from the atomization channel ($\text{C}/\text{H}/\text{H}^+$), while in HYDKIN the CH/H^+ channel also contributes. For CH_3^+ , the inclusive production of H^+ is a little bit larger with HVC-DE+ than with HYDKIN. It comes from the vaporization channel, not at all populated in HYDKIN while appearing as a main channel in HVC-DE+. For CH_4^+ the inclusive distributions agree; instead, C^+ is null in HYDKIN, while it is present in HVC-DE+.

In Tables 4 and 5 we present the measured BRs for DI+ together with those of HYDKIN. The overall agreement is good. Table 6 gives the yield of charged fragments obtained by the addition of BRs times the occurrence of the fragments in the considered channel. The agreement between the HVC and HYDKIN DI+ yields for the inclusive charged fragments production is very good for all species.

Overall, the agreement is quite good, justifying after the fact the assumption made about the similarity between fast atomic and electronic collisions.

Table 1. Branching ratio for dissociative excitation (DE+) of CH_2^+ and CH_3^+ by fast electrons.

Reaction	HVC-BR ($\pm$ err.)	HYDKIN
$\text{CH}_2^+ + e^- \rightarrow$		
C^+/H_2	0.03 (0.01)	0.04
CH^+/H	0.21 (0.02)	0.19
CH/H^+	0.07 (0.01)	0.23
C/H_2^+	0.01 (0.01)	0.01
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}$	0.49 (0.04)	0.28
$\text{C}^+/\text{H}/\text{H}$	0.19 (0.04)	0.25
$\text{CH}_3^+ + e^- \rightarrow$		
CH_2^+/H	0.21 (0.02)	0.45
CH^+/H_2	0.02 (0.01)	0.05
C/H_3^+	0.0(0.0001)	0.
CH_2/H^+	0.03 (0.01)	0.05
CH/H_2^+	0.01 (0.01)	0.02
$\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}$	0.03 (0.01)	0.
$\text{CH}^+/\text{H}/\text{H}$	0.17 (0.03)	0.12
$\text{C}/\text{H}_2/\text{H}^+$	0.05 (0.01)	0.10
$\text{CH}/\text{H}/\text{H}^+$	0.15 (0.01)	0.10
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}$	0.02 (0.01)	0.01
$\text{C}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.08 (0.04)	0.10
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}$	0.23 (0.04)	0.0

Table 2. Branching ratio for dissociative excitation (DE+) of CH_4^+ by fast electrons.

Reaction	HVC-BR ($\pm$ err.)	HYDKYN
$\text{CH}_4^+ + e^- \rightarrow$		
CH_3^+/H	0.19 (0.02)	0.24
CH_2^+/H_2	0.02 (0.01)	0
CH_3/H^+	0.01 (0.01)	0.01
CH/H_3^+	0.008(0.004)	0
CH_2/H_2^+	0.005(0.001)	0
$\text{CH}_2^+/\text{H}/\text{H}$	0.15 (0.04)	0.18
$\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}_2$	0.01(0.01)	0
$\text{CH}^+/\text{H}_2/\text{H}$	0.05(0.01)	0
$\text{CH}/\text{H}_2/\text{H}^+$	0.02(0.01)	0.07
$\text{CH}_2/\text{H}^+/\text{H}$	0.05(0.01)	0.06
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}_2$	0.003(0.001)	0
$\text{CH}/\text{H}_2^+/\text{H}$	0.02 (0.01)	0
$\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}/\text{H}$	0.05(0.02)	0
$\text{CH}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.13(0.03)	0.27
$\text{C}/\text{H}_2/\text{H}^+/\text{H}$	0.04(0.01)	0.06
$\text{CH}/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}$	0.11(0.02)	0.0
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}/\text{H}$	0.02(0.01)	0.04
$\text{C}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.03 (0.01)	0
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.09(0.02)	0

4.1.2. DE and DI

To predict the BRs of dissociative excitation (DE) of neutral CH_y molecules not measured in the HVC collisions, knowledge of the internal energy distribution under fast electron (or atom) bombardment is required.

Table 3. Inclusive branching ratio of charged fragments for dissociative excitation (DE+) of CH_y^+ by fast electrons.

Fragment	CH_2^+		CH_3^+		CH_4^+	
	HVC	HYD.	HVC	HYD.	HVC	HYD.
CH_3^+	–	–	–	–	0.19	0.24
CH_2^+	–	–	0.21	0.45	0.17	0.18
CH^+	0.21	0.19	0.19	0.17	0.18	0.27
C^+	0.22	0.29	0.11	0.10	0.08	0.00
H^+	0.56	0.51	0.46	0.25	0.27	0.14
H_2^+	0.01	0.01	0.03	0.03	0.09	0.04

Table 4. Branching ratio for dissociative ionization (DI+) and nondissociative ionization (I+) of CH_2^+ and CH_3^+ by fast electrons.

Reaction	Model($\pm$ err.)	HYDKYN
$\text{CH}_2^+ + e^- \rightarrow$		
CH_2^{++}	0.07 (0.01)	0.13
CH^+/H^+	0.43 (0.01)	0.32
C^+/H_2^+	0.003(0.001)	0.01
C^{++}/H_2	0.005(0.004)	0.0
$\text{C}^+/\text{H}^+/\text{H}$	0.37 (0.01)	0.21
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}^+$	0.12 (0.01)	0.33
$\text{C}^+ + / \text{H}/\text{H}$	0.005(0.004)	0.0
$\text{CH}_3^+ + e^- \rightarrow$		
CH_3^{++}	–	0
$\text{C} + / \text{H}_3^+$	0.0002 (0.0001)	
CH_2^+/H^+	0.56 (0.02)	0.47
CH^+/H_2^+	0.005 (0.001)	
$\text{CH}_2^{++}/\text{H}$	0.005 (0.001)	
$\text{C}^+/\text{H}^+/\text{H}_2$	0.01 (0.01)	0.03
$\text{CH}^+/\text{H}^+/\text{H}$	0.25 (0.01)	0.30
$\text{C}^+/\text{H}_2^+/\text{H}$	0.0003(0.0002)	0.02
$\text{CH}/\text{H}^+/\text{H}^+$	0.02 (0.01)	0.04
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}^+$	0.0006(0.0002)	0.02
$\text{C}^+/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}$	0.06 (0.02)	0.11
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}^+/\text{H}$	0.08 (0.01)	0.01
$\text{C}^{++}/\text{H}^2/\text{H}$	0.0005 (0.0002)	

The internal energy distribution of singly charged hydrocarbon molecular species following HVC-DE+ has been found to weakly depend on the species (see Fig. 11) because the same kinds of orbitals are involved throughout the different species. In addition, the DE IED should be within the dispersion of the DE+ IED, because the same orbitals are involved, even if cationic energies of the first excited states are not the same as neutral species. The calculations were performed with the different IEDs from Fig. 11 with a cut for energies lower than the first excited states found in the cations. In this way the BR with errors were predicted. They are given in Table 7 together with those from HYDKIN. The disagreement is sizeable but no measurement, event partial, supports the HYDKIN values.

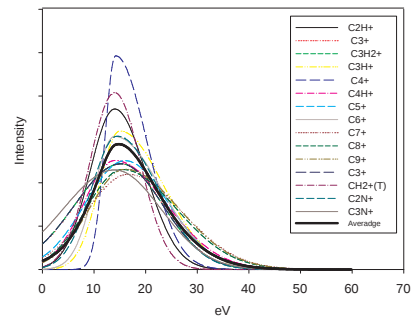
For ionization of neutral CH_y molecules (I-DI), Irikura (2017) recently proposed an extension of the BEB model to compute the main features of IED following ionization. Figure 12 reports on these distributions for CH_2 , CH_3 , and CH_4 .

Table 5. Branching ratio for dissociative ionization (DI+) and nondissociative ionization (I+) of CH_2^+ by fast electrons.

Reaction	Model($\pm$ err.)	HYDKYN
$\text{CH}_4^+ + e^- \rightarrow$		
CH_4^{++}	–	0
CH_3^+/H^+	0.37 (0.02)	0.38
$\text{CH}_2^+/\text{H}_2^+$	0.03 (0.01)	0.02
CH^+/H_3^+	0.001 (0.001)	0.0
$\text{C}^+/\text{H}_3^+/\text{H}$	0.0001(0.0001)	
$\text{CH}_2^+/\text{H}^+/\text{H}$	0.30 (0.03)	0.21
$\text{CH}^+/\text{H}^+/\text{H}_2$	0.03 (0.01)	0.02
$\text{C}^+/\text{H}_2^+/\text{H}_2$	0.003(0.001)	0.01
$\text{CH}^+/\text{H}_2^+/\text{H}$	0.01(0.01)	0.02
$\text{C}/\text{H}_3^+/\text{H}^+$	0.0001(0.0001)	
$\text{CH}_2/\text{H}^+/\text{H}^+$	0.003(0.001)	0.05
$\text{CH}/\text{H}_2^+/\text{H}^+$	0.002(0.001)	
$\text{C}^+/\text{H}^+/\text{H}_2/\text{H}$	0.03(0.01)	0.02
$\text{CH}^+/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}$	0.09 (0.01)	0.19
$\text{C}^+/\text{H}_2^+/\text{H}/\text{H}$	0.002(0.001)	0.01
$\text{C}/\text{H}_2/\text{H}^+/\text{H}^+$	0.003(0.001)	
$\text{CH}/\text{H}^+/\text{H}^+/\text{H}$	0.02 (0.01)	0.01
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}^+/\text{H}$	0.005(0.001)	0.02
$\text{C}^+/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.05 (0.02)	0.04
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}$	0.06 (0.01)	
$\text{C}^{++}/\text{H}/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.0004(0.0001)	

Table 6. Inclusive relative yields of charged fragments following single ionization of CH_y^+ by fast electrons (DI+).

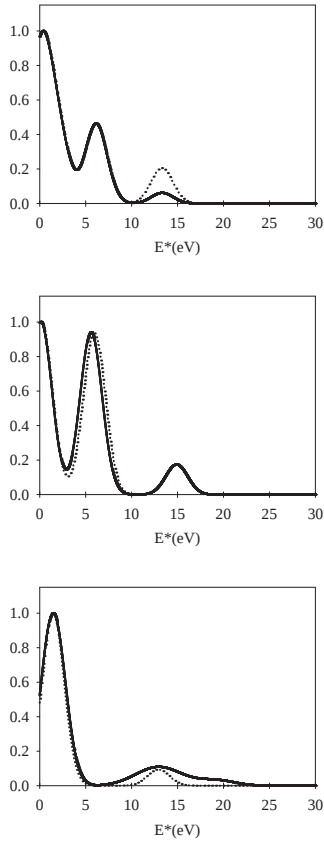
Fragment	CH_2^+		CH_3^+		CH_4^+	
	HVC	HYD.	HVC	HYD.	HVC	HYD.
CH_3^+	–	–	–	–	0.37	0.38
CH_2^+	–	–	0.56	0.47	0.33	0.23
CH^+	0.43	0.32	0.30	0.30	0.13	0.23
C^+	0.37	0.21	0.07	0.13	0.07	0.08
H^+	1.04	1.19	1.07	1.03	1.08	1.04
H_2^+	0.03	0.01	0.02	0.04	0.05	0.04

**Fig. 11.** Internal energy distributions resulting from HVC dissociative excitation for various cationic molecules.

Calculations were made for electrons of 66 eV. The resulting lines were then convoluted with a Gaussian shape of 1.2 eV variance. The BEB calculations refer to the fundamental of the

Table 7. Branching ratios for dissociative excitation (DE) of CH_y by fast electrons.

Reaction	Model($\pm$ err.)	HYDKYN 2008
$\text{CH}_2 + e^- \rightarrow$		
CH/H	0.12 (0.04)	0.90
C/H ₂	0.04 (0.02)	0.08
C/H/H	0.84 (0.05)	0
$\text{CH}_3 + e^- \rightarrow$		
CH ₂ /H	0.12 (0.04)	0.79
CH/H ₂	0.03 (0.01)	0.14
CH/H/H	0.24 (0.06)	0.03
C/H/H ₂	0.12 (0.04)	0.04
C/H/H/H	0.49 (0.08)	0
$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow$		
CH ₃ /H	0.15 (0.04)	0.70
CH ₂ /H ₂	0.04 (0.03)	0.14
CH ₂ /H/H	0.18 (0.05)	0.06
CH/H ₂ /H	0.07 (0.03)	0.07
C/H ₂ /H ₂	0.00 (0.01)	0.02
CH/H/H/H	0.15 (0.01)	0
C/H ₂ /H/H	0.14 (0.05)	0.01
C/H/H/H/H	0.27 (0.10)	0

**Fig. 12.** Internal energy distribution following I-DI for CH_y . *Top panel:* CH_2 , *middle panel:* CH_3 , *bottom panel:* CH_4 . Dotted line: Irikura (2017) model (model 1), solid line: modified model (model 2) (see text for details).

neutral species, so the zero energy was taken equal to the A-IP. In Table 8 we list the inclusive yields of charged fragments obtained with these IEDs (model 1). The values have been normalized to the most intense species (intact species here), as is done in

Table 8. Relative yields of charged fragments for CH_y ionized by fast electrons.

Fragment	NIST	Model 1	Model 2	HYDKYN
$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow$				
CH_4^+	1.00	1.00	1.00	1.00
CH_3^+	0.888	0.470	0.842	0.826
CH_2^+	0.204	0.064	0.181	0.198
CH^+	0.107	0.029	0.131	0.109
C^+	0.038	0.007	0.041	0.042
H_3^+	–	0.000	0.001	–
H_2^+	–	0.006	0.029	0.025
H^+	–	0.072	0.155	0.364
$\text{CH}_3 + e^- \rightarrow$				
CH_3^+	–	1.0	1.0	1.0
CH_2^+	–	0.799	0.623	0.505
CH^+	–	0.157	0.131	0.163
C^+	–	0.021	0.019	0.020
H_3^+	–	0.0001	0.0001	–
H_2^+	–	0.012	0.011	0.008
H^+	–	0.010	0.089	0.065
$\text{CH}_2 + e^- \rightarrow$				
CH_2^+	–	1.0	1.0	1.0
CH^+	–	0.393	0.393	0.384
C^+	–	0.231	0.177	0.048
H_2^+	–	0.001	0.000	0.048
H^+	–	0.169	0.052	0.062

Notes. Model 1 corresponds to BDCs applied on internal distribution of Irikura (2017). Model 2 corresponds to BDCs applied on modified internal energy distributions (see text and Fig. 12).

mass spectrometry (MS). In the same table, NIST-MS values for the CH_4 and HYDKIN predictions for all species are also presented. Differences are observed between HYDKIN/NIST values and values obtained with the BEB IED. Varying slightly the BEB IEDs, as discussed below, provides much better agreement. These modified BEB-IEDs (model 2) are shown in Fig. 12, and yields of charged fragments with model 2 BEB-IED in Table 8.

For CH_4 , the first component ($((1t_2)^{-1})$) of BEB IED has been replaced by the experimental (e,2e) value from Ren et al. (2015). The difference is small, but has some effect because it lies in the abrupt opening of the first dissociation channel (see Fig. 10). The width of the second component ($((1t_2)^{-1})$) has been increased and another component added. It mimics the experimental extension reported by Ren et al. (2015) or van der Wiel et al. (1976). For CH_3 , the BEB second contribution ($((1e')^{-1})$), was moved to lower energies by 0.25 eV. For CH_2 the highest component ($((2a_1)^{-1})$) was reduced by 70%.

In Tables 9 and 10 the BRs from the initial (model 1) and corrected (model 2) IEDs are compared. The overall agreement between model 2 and HYDKIN is acceptable.

4.2. Photodissociation under different UV fields

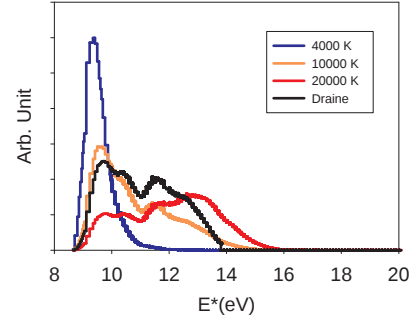
We already mentioned the good agreement of the present semiempirical predictions with recent measurements of the CH_4 photodissociation BR near the hydrogen Ly α by Gans et al. (2013), as well as the good agreement with experimental charged fragments BDCs of CH_4^+ by Dutuit et al. (1990). We here make

Table 9. Branching ratios for nondissociative and dissociative ionization (I-DI) of CH_3 and CH_2 by fast electrons.

Reaction	Model 1	Model 2	HYDKIN
$\text{CH}_3^+ + e^- \rightarrow$			
1 CH_3^+	0.479	0.535	0.567
2 CH_2^+/H	0.382	0.333	0.285
CH^+/H_2	0.035	0.030	0.081
C/H_3^+	0.0005	0.0004	–
H^+/CH_2	0.002	0.002	0.005
H_2^+/CH	0.001	0.001	0.003
7 $\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}$	0.006	0.060	0.010
$\text{CH}^+/\text{H}/\text{H}$	0.040	0.040	0.014
$\text{H}^+/\text{C}/\text{H}_2$	0.011	0.011	0.018
$\text{H}^+/\text{CH}/\text{H}$	0.034	0.034	0.013
$\text{H}_2^+/\text{C}/\text{H}$	0.004	0.004	0.001
12 $\text{C}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.004	0.004	0.002
$\text{H}^+/\text{H}/\text{H}/\text{C}$	0.001	0.001	–
$\text{CH}_2^+ + e^- \rightarrow$			
1 CH_2^+	0.479	0.616	0.645
2 C^+/H_2	0.086	0.095	0.028
CH^+/H	0.219	0.242	0.248
H^+/CH	0.007	0.003	0.026
H_2^+/CH	0.001	0.000	0.041
6 $\text{C}^+/\text{H}/\text{H}$	0.087	0.029	0.004
$\text{H}^+/\text{C}/\text{H}$	0.043	0.014	0.005

Table 10. Branching ratios for nondissociative and dissociative ionization (I-DI) of CH_4 by fast electrons.

Reaction	Model 1	Model 2	HYDKYN
$\text{CH}_4^+ + e^- \rightarrow$			
1 CH_4^+	0.624	0.426	0.400
2 CH_3^+/H	0.293	0.354	0.330
CH_2^+/H_2	0.011	0.016	0.034
CH_3/H^+	0.011	0.004	–
CH/H_3^+	0.0001	0.0002	–
CH_2/H_2^+	0.000	0.003	0.002
7 $\text{CH}_2^+/\text{H}/\text{H}$	0.029	0.060	0.049
$\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}_2$	0.001	0.001	–
$\text{CH}^+/\text{H}_2/\text{H}$	0.010	0.020	–
$\text{C}/\text{H}_3^+/\text{H}$	0.000	0.000	–
$\text{CH}/\text{H}_2/\text{H}^+$	0.004	0.007	0.054
$\text{CH}_2/\text{H}^+/\text{H}$	0.011	0.021	0.054
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}_2$	0.001	0.000	0.0005
$\text{CH}/\text{H}_2^+/\text{H}$	0.002	0.005	0.0005
15 $\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}/\text{H}$	0.004	0.012	0.014
$\text{CH}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.009	0.031	0.022
$\text{C}/\text{H}_2/\text{H}^+/\text{H}$	0.000	0.008	–
$\text{CH}/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}$	0.000	0.021	0.025
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}/\text{H}$	0.000	0.003	0.007
20 $\text{C}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.000	0.001	0.003
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.000	0.002	–

**Fig. 13.** Internal energy distributions of CH_4 under various UV fields.

predictions of dissociation BRs in the case of $\text{CH}_y^{(+)}$ that underwent photodissociation by a broad energy distribution, notably for astrophysical application.

The IED associated with a given UV spectrum $I(E_\nu)$, is determined by the dissociative photo excitation cross sections $\sigma(E_\nu)$. It writes

$$f(E) = I(E) \times \sigma(E) \quad (8)$$

with $I(E)$ in $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ (the dimension of $f(E)$ is s^{-1}).

The Leiden database (Heays et al. 2017) contains those cross sections for $\text{CH}_y^{(+)}$ species either from measurements or, when not available, detailed calculations. In this last case all excited states above ionization potentials are assumed to contribute to ionization. We used it to compute the IEDs. In the Leiden database CH_3^+ is missing, perhaps because the peak of dissociative excitation is well above the H absorption limit. We recall nevertheless that in HVC experiments we did not observe any significant variation in the dissociative excitation cross sections from one to another CH_y^+ . In order to cover some of the UV spectra diversity in the ISM we used the interstellar radiation fields (ISRF) of Draine (1978), blackbody radiation for three temperatures, and the solar UV field from Heays et al. (2017). Tables 11 and 12 give the BRs obtained with these different IEDs using Eq. (4), and the semiempirical BDCs. The sensitivity of the calculated BRs to the exact BDC appearing and disappearing behavior is weak because IEDs consist of many lines that are often broad. The relative errors of the BR are then only slightly above that on the BR measurements. We do not report on it for clarity. For the neutral species it is on the order of 10 to 25% of the calculated values, while it is on the order of 5 to 20% for the charged species. The relative variations between the UV fields are nevertheless meaningful for values much lower than those errors because it comes from the same BDCs.

For the neutral CH_2 and CH_3 species, there is a little effect on BR of the considered UV spectrum because the cross sections are peaked around energies ($\sim 7 \text{ eV}$ for CH_2 , $\sim 8 \text{ eV}$ for CH_3) between the two-fragment channels BDC (see Figs. 5 and 6). The curves are almost flat and changing proportion of the different lines in the IED is of little importance. For CH_4 , between the coldest and the hotter spectra, the production of two-fragment channels is decreased by a factor of 2 and the ordering of the channels is sensitively changed because the cross section gets a strong component at high energy where two-, three-, and four-fragment channels are competing. Figure 13 displays the IEDs resulting from the different UV fields for illustration purposes.

Cationic CH_2^+ BRs are quite sensitive to the spectrum. It is due to high energy components of the cross section around 14 eV.

Table 11. Photodissociation branching ratio for neutral CH_y molecules under various UV fields : ISRF (Draine 1978), blackbody radiation for three temperatures, and solar UV (Heays et al. 2017).

Reaction	ISRF	$T = 4000 \text{ K}$	$T = 10\,000 \text{ K}$	$T = 20\,000 \text{ K}$	Solar	KIDA
$\text{CH}_2 + \gamma \rightarrow$						
CH/H	0.82	0.85	0.84	0.80	0.85	1.0
C/H ₂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0
C/H/H	0.03	0.00	0.01	0.05	0.00	0
$\text{CH}_3 + \gamma \rightarrow$						
CH ₂ /H	0.78	0.83	0.80	0.76	0.83	0.5
CH/H ₂	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.5
CH/H/H	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0
C/H/H ₂	0.05	0.00	0.03	0.06	0.00	0
C/H/H/H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
$\text{CH}_4 + \gamma \rightarrow$						
CH ₃ /H	0.37	0.47	0.38	0.32	0.47	0.20
CH ₂ /H ₂	0.06	0.19	0.07	0.03	0.17	0.60
CH ₂ /H/H	0.38	0.22	0.36	0.43	0.22	0.20
CH/H ₂ /H	0.17	0.10	0.16	0.18	0.11	0
C/H ₂ /H ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0
CH/H/H/H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
C/H ₂ /H/H	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0
C/H/H/H/H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0

Notes. In the last column are listed the current KIDA BRs (Wakelam et al. 2015).

Table 12. Same as Table 11, but for cationic CH_y^+ molecules.

Reaction	ISRF	$T = 4000 \text{ K}$	$T = 10\,000 \text{ K}$	$T = 20\,000 \text{ K}$	Solar	KIDA
$\text{CH}_2^+ + \gamma \rightarrow$						
C ⁺ /H ₂	0.09	0.14	0.13	0.04	0.12	0.0
CH ⁺ /H	0.56	0.86	0.75	0.24	0.75	1.0
CH/H ⁺	0.06	0.00	0.02	0.09	0.02	0.0
C/H ₂ ⁺	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.0
C/H ⁺ /H	0.16	0.00	0.06	0.39	0.07	0.0
C ⁺ /H/H	0.12	0.00	0.04	0.23	0.04	0.0
$\text{CH}_4^+ + \gamma \rightarrow$						
CH ₃ ⁺ /H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.0
CH ₂ ⁺ /H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
CH ₃ /H ⁺	0.04	0.06	0.05	0.04	0.04	0.0
CH ₂ /H ₂ ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0
CH ₂ ⁺ /H/H	0.59	0.67	0.61	0.56	0.57	0.0
C ⁺ /H ₂ /H ₂	0.06	0.07	0.06	0.05	0.05	0.0
CH ⁺ /H ₂ /H	0.18	0.19	0.18	0.17	0.17	0.0
CH/H ₂ /H ⁺	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	0.0
CH ₂ /H ⁺ /H	0.08	0.00	0.06	0.10	0.08	0.0
C ⁺ /H ₂ /H/H	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.0
CH ⁺ /H/H/H	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.0

For the hottest spectrum, atomization of the molecule is the main outgoing channel.

For CH_4^+ the choice of the UV spectrum does not modify significantly the BRs because the main lines of the cross section cover mainly the three-fragment energy range around 10 eV.

We do not report on CH_3^+ since we did not find in the literature photodissociation cross sections, as we already mentioned. Nevertheless, the main channels may be identified since the first excited states are known to be at 7 and 17 eV (Blint et al. 1976). They are CH_2^+/H , $\text{CH}^+/\text{H}/\text{H}$, and $\text{CH}/\text{H}^+/\text{H}$ (see Fig. 9).

In Tables 11 and 12, the BRs from the Kinetic Database for Astrochemistry (KIDA) (Wakelam et al. 2015) are given. They could be updated with ISRF values.

5. Conclusions

In this work we measured the BRs of fragmentation following HVC between CH_y^+ and He atoms. With the BRs and the measured kinetic energy distributions for the neutral fragments we constructed semiempirical BDCs. These BDCs were later

used to predict BRs following electron excitation of CH_y⁽⁺⁾ by electronic collision or by photons from different UV fields. All comparisons made with other measurements of BR, where present, were found positive, within the limits of precision and the methodology. In a forthcoming paper, BRs will be predicted with the same semiempirical BDCs for chemical reactions. Effects of the total new sets of BRs in detailed astronomical situations will be also explored.

Acknowledgements. This work was performed within the framework of the P2IO LabEx program “Evolution de la matière du milieu interstellaire aux exoplanètes avec le JWST”. It is supported by the Program National “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI)” of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES. The Andromède facility is funded by the program from future investment EQUIPEX, ANR-10-EQPX-23. We acknowledge the generous allocation of computer time at the Centro de Computación Científica at the Universidad Autónoma de Madrid (CCC-UAM). This work was partially supported by the project CTQ2016-76061-P of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO).

References

- Au, J. W., Cooper, G., Burton, G. R., Olney, T. N., & Brion, C. E. 1993, *Chem. Phys.*, **173**, 209
- Baulch, D. L., Bowman, C. T., Cobos, C. J., et al. 2005, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 757
- Béroff, K., van-Oanh, N. T., Chabot, M., et al. 2011, *Phys. Rev. A*, **84**, 032705
- Bettens, R. P. A., & Collins, M. A. 1998, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2424
- Black, J. H., & Dalgarno, A. 1973, *Astrophys. Lett.*, **15**, 79
- Blint, R. J., Marshall, R. F., & Watson, W. D. 1976, *ApJ*, **206**, 627
- Chabot, M., Martinet, G., Béroff, K., et al. 2011, *Rev. Sci. Instrum.*, **82**, 103301
- Chabot, M., Béroff, K., Gratier, P., Jallat, A., & Wakelam, V. 2013, *ApJ*, **771**, 90
- Deutsch, H., Becker, K., Matt, S., & Märk, T. D. 2000, *Int. J. Mass Spectrom.*, **197**, 37
- Draine, B. T. 1978, *ApJS*, **36**, 595
- Dutuit, O., Ait-Kaci, M., Lemaire, J., & Richard-Viard, M. 1990, *Phys. Scr.*, **31**, 223
- Federer, W., Villinger, H., Howorka, F., et al. 1984, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2084
- Frey, R. F., & Davidson, E. R. 1988, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1775
- Gans, B., Peng, Z., Carrasco, N., et al. 2013, *Icarus*, **223**, 330
- Heays, A. N., Bosman, A. D., & van Dishoeck, E. F. 2017, *A&A*, **602**, A105
- IdBarkach, T., Mahajan, T., Chabot, M., et al. 2018, *Mol. Astrophys.*, **12**, 25
- Irikura, K. K. 2017, *J. Phys. Chem. A*, **121**, 7751
- Janev, R. K., & Reiter, D. 2002, *Phys. Plasmas*, **9**, 4071
- Jensen, P., Wesolowski, S. S., Brinkmann, N. R., et al. 2002, *J. Mol. Spectr.*, **211**, 254
- Kari, R. E., & Csizmadia, I. G. 1967, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1817
- Kato, M., Kameta, K., Odagiri, T., Kouchi, N., & Hatano, Y. 2002, *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, **35**, 4383
- Kim, J. K., Theard, L. P., & Huntress, Jr. W. T. 1975, *J. Chem. Phys.*, **62**, 45
- Larson, Å., Le Padellec, A., Semaniak, J., et al. 1998, *ApJ*, **505**, 459
- Lau, K.-C., & Ng, C. Y. 2005, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224310
- Lecointre, J., Belic, D. S., Jureta, J. J., Janev, R., & Defrance, P. 2008, *Eur. Phys. J. D*, **50**, 265
- Lecointre, J., Belic, D. S., Jureta, J. J., Janev, R. K., & Defrance, P. 2009, *Eur. Phys. J. D*, **55**, 569
- Liu, X., & Shemansky, D. E. 2006, *J. Geophys. Res. Space Phys.*, **111**, A04303
- Lodriguito, M. D., Lendvay, G., & Schatz, G. C. 2009, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224320
- Martinet, G., Díaz-Tendero, S., Chabot, M., et al. 2004, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 063401
- Pei, L., & Farrar, J. M. 2013, *J. Chem. Phys.*, **138**, 124304
- Plasil, R., Mehner, T., Dohnal, P., et al. 2011, *ApJ*, **737**, 60
- Puglisi, A., Miteva, T., Kennedy, E. T., et al. 2018, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 4415
- Reiter, D., & Janev, R. K. 2010, *Contrib. Plasma Phys.*, **50**, 986
- Ren, X., Pflüger, T., Weyland, M., et al. 2015, *J. Chem. Phys.*, **142**, 174313
- Rimmer, P. B., & Helling, C. 2016, *ApJS*, **224**, 9
- Salehzadeh, A., & Kirchner, T. 2017, *Eur. Phys. J. D*, **71**, 66
- Samson, J. A. R., Haddad, G. N., Masuoka, T., Pareek, P. N., & Kilcoyne, D. A. L. 1989, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6925
- Sanchez, J. P., Aguirre, N. F., Diaz-Tendero, S., Martin, F., & Alcam, M. 2016, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 588
- Sheehan, C. H., & St.-Maurice, J.-P. 2004, *Adv. Space Res.*, **33**, 216
- Talbi, D., & Saxon, R. P. 1992, *A&A*, **261**, 671
- Tarnovsky, V., Levin, A., Deutsch, H., & Becker, K. 1996, *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, **29**, 139
- Theodorakopoulos, G., & Petsalakis, I. D. 1991, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **230**, 205
- Thomas, R. D., Kashperka, I., Vigren, E., et al. 2013, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 9999
- van der Wiel, M. J., Stoll, W., Hamnett, A., & Brion, C. E. 1976, *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 240
- van Dishoeck, E. F., Van Der Hart, W. J., & Van Hemert M. 1980, *Chem. Phys.*, **50**, 45
- van Dishoeck, E. F., Bearda, R. A., & van Hemert M. C. 1996, *A&A*, **307**, 645
- van Dishoeck, E. F., Jonkheid, B., & van Hemert, M. C. 2006, *Faraday Discuss.*, **133**, 231
- Vejby-Christensen, L., Andersen, L. H., Heber, O., et al. 1997, *ApJ*, **483**, 531
- Vékey, K. 1996, *J. Mass Spectrom.*, **31**, 445
- Wakelam, V., Smith, I. W. M., Herbst, E., et al. 2010, *Space Sci. Rev.*, **156**, 13
- Wakelam, V., Loison, J.-C., Herbst, E., et al. 2015, *ApJS*, **217**, 20
- Wohrer, K., Chabot, M., Fossé, R., & Gardès, D. 2000, *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 2025
- Zanchet, A., Bañares, L., Senent, M. L., & García-Vela, A. 2016, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 33195

Appendix A: Experimental results

In this appendix we present in Tables A.1–A.6 the experimental dissociation branching ratios (BR), the experimental mean kinetic energies (KE) of neutral fragments and, the mean kinetic energy release (KER), following CH_y and CH_y^+ fragmentation

in high velocity collisions (HVC) between CH_y^+ projectiles and He atoms. These data were used to construct the semiempirical breakdown curves (BDCs) of CH_y and CH_y^+ species ($y = 2-4$). Also reported in Tables A.1–A.6 are theoretical dissociation energies for the various channels, calculated as explained in the text.

Table A.1. Experimental branching ratios (BRs) of the dissociation of CH_2 molecule are listed in Col. 1.

Channels	BR($\pm$ error)	E_{dis}	$\overline{KE}$ ($\pm$ error)	$\overline{KER}$	Mult.	BR($\pm$ error)
CH_2	0.393 ($\pm$ 0.035)	0.00	–	–	1	0.393 ($\pm$ 0.035)
C/H_2	0.055 ($\pm$ 0.009)	3.25	1.7($\pm$ 0.2)	2.0	2	0.420($\pm$ 0.039)
CH/H	0.365 ($\pm$ 0.038)	4.24	2.5($\pm$ 0.3)	2.8		
$\text{C}/\text{H}/\text{H}$	0.187 ($\pm$ 0.038)	7.63	1.3($\pm$ 0.2)	2.7	3	0.187($\pm$ 0.038)

Notes. Errors are due to statistics (1σ) and systematic errors in data reduction (see experimental section). In Col. 2, dissociation energy (E_{dis}) is given in units of eV. Experimental mean kinetic energy ($\overline{KE}$) of the neutral lighter fragment is given in Col. 3. Errors result from statistics and systematics (see experimental section). Mean KER ($\overline{KER}$) (see text) is given in Col. 4. Multiplicity (number of fragments) and experimental multiplicity branching ratios are listed in the two last columns.

Table A.2. Same as Table A.1, but for CH_3 .

Channels	BR($\pm$ error)	E_{dis}	$\overline{KE}$ ($\pm$ error)	$\overline{KER}$	Mult.	BR($\pm$ error)
CH_3	0.339 ($\pm$ 0.055)	0.00	–	–	1	0.339 ($\pm$ 0.055)
CH/H_2	0.079 ($\pm$ 0.017)	4.48	1.3($\pm$ 0.2)	1.4	2	0.465 ($\pm$ 0.066)
CH_2/H	0.386 ($\pm$ 0.064)	4.62	1.5($\pm$ 0.2)	1.6		
$\text{C}/\text{H}/\text{H}_2$	0.102 ($\pm$ 0.020)	7.87	1.1($\pm$ 0.3)	2.4		
$\text{CH}/\text{H}/\text{H}$	0.051 ($\pm$ 0.012)	8.86	0.9($\pm$ 0.4)	1.9	3	0.153 ($\pm$ 0.023)
$\text{C}/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.043 ($\pm$ 0.038)	12.25	1.7($\pm$ 0.4)	5.2	4	0.043 ($\pm$ 0.035)

Table A.3. Same as Table A.1, but for CH_4 .

Channels	BR($\pm$ error)	E_{dis}	$\overline{KE}$ ($\pm$ error)	$\overline{KER}$	Mult.	BR($\pm$ error)
CH_4	0.127 ($\pm$ 0.028)	0.00	–	–	1	0.127 ($\pm$ 0.028)
CH_3/H	0.342 ($\pm$ 0.066)	4.39	3.1($\pm$ 0.0)	3.3	2	0.407 ($\pm$ 0.068)
CH_2/H_2	0.065 ($\pm$ 0.017)	4.62	1.8($\pm$ 0.0)	2.0		
$\text{C}/\text{H}_2/\text{H}_2$	0.013 ($\pm$ 0.006)	7.86	1.2($\pm$ 0.3)	2.4	3	0.321 ($\pm$ 0.064)
$\text{CH}/\text{H}_2/\text{H}$	0.077 ($\pm$ 0.019)	8.86	1.0($\pm$ 0.2)	2.6		
$\text{CH}_2/\text{H}/\text{H}$	0.231 ($\pm$ 0.061)	9.00	1.4($\pm$ 0.2)	3.0		
$\text{C}/\text{H}_2/\text{H}/\text{H}$	0.037 ($\pm$ 0.013)	12.25	0.6($\pm$ 0.3)	1.9	4	0.093 ($\pm$ 0.023)
$\text{CH}/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.056 ($\pm$ 0.019)	13.24	1.2($\pm$ 0.3)	3.9		
$\text{C}/\text{H}/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.053 ($\pm$ 0.062)	16.63	1.2($\pm$ 0.3)	4.9	5	0.053 ($\pm$ 0.062)

Table A.4. Experimental branching ratio of the dissociation of CH_2^+ molecule is given in Col. 1.

Channels	BR($\pm$ error)	E_{dis}	Barrier	$\overline{KE}$ ($\pm$ error)	$\overline{KER}$	Mult.	BR($\pm$ error)
C^+/H_2	0.027 ($\pm$ 0.003)	4.10	0.00	0.8 ($\pm$ 0.1)	0.9	2	0.315 ($\pm$ 0.040)
CH^+/H	0.210 ($\pm$ 0.013)	4.50	0.58	3.5($\pm$ 0.3)	3.8		
CH/H^+	0.071 ($\pm$ 0.005)	7.55	–	0.4($\pm$ 0.1)	2.4		
C/H_2^+	0.007 ($\pm$ 0.001)	8.30	–	–	–	–	
$\text{C}^+/\text{H}/\text{H}$	0.190 ($\pm$ 0.031)	8.48	0.00	2.5($\pm$ 0.2)	5.2	3	0.685 ($\pm$ 0.040)
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}$	0.495 ($\pm$ 0.025)	10.94	–	2.5($\pm$ 0.2)			

Notes. Errors are due to statistics (1σ) and to systematic errors in data reduction (see experimental section). In Col. 2, dissociation energy (E_{dis}) is given in units of eV. In Col. 3, barriers, when searched, are reported. Mean experimental kinetic energy distribution of the lighter fragment (KE) is given in Col. 4. Deduced mean KERs (see text) are given in Col. 5. Multiplicity and experimental multiplicity distribution are reported in the two last columns.

Table A.5. Same as Table A.4, but for CH_3^+ .

Channels	BR($\pm$ error)	E_{dis}	Barrier	$\overline{KE}$ ($\pm$ error)	$\overline{KER}$	Mult.	BR($\pm$ error)
CH_2^+/H	0.214 ($\pm$ 0.019)	5.17	0.10	4.0 ($\pm$ 0.3)	4.2	2	0.280 ($\pm$ 0.020)
CH^+/H_2	0.021 ($\pm$ 0.003)	5.27	0.00	1.5 ($\pm$ 0.2)	3.2		
C/H_3^+	0.000 ($\pm$ 0.001)	7.41	–	–	–		
CH_2/H^+	0.033 ($\pm$ 0.004)	8.47	–	0.3 ($\pm$ 0.2)	4.5		
CH/H_2^+	0.012 ($\pm$ 0.002)	10.08	–	0.4 ($\pm$ 0.2)	3.0		
$\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}$	0.029 ($\pm$ 0.005)	9.26	–	2.7 ($\pm$ 0.3)	4.1	3	0.414 ($\pm$ 0.030)
$\text{CH}^+/\text{H}/\text{H}$	0.161 ($\pm$ 0.031)	9.66	0.00	2.7 ($\pm$ 0.2)	5.5		
$\text{C}/\text{H}_2/\text{H}^+$	0.047 ($\pm$ 0.005)	11.72	–	1.4 ($\pm$ 0.2)	–		
$\text{CH}/\text{H}/\text{H}^+$	0.154 ($\pm$ 0.013)	12.72	0.00	1.4 ($\pm$ 0.2)	–		
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}$	0.023 ($\pm$ 0.003)	13.46	–	1.5 ($\pm$ 0.4)	–		
$\text{C}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.075 ($\pm$ 0.039)	13.65	–	1.7 ($\pm$ 0.2)	5.2	4	0.307 ($\pm$ 0.057)
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}$	0.232 ($\pm$ 0.041)	16.10	–	1.5 ($\pm$ 0.2)	–		

Table A.6. Same as Table A.4, but for CH_4^+ .

Channels	BR($\pm$ error)	E_{dis}	Barrier	$\overline{KE}$ ($\pm$ error)	$\overline{KER}$	Mult.	BR($\pm$ error)
CH_3^+/H	0.189 ($\pm$ 0.015)	1.53	0.02	1.1 ($\pm$ 0.2)	1.2	2	0.229 ($\pm$ 0.015)
CH_2^+/H_2	0.022 ($\pm$ 0.003)	2.31	0.00	1.6 ($\pm$ 0.3)	1.8		
CH_3/H^+	0.012 ($\pm$ 0.002)	5.38	–	0.3 ($\pm$ 0.2)	4.8		
CH/H_3^+	0.0008 ($\pm$ 0.0004)	5.55	–	–	–		
CH_2/H_2^+	0.005 ($\pm$ 0.001)	7.38	–	–	–		
$\text{CH}_2^+/\text{H}/\text{H}$	0.154 ($\pm$ 0.045)	6.69	–	2.8 ($\pm$ 0.3)	5.7	3	0.298 ($\pm$ 0.046)
$\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}_2$	0.003 ($\pm$ 0.001)	6.40	–	1.5 ($\pm$ 0.4)	3.1		
$\text{CH}^+/\text{H}_2/\text{H}$	0.051 ($\pm$ 0.005)	6.80	–	2.8 ($\pm$ 0.2)	4.3		
$\text{CH}/\text{H}_2/\text{H}^+$	0.016 ($\pm$ 0.002)	9.86	–	1.5 ($\pm$ 0.2)	–		
$\text{CH}_2/\text{H}^+/\text{H}$	0.052 ($\pm$ 0.005)	10.00	–	1.9 ($\pm$ 0.2)	–		
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}_2$	0.003 ($\pm$ 0.001)	10.61	–	1.9 ($\pm$ 0.4)	–		
$\text{CH}/\text{H}_2^+/\text{H}$	0.019 ($\pm$ 0.003)	11.60	–	1.4 ($\pm$ 0.2)	–		
$\text{C}^+/\text{H}_2/\text{H}/\text{H}$	0.050 ($\pm$ 0.017)	10.78	–	2.0 ($\pm$ 0.2)	2.8	4	0.352 ($\pm$ 0.041)
$\text{CH}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.125 ($\pm$ 0.030)	11.19	–	1.6 ($\pm$ 0.1)	4.8		
$\text{C}/\text{H}_2/\text{H}^+/\text{H}$	0.043 ($\pm$ 0.005)	13.24	–	1.6 ($\pm$ 0.2)	–		
$\text{CH}/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}$	0.117 ($\pm$ 0.021)	14.24	–	1.7 ($\pm$ 0.1)	–		
$\text{C}/\text{H}_2^+/\text{H}/\text{H}$	0.017 ($\pm$ 0.004)	15.00	–	1.4 ($\pm$ 0.3)	–		
$\text{C}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.025 ($\pm$ 0.011)	15.17	–	1.3 ($\pm$ 0.2)	5.2	5	0.121 ($\pm$ 0.024)
$\text{C}/\text{H}^+/\text{H}/\text{H}/\text{H}$	0.096 ($\pm$ 0.021)	17.63	–	1.6 ($\pm$ 0.1)	–		

Annexe A

Annexe sur les résultats supplémentaires

A.1 Distribution en énergie de vibration

Dans cette annexe, les distributions en énergie interne de vibration utilisées dans la section 5.2.2 seront présentées pour les molécules H_2 , H_2^+ , H_3^+ , CH , CH^+ , CH_2 , CH_2^+ , CH_3 , CH_3^+ , CH_4 et CH_4^+ pour différentes températures. Les distributions en énergie s'annulent dès qu'elles dépassent l'énergie de dissociation de la molécule.

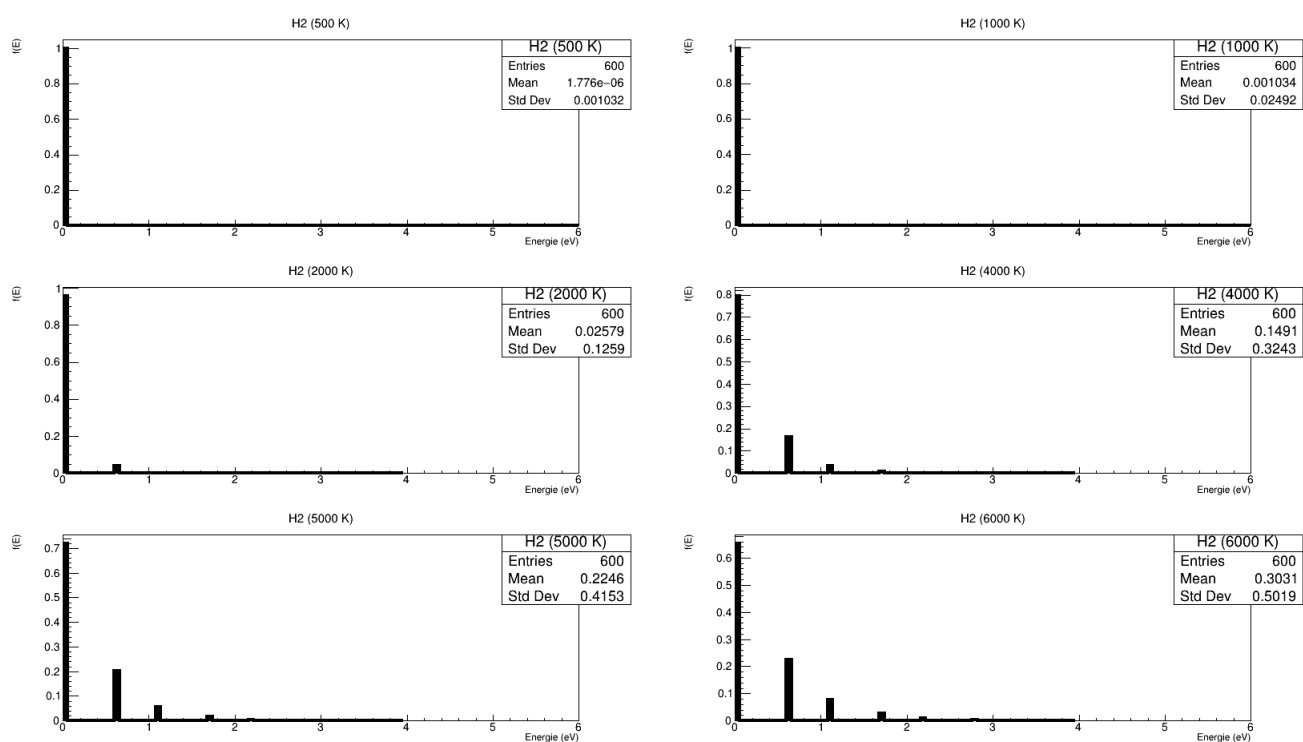


Figure A.1 – Distribution en énergie de vibration de la molécule H_2 pour différentes températures.

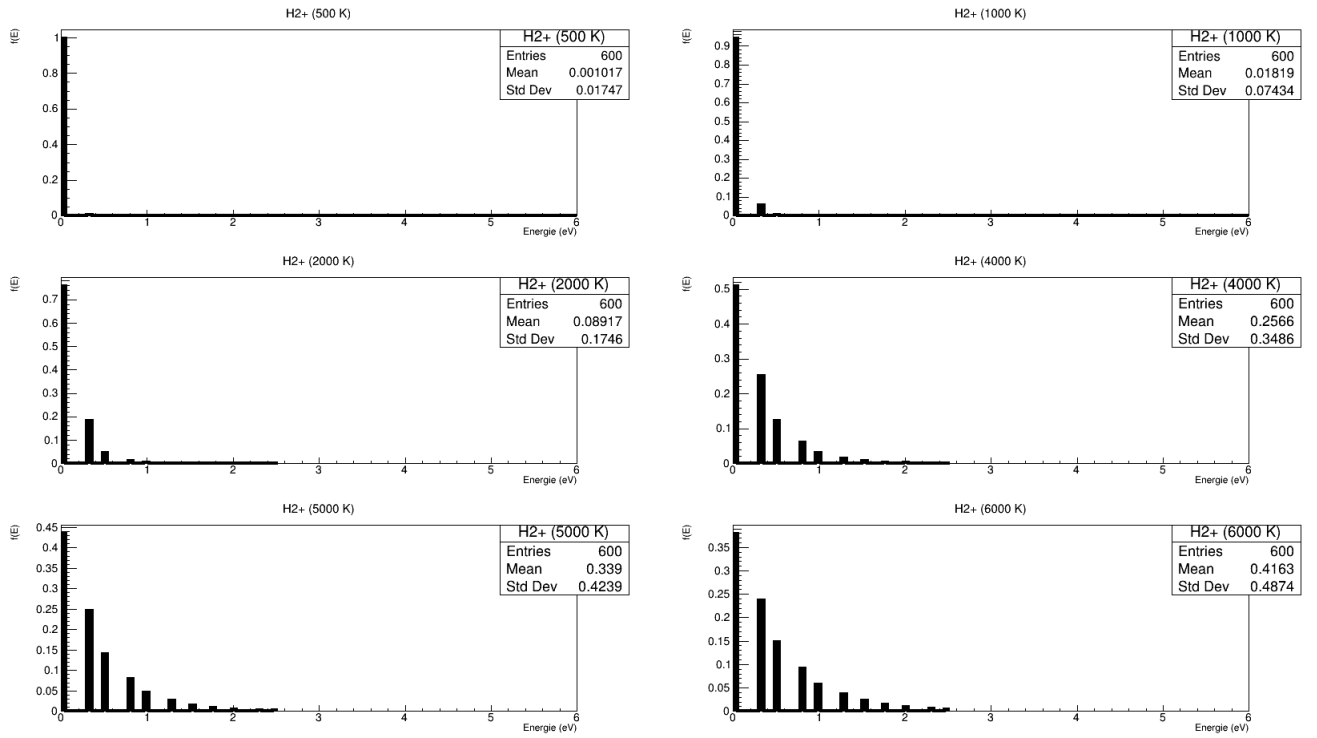


Figure A.2 – Distribution en énergie de vibration de la molécule H_2^+ pour différentes températures.

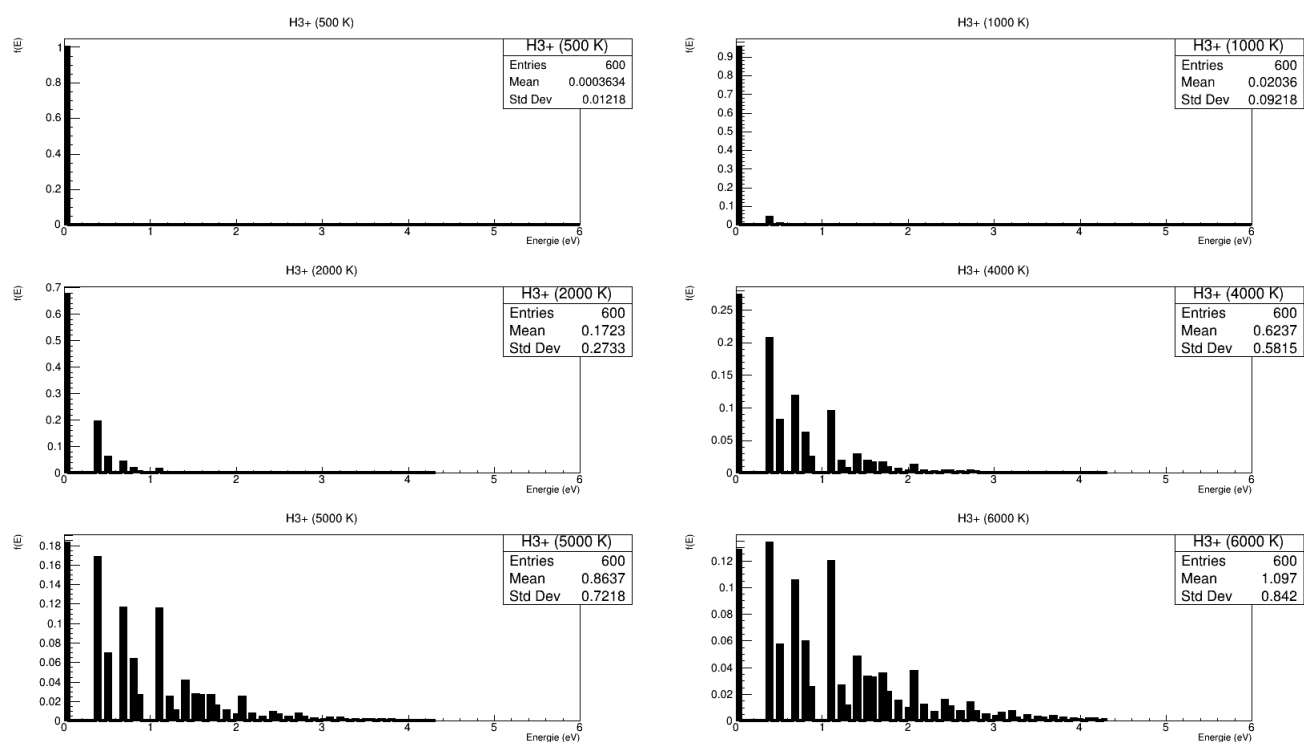


Figure A.3 – Distribution en énergie de vibration de la molécule H_3^+ pour différentes températures.

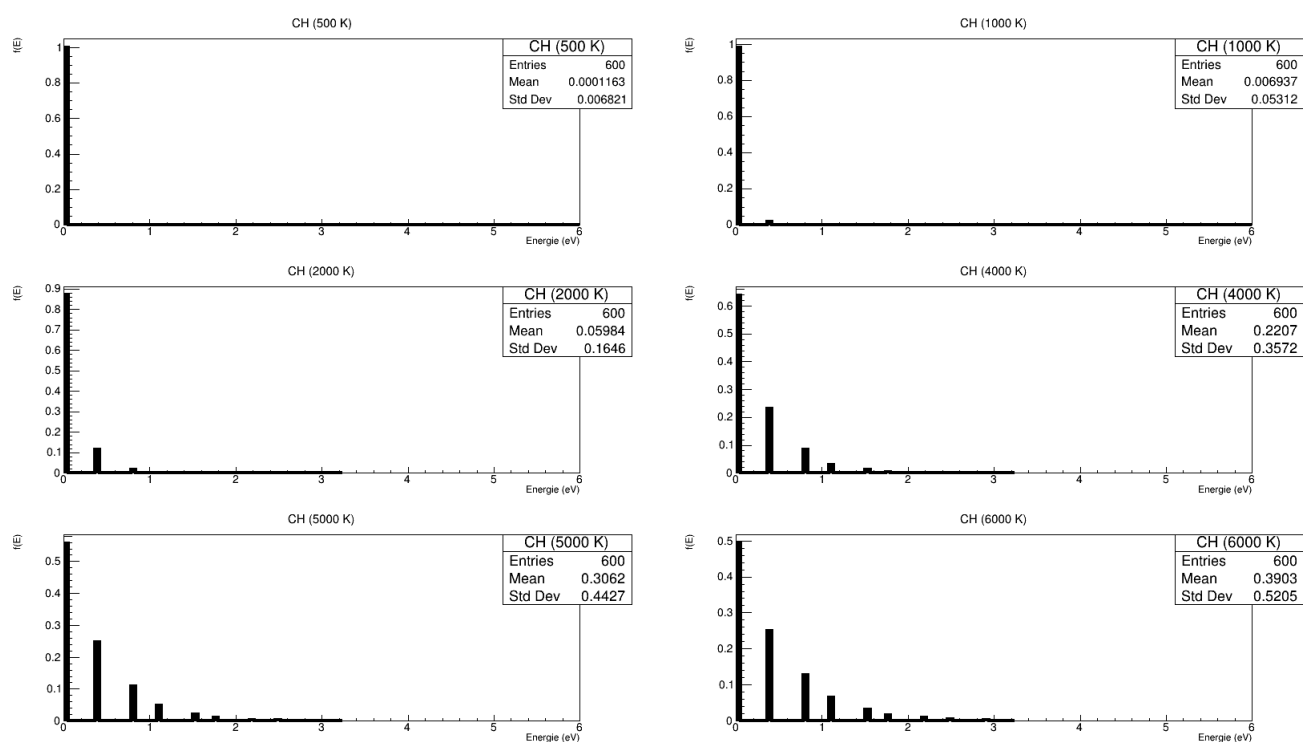


Figure A.4 – Distribution en énergie de vibration de la molécule CH pour différentes températures.

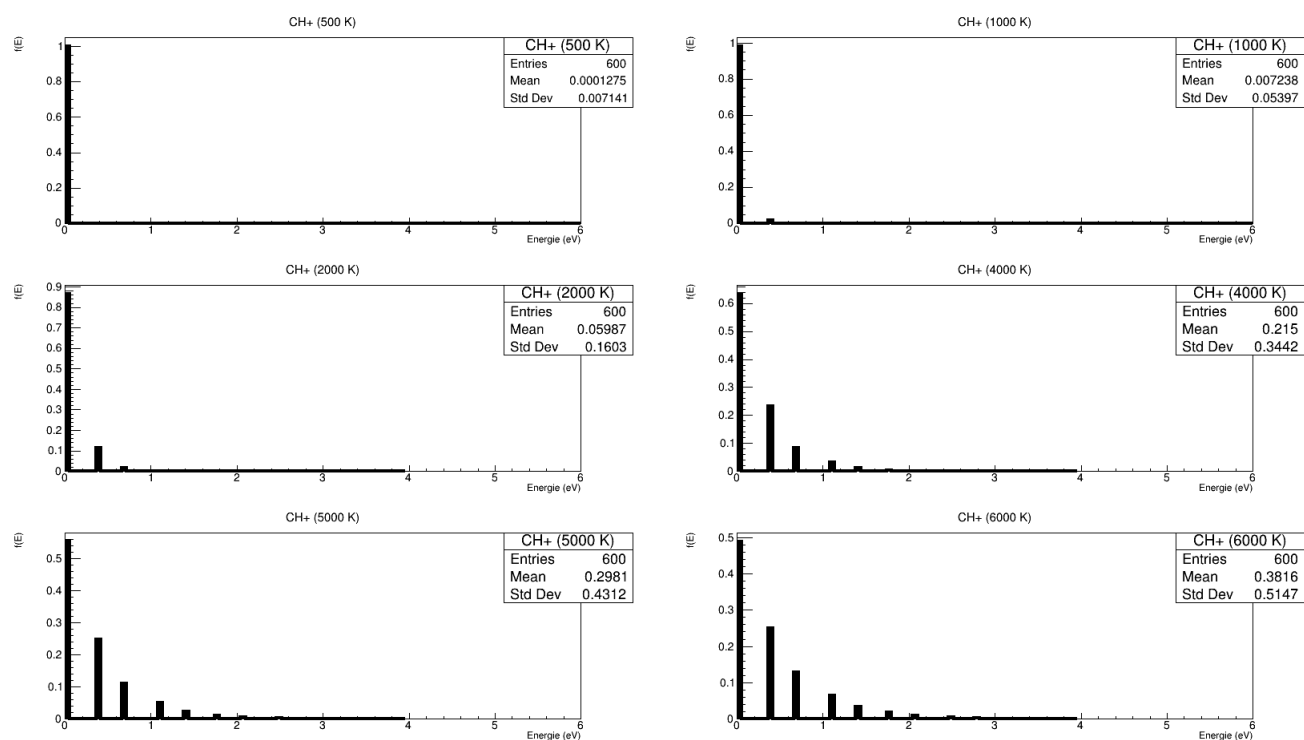


Figure A.5 – Distribution en énergie de vibration de la molécule CH^+ pour différentes températures.

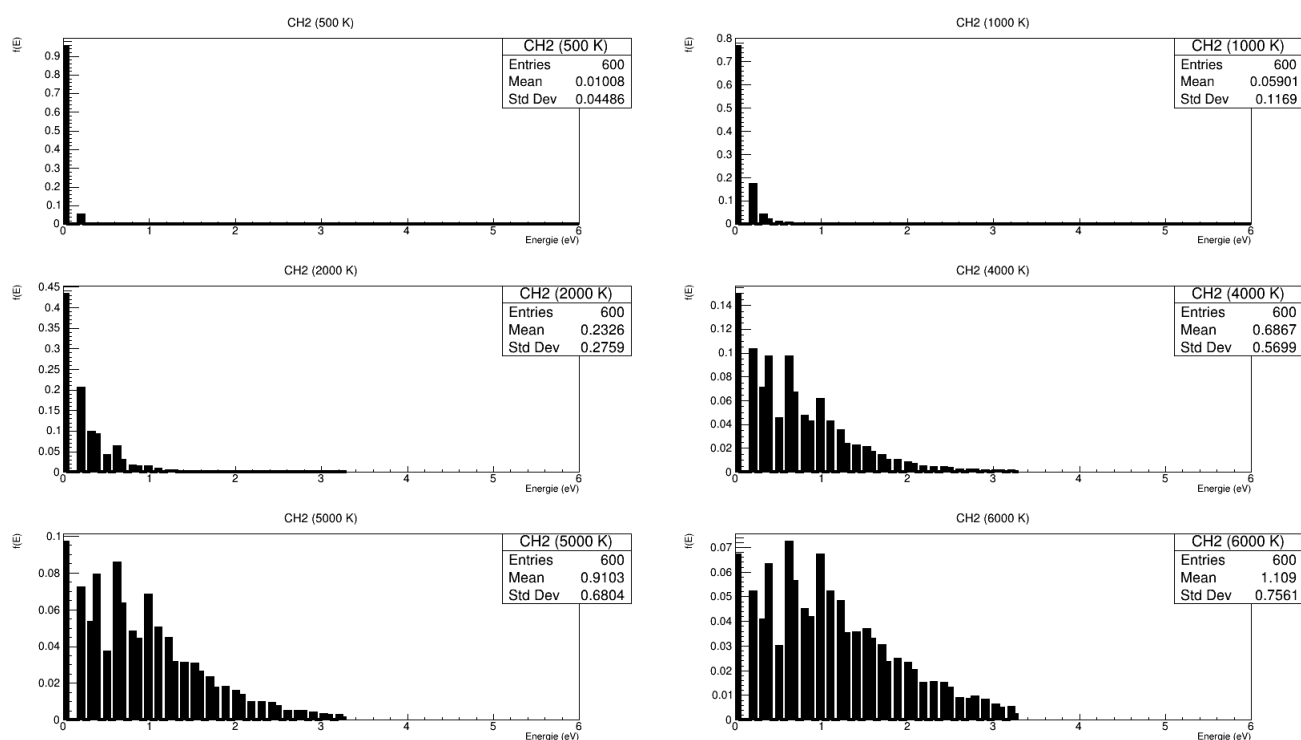


Figure A.6 – Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_2 pour différentes températures.

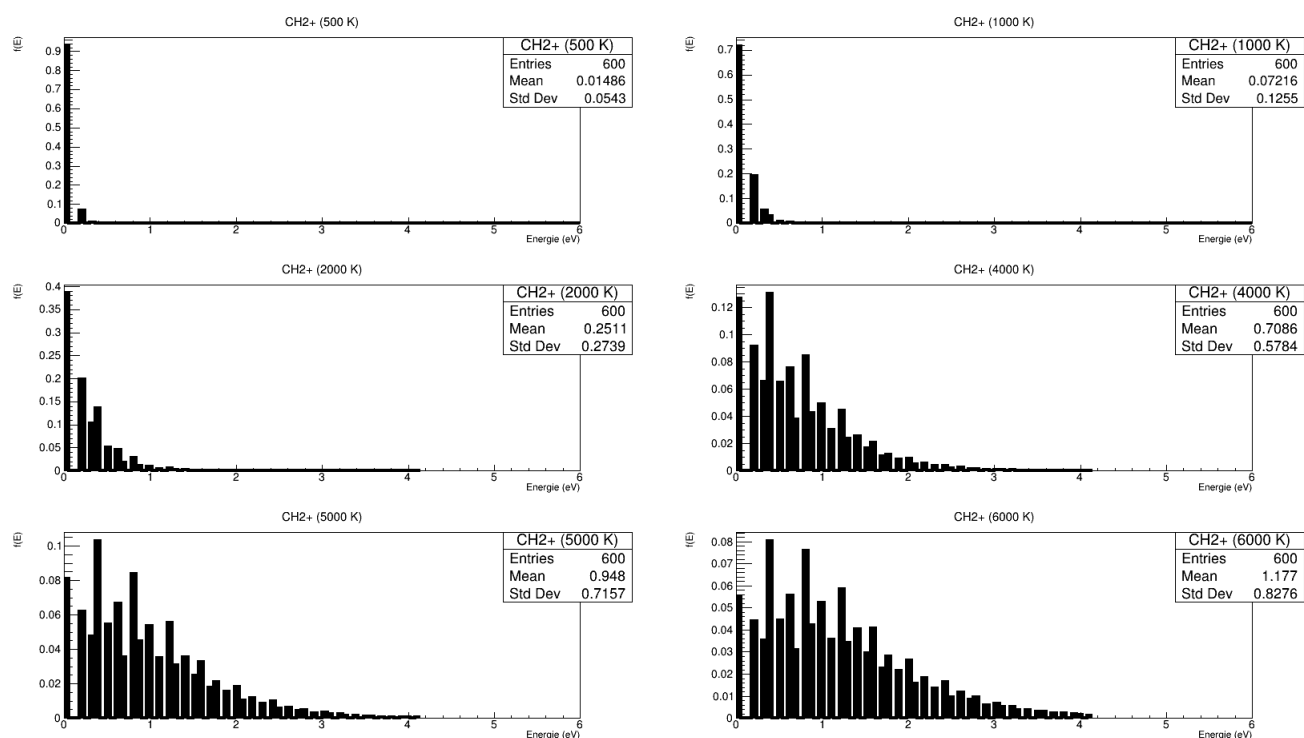


Figure A.7 – Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_2^+ pour différentes températures.

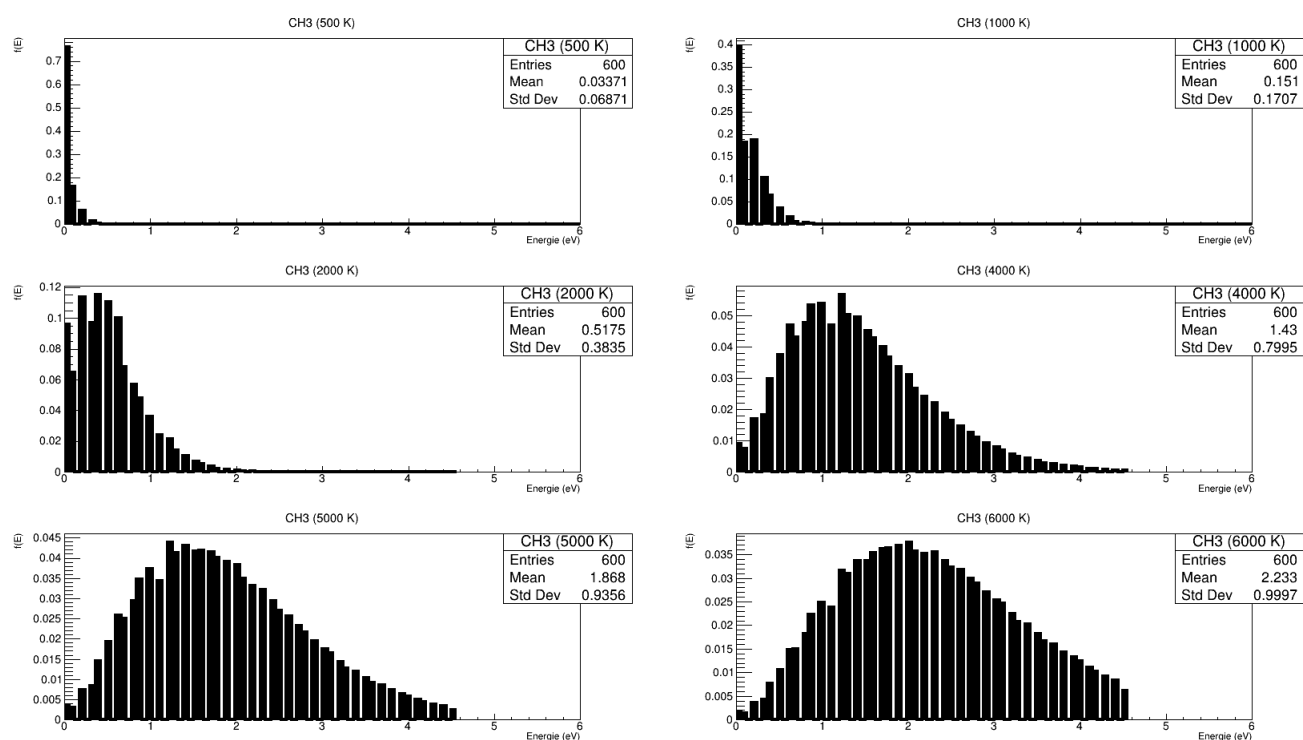


Figure A.8 – Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_3 pour différentes températures.

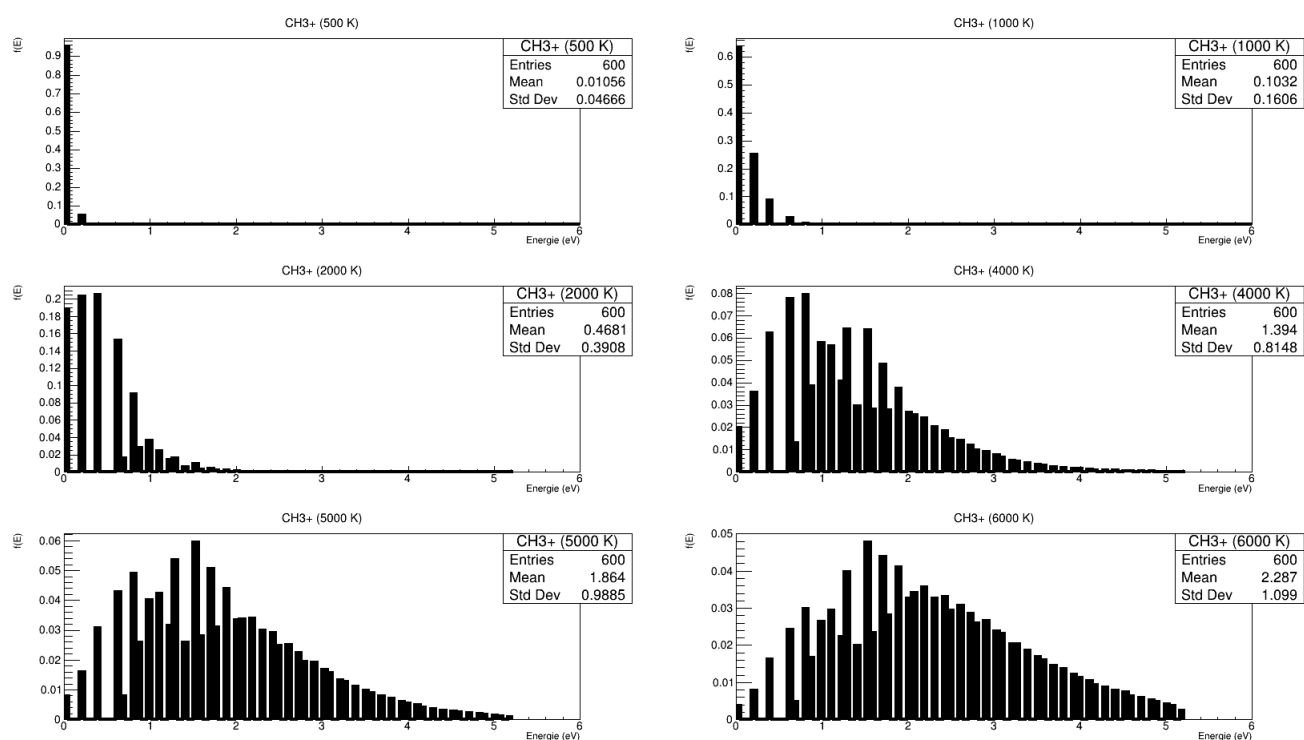


Figure A.9 – Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_3^+ pour différentes températures.

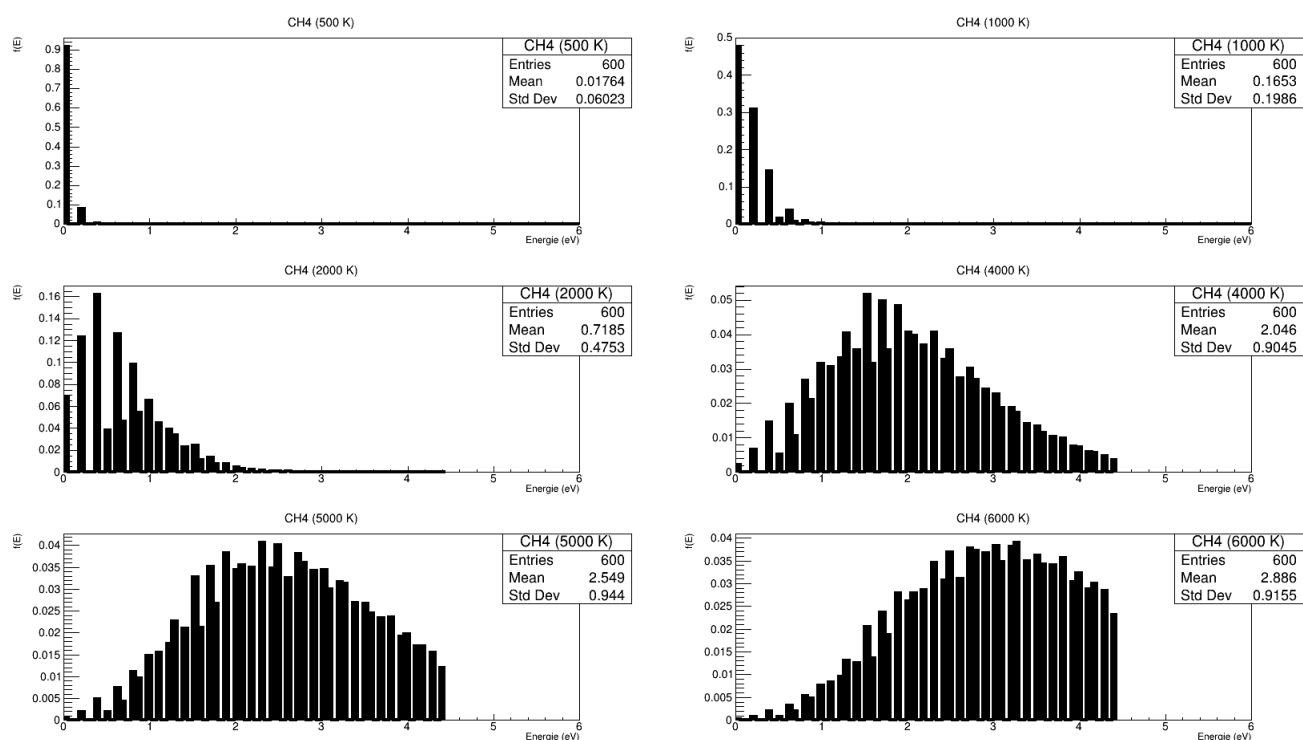


Figure A.10 – Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_4 pour différentes températures.

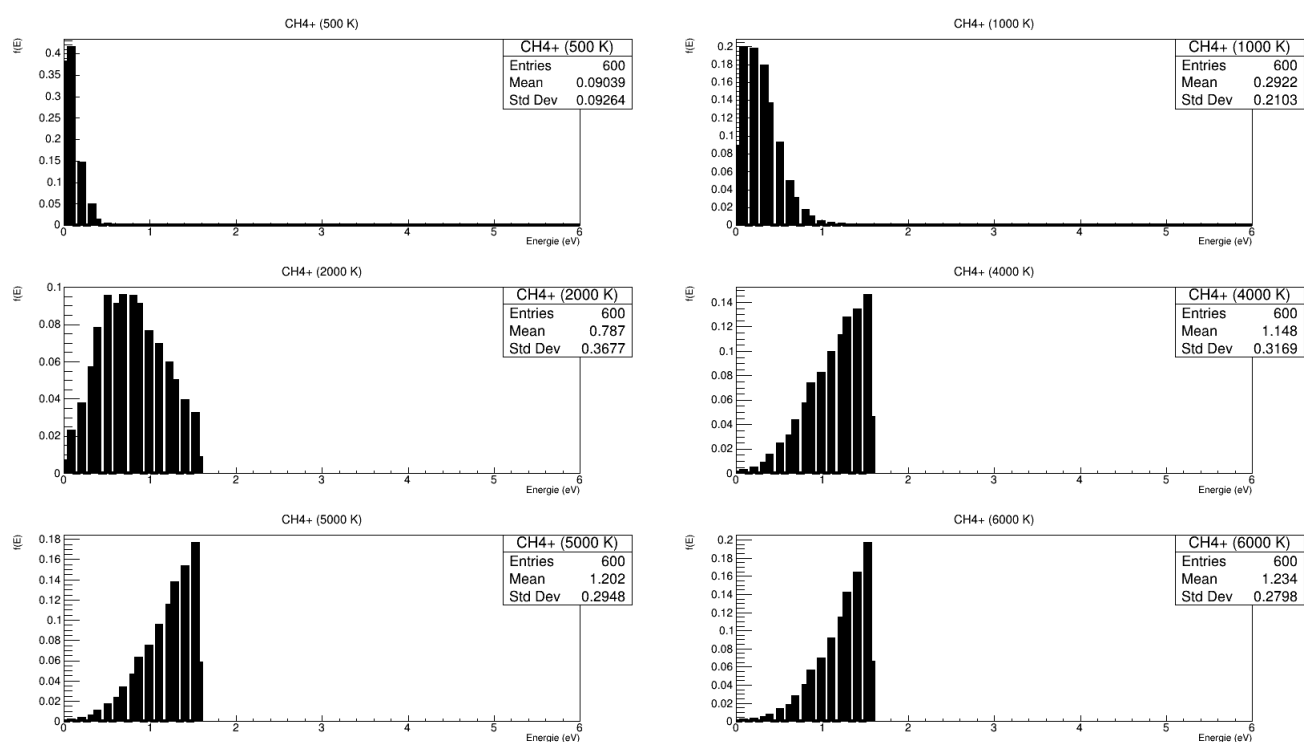


Figure A.11 – Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_4^+ pour différentes températures.

Bibliographie

- [1] Dominik Marx, Mark E. Tuckerman, and Glenn J. Martyna. Quantum dynamics via adiabatic ab initio centroid molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, 118(2) :166 – 184, 1999.
- [2] D Marx and J Hutter. Ab initio molecular dynamics : Theory and implementation modern methods and algorithms of quantum chemistry. 1, 01 2000.
- [3] V. Wakelam, I. W. M. Smith, E. Herbst, J. Troe, W. Geppert, H. Linnartz, K. Öberg, E. Roueff, M. Agúndez, P. Pernot, H. M. Cuppen, J. C. Loison, and D. Talbi. Reaction Networks for Interstellar Chemical Modelling : Improvements and Challenges. , 156 :13–72, October 2010.
- [4] D. Teyssier, D. Fossé, M. Gerin, J. Pety, A. Abergel, and E. Roueff. Carbon budget and carbon chemistry in Photon Dominated Regions. , 417 :135–149, Apr 2004.
- [5] J. Pety, D. Teyssier, D. Fossé, M. Gerin, E. Roueff, A. Abergel, E. Habart, and J. Cernicharo. Are PAHs precursors of small hydrocarbons in photodissociation regions ? The Horsehead case. , 435(3) :885–899, Jun 2005.
- [6] R. Lucas and H. S. Liszt. Comparative chemistry of diffuse clouds. I. C₂H and C₃H₂. , 358 :1069–1076, Jun 2000.
- [7] Hiroko Suzuki, Masatoshi Ohishi, Norio Kaifu, Shin-Ichi Ishikawa, and Takashi Kasuga. Detection of the interstellar C₆H radical. , 38(6) :911–917, Jan 1986.
- [8] M. Guelin, S. Green, and P. Thaddeus. Detection of the C₄H radical toward IRC +10216. , 224 :L27–L30, Aug 1978.
- [9] J. H. Black and A. Dalgarno. The Formation of CH in Interstellar Clouds. *Astrophysical Letters*, 15 :79, Oct 1973.
- [10] E. F. van Dishoeck, R. A. Beaerda, and M. C. van Hemert. The photodissociation of interstellar and cometary CH₂. , 307 :645–652, March 1996.

- [11] Ryan P. A. Bettens and Michael A. Collins. Potential energy surfaces and dynamics for the reactions between $c(3p)$ and $h3+(1a1)$. *The Journal of Chemical Physics*, 108(6) :2424–2433, 1998.
- [12] R. J. Blint, R. F. Marshall, and W. D. Watson. Calculations of the lower electronic states of CH_3^+ : a postulated intermediate in interstellar reactions. , 206 :627–631, Jun 1976.
- [13] W. Federer, H. Villinger, F. Howorka, W. Lindinger, P. Tosis, D. Bassi, and E. Ferguson. Reaction of O^+ , CO^+ , and CH^+ Ions with Atomic Hydrogen. , 52(23) :2084–2086, Jun 1984.
- [14] A. N. Heays, A. D. Bosman, and E. F. van Dishoeck. Photodissociation and photoionisation of atoms and molecules of astrophysical interest. , 602 :A105, Jun 2017.
- [15] J. K. Kim, L. P. Theard, and W. T. Huntress. Icr studies of some hydrogen atom abstraction reactions : $X+ + h2 \rightarrow xh+ + h$. *The Journal of Chemical Physics*, 62(1) :45–52, 1975.
- [16] Å. Larson, A. Le Padellec, J. Semaniak, C. Strömholm, M. Larsson, S. Rosén, R. Peverall, H. Danared, N. Djuric, and G. H. Dunn. Branching Fractions in Dissociative Recombination of CH^+_2 . , 505(1) :459–465, Sep 1998.
- [17] R. Plasil, T. Mehner, P. Dohnal, T. Kotrik, J. Glosik, and D. Gerlich. Reactions of Cold Trapped CH^+ Ions with Slow H Atoms. , 737 :60, August 2011.
- [18] P. B. Rimmer and C. Helling. A Chemical Kinetics Network for Lightning and Life in Planetary Atmospheres. , 224 :9, May 2016.
- [19] D. Talbi and R. P. Saxon. Quantum chemical calculations for a better understanding of the mechanism of $CH3(+) + H2$ radiative association. , 261 :671–676, August 1992.
- [20] R. D. Thomas, I. Kashperka, E. Vigren, W. D. Geppert, M. Hamberg, M. Larsson, M. af Ugglas, and V. Zhaunerchyk. Dissociative Recombination of $CH4+$. *Journal of Physical Chemistry A*, 117 :9999–10005, October 2013.
- [21] E. F. Van Dishoeck, W. J. Van Der Hart, and M. Van Hemert. Ab initio studies of the photodissociation processes in positive hydrocarbon ions. I. The methane ion. *Chemical Physics*, 50 :45–62, August 1980.
- [22] L. Vejby-Christensen, L. H. Andersen, O. Heber, D. Kella, H. B. Pedersen, H. T. Schmidt, and D. Zajfman. Complete Branching Ratios for the Dissociative Recombination of H_2O^+ , H_3O^+ , and CH_3^+ . , 483 :531–540, July 1997.

-
- [23] A. Zanchet, L. Bañares, M. L. Senent, and A. García-Vela. An ab initio study of the ground and excited electronic states of the methyl radical. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :33195–33203, 2016.
- [24] B. Gans, Z. Peng, N. Carrasco, D. Gauyacq, S. Lebonnois, and P. Pernot. Impact of a new wavelength-dependent representation of methane photolysis branching ratios on the modeling of Titans atmospheric photochemistry. , 223 :330–343, March 2013.
- [25] X. Liu and D. E. Shemansky. Analysis of electron impact ionization properties of methane. *Journal of Geophysical Research (Space Physics)*, 111 :A04303, April 2006.
- [26] L. Pei and J. M. Farrar. Ion imaging study of dissociative charge transfer in the $N_2^+ + CH_4$ system. , 138(12) :124304–124304, March 2013.
- [27] C. H. Sheehan and J.-P. St.-Maurice. Dissociative recombination of the methane family ions : rate coefficients and implications. *Advances in Space Research*, 33 :216–220, 2004.
- [28] V. Tarnovsky, A. Levin, H. Deutsch, and K. Becker. Electron impact ionization of? ($B x/B = 1 - 4$). *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 29 :139–152, January 1996.
- [29] J. W. Au, G. Cooper, G. R. Burton, T. N. Olney, and C. E. Brion. The valence shell photoabsorption of the linear alkanes, C_nH_{2n+2} ($n=1-8$) : absolute oscillator strengths (7-220 eV). *Chemical Physics*, 173 :209–239, June 1993.
- [30] J. Lecointre, D. S. Belic, J. J. Jureta, R. Janev, and P. Defrance. Absolute cross sections and kinetic energy release distributions for electron-impact ionization and dissociation of CD^+_4 . *European Physical Journal D*, 50 :265–278, December 2008.
- [31] H. Deutsch, K. Becker, S. Matt, and T. D. Märk. Theoretical determination of absolute electron-impact ionization cross sections of molecules. *International Journal of Mass Spectrometry*, 197 :37–69, February 2000.
- [32] Karl K. Irikura. Ab initio computation of energy deposition during electron ionization of molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(40) :7751–7760, 2017. PMID : 28925699.
- [33] R. K. Janev and D. Reiter. Collision processes of CH_y and CH_y^+ hydrocarbons with plasma electrons and protons. *Physics of Plasmas*, 9 :4071–4081, September 2002.
- [34] J. Lecointre, D. S. Belic, J. J. Jureta, R. K. Janev, and P. Defrance. Absolute cross-sections and kinetic-energy-release distributions for electron-impact ionization and dissociation of $CD\{3/^+\}$. *European Physical Journal D*, 55 :569–580, December 2009.

- [35] D. Reiter and R. K. Janev. Hydrocarbon Collision Cross Sections for Magnetic Fusion : The Methane, Ethane and Propane Families. *Contributions to Plasma Physics*, 50 :986–1013, November 2010.
- [36] Regina F. Frey and Ernest R. Davidson. Potential energy surfaces of CH^+_4 . *Journal of Chemical Physics*, 88(3) :1775–1785, Feb 1988.
- [37] R. E. Kari and I. G. Csizmadia. Near-Molecular HartreeFock Wavefunction for CH_3^+ . , 46 :1817–1823, March 1967.
- [38] P. Jensen, S. S. Wesolowski, N. R. Brinkmann, N. A. Richardson, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, and P. R. Bunker. A Theoretical Study of $\tilde{a}^4\text{A}_2 \text{CH}^+_2$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 211 :254–261, February 2002.
- [39] X. Ren, T. Pflüger, M. Weyland, W. Y. Baek, H. Rabus, J. Ullrich, and A. Dorn. High-resolution (e, 2e + ion) study of electron-impact ionization and fragmentation of methane. , 142(17) :174313, May 2015.
- [40] J. A. R. Samson, G. N. Haddad, T. Masuoka, P. N. Pareek, and D. A. L. Kilcoyne. Ionization yields, total absorption, and dissociative photoionization cross sections of CH_4 from 110-950 Å. , 90 :6925–6932, June 1989.
- [41] Maricris D. Lodriguito, György Lendvay, and George C. Schatz. Trajectory surface-hopping study of methane photodissociation dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 131(22) :224320, 2009.
- [42] Giannoula Theodorakopoulos and Ioannis D. Petsalakis. Theoretical study on the electronic states of CH^+_2 . *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 230 :205 – 211, 1991.
- [43] M. J. van der Wiel, W. Stoll, A. Hamnett, and C. E. Brion. Partial oscillator strengths (25-50 eV) of the one-electron states of CH^+_4 , measured in an (e, 2e) experiment. *Chemical Physics Letters*, 37 :240–242, January 1976.
- [44] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker, and J. Warnatz. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling : Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34 :757–1397, September 2005.
- [45] K. Vékey. Internal Energy Effects in Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 31 :445–463, May 1996.
- [46] M. Chabot, K. Béroff, P. Gratier, A. Jallat, and V. Wakelam. Reactions Forming $\text{C}_{n=2,10}^{\{(0,+)\}}$, $\text{C}_{n=2,4}\text{H}^{(0,+)}$, and $\text{C}_3\text{H}_2^{\{(0,+)\}}$ in the Gas Phase : Semiempirical Branching Ratios. , 771 :90, July 2013.
- [47] T. IdBarkach, T. Mahajan, M. Chabot, K. Béroff, N. F. Aguirre, S. Diaz-Tendero, T. Launoy, A. L. Padellec, L. Perrot, M. A. Bonnin, K. C. Le, F. Geslin, N. de Sérerville, F. Hammache, A. Jallat, A. Meyer, E. Charon, T. Pino, T. Hamelin, and V. Wakelam. Semiempirical breakdown curves

- of $C_2N^{(+)}$ and $C_3N^{(+)}$ molecules ; application to products branching ratios predictions of physical and chemical processes involving these adducts. *Molecular Astrophysics*, 12 :25–32, September 2018.
- [48] V. Wakelam, E. Herbst, J.-C. Loison, I. W. M. Smith, V. Chandrasekaran, B. Pavone, N. G. Adams, M.-C. Bacchus-Montabonel, A. Bergeat, K. Béroff, V. M. Bierbaum, M. Chabot, A. Dalgarno, E. F. van Dishoeck, A. Faure, W. D. Geppert, D. Gerlich, D. Galli, E. Hébrard, F. Hersant, K. M. Hickson, P. Honvault, S. J. Klippenstein, S. Le Picard, G. Nyman, P. Pernot, S. Schlemmer, F. Selsis, I. R. Sims, D. Talbi, J. Tennyson, J. Troe, R. Wester, and L. Wiesenfeld. A KInetic Database for Astrochemistry (KIDA). , 199 :21, March 2012.
 - [49] S. S. Prasad and Jr. Huntress, W. T. A model for gas phase chemistry in interstellar clouds. II - Nonequilibrium effects and effects of temperature and activation energies. , 239 :151–165, Jul 1980.
 - [50] J. Woodall, M. Agúndez, A. J. Markwick-Kemper, and T. J. Millar. The UMIST database for astrochemistry 2006. , 466(3) :1197–1204, May 2007.
 - [51] D. McElroy, C. Walsh, A. J. Markwick, M. A. Cordiner, K. Smith, and T. J. Millar. The UMIST database for astrochemistry 2012. , 550 :A36, Feb 2013.
 - [52] S. Díaz-Tendero, P.-A. Hervieux, M. Alcamí, and F. Martín. Statistical fragmentation of small neutral carbon clusters. *Phys. Rev. A*, 71 :033202, Mar 2005.
 - [53] K. Wohrer, M. Chabot, R. Fossé, and D. Gardès. A method for “on-line” determination of beam-jet overlaps ; application to cluster fragmentation studies. *Review of Scientific Instruments*, 71 :2025–2032, May 2000.
 - [54] David A. Dahl. Simion for the personal computer in reflection. *International Journal of Mass Spectrometry*, 200, 12 2000.
 - [55] Hassen Hamrita. *Réponse en courant des détecteurs silicium aux particules chargées et aux ions lourds*. PhD thesis, 2005. Thèse de doctorat dirigée par Borderie, Bernard Physique Paris 6 2005.
 - [56] M. Chabot, S. Della Negra, L. Lavergne, G. Martinet, K. Wohrer-Béroff, R. Sellem, R. Daniel, J. Le Bris, G. Lalu, D. Gardès, J.A. Scarpaci, P. Désesquelle, and V. Lima. Shape analysis of current pulses delivered by semiconductor detectors : A new tool for fragmentation studies of high velocity atomic clusters and molecules. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 197(1) :155 – 164, 2002.
 - [57] W. Seibt, K. E. Sundström, and P. A. Tove. Charge collection in silicon detectors for strongly ionizing particles. *Nuclear Instruments and Methods*, 113(3) :317–324, Dec 1973.

- [58] G. Martinet, S. Díaz-Tendero, M. Chabot, K. Wohrer, S. Della Negra, F. Mezdari, H. Hamrita, P. Désesquelles, A. Le Padellec, D. Gardés, L. Lavergne, G. Lalu, X. Grave, J. F. Clavelin, P. A. Hervieux, M. Alcamí, and F. Martín. Fragmentation of highly excited small neutral carbon clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :063401, Aug 2004.
- [59] M. Assié, B. Le Crom, B. Genolini, M. Chabot, D. Mengoni, J. A. Dueñas, S. Ancelin, D. Beaumel, Y. Blumenfeld, and N. de Séréville. Characterization of light particles ($Z \leq 2$) discrimination performances by pulse shape analysis techniques with high-granularity silicon detector. *European Physical Journal A*, 51 :11, Jan 2015.
- [60] Ferid MEZDARI. *Fragmentation of (multi) charged carbon clusters produced by electronic excitation and ionisation in high velocity collisions*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, July 2005. M L. ADOUI, Rapporteur Mme L. CHEN, Rapporteur M P.A. HERVIEUX Mme C. JOBLIN Mme L. TCHANG-BRILLET, Présidente du jury.
- [61] W. S. Boyle and G. E. Smith. Charge coupled semiconductor devices. *The Bell System Technical Journal*, 49(4) :587–593, April 1970.
- [62] G. F. Amelio, M. F. Tompsett, and G. E. Smith. Experimental verification of the charge coupled device concept. *Bell System Technical Journal*, 49(4) :593–600.
- [63] M. Chabot, G. Martinet, K. Béroff, T. Pino, S. Bouneau, B. Genolini, X. Grave, K. Nguyen, C. le Gailliard, and P. Rosier. Detection of atomic and molecular mega-electron-volt projectiles using an x-ray charged coupled device camera. *Review of Scientific Instruments*, 82(10) :103301–103301–9, Oct 2011.
- [64] X. Grave, R. Canedo, J. . Clavelin, S. Du, and E. Legay. Narval a modular distributed data acquisition system with ada 95 and rtai. In *14th IEEE-NPSS Real Time Conference, 2005.*, pages 5 pp.–, June 2005.
- [65] Aurélie Jallat. *Fragmentation de molécules carbonées d'intérêt astrophysique auprès des accélérateurs*. Thèse, Université PARIS Sud, 2015.
- [66] Thibaut Tuna. *Etude de la fragmentation de molécules d'intérêt astrophysique de type C_nH_m par collision atomique de haute vitesse*. Thèse, Université PARIS XI, 2008.
- [67] Juan P. Sanchez et al. Structure, ionization and fragmentation of neutral and positively charged hydrogenated carbon clusters : $c_n h_m^{q+}$. *The Journal of Physical Chemistry*, 120 :588–605, 2015.
- [68] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 384(4) :361–376, 1926.

-
- [69] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [70] D.R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 :328, 1928.
- [71] V.A. Fock. *Z. Phys.*, 15 :126, 1930.
- [72] Chr. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46 :618–622, Oct 1934.
- [73] Pople John A. Nobel lecture : Quantum chemical models. *1267-1274*, 22 :1267–1274, 1999.
- [74] Moeller C. et Plesset M. S. *Phys. Rev.*, 46 :618, 1934.
- [75] Raghavachari K. et Pople J. A. Contribution of triple substitutions of the electron correlation energy in fourth order perturbation theory. *Int. J. Quantum Chem*, 14 :91, 1978.
- [76] Raghavachari K. et al. Contribution of triple substitutions of the electron correlation energy in fourth order perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 72 :4244–4245, 1980.
- [77] Cizek J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculations of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum field theoretical methods. *J. Chem. Phys.*, 106 :4256, 1966.
- [78] Rodney J. Bartlett and George D. Purvis. Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 14(5) :561–581, 1978.
- [79] Raghavachari K. et al. A fifth-order perturbation comparison of electronic correlation theories. *Chem. Phys. Lett.*, 157 :479–483, 1989.
- [80] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B) :864–871, Nov 1964.
- [81] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A) :1133–1138, Nov 1965.
- [82] Kohn W. and Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :1133–1138, 1965.
- [83] P. A. M. Dirac. Mathematical proceedings of the cambridge philosophical society. 26 :376, 1930.
- [84] J.P. Perdrew et Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 33 :8800, 1986.
- [85] W. ; Parr R.G. Lee, C. ; Yang. *Phys. Rev. B*, 37 :785–789, 1988.
- [86] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38 :3098–3100, 1988.
- [87] J. E. Lennard-Jones. The electronic structure of some diatomic molecules. *Trans. Faraday Soc.*, 25 :668–686, 1929.

- [88] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1) :650–654, 1980.
- [89] H. B. Schlegel G. E. Scuseria M. A. Robb J. R. Cheeseman G. Scalmani V. Barone B. Mennucci G. A. Petersson H. Nakatsuji M. Caricato X. Li H. P. Hratchian A. F. Izmaylov J. Bloino G. Zheng J. L. Sonnenberg M. Hada M. Ehara K. Toyota R. Fukuda J. Hasegawa M. Ishida T. Nakajima Y. Honda O. Kitao H. Nakai T. Vreven J. A. Montgomery Jr. J. E. Peralta F. Ogliaro M. Bearpark J. J. Heyd E. Brothers K. N. Kudin V. N. Staroverov R. Kobayashi J. Normand K. Raghavachari A. Rendell J. C. Burant S. S. Iyengar J. Tomasi M. Cossi N. Rega J. M. Millam M. Klene J. E. Knox J. B. Cross V. Bakken C. Adamo J. Jaramillo R. Gomperts R. E. Stratmann O. Yazyev A. J. Austin R. Cammi C. Pomelli J. W. Ochterski R. L. Martin K. Morokuma V. G. Zakrzewski G. A. Voth P. Salvador J. J. Dannenberg S. Dapprich A. D. Daniels Ö. Farkas J. B. Foresman J. V. Ortiz J. Cioslowski M. J. Frisch, G. W. Trucks and D. J. Fox. Gaussian~09 Revision B.01, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [90] Stephan B. H. Bach and John R. Eyler. Determination of carbon cluster ionization potentials via charge transfer reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1) :358–363, 1990.
- [91] M. A. Cheeseman and J. R. Eyler. Ionization potentials and reactivity of coinage metal clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(3) :1082–1087, 1992.
- [92] Ragulan Ramanathan, Jeffrey A. Zimmerman, and John R. Eyler. Ionization potentials of small carbon clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 98(10) :7838–7845, 1993.
- [93] Eric A. Rohlfing, D. M. Cox, and A. Kaldor. Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. *The Journal of Chemical Physics*, 81(7) :3322–3330, 1984.
- [94] Mark Samosa. <https://commons.wikimedia.org/wiki/file:morse-potential.png>, 2006.
- [95] Philip M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Phys. Rev.*, 34 :57–64, Jul 1929.
- [96] M. J. Frisch et al. <http://gaussian.com/vib>.
- [97] S. Patchkovskii J. Cuny J. Frenzel A. Koster P. Calaminici H. A. Duarte S. Escalante R. Flores-Moreno A. Goursot J. Reveles D. Salahub A. Vela T. Heine, M. Rapacioli. Demonnano. 2006.

-
- [98] Mark E. Tuckerman and Glenn J. Martyna. Understanding modern molecular dynamics : techniques and applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(2) :159–178, 2000.
- [99] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. , 76 :637–649, January 1982.
- [100] Hans C Andersen. Rattle : A “velocity” version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, 52(1) :24 – 34, 1983.
- [101] M. Elstner. The scc-dftb method and its application to biological systems. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(1) :316–325, Aug 2006.
- [102] W. Matthew C. Foulkes and Roger Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 39 :12520–12536, Jun 1989.
- [103] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : Application to carbon. *Phys. Rev. B*, 51 :12947–12957, May 1995.
- [104] Odile Dutuit, Malika Aït-Kaci, Joël Lemaire, and Martine Richard-Viard. Dissociative photoionisation of methane and its deuterated compounds in the AState region. *Physica Scripta*, T31 :223–226, jan 1990.
- [105] E F. van Dishoeck, R.A. Beärda, and Marc Hemert. The photodissociation of interstellar and cometary ch2. *Astron. Ap.*, 307, 645 - 652 (1996), 307, 03 1996.
- [106] R K Janev and L P Presnyakov. Single-electron excitation and ionisation processes in atom-multicharged-ion collisions. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 13(21) :4233–4244, nov 1980.
- [107] Néstor F. Aguirre, Sergio Díaz-Tendero, Tijani IdBarkach, Marin Chabot, Karine Béroff, Manuel Alcamí, and Fernando Martín. Fully versus constrained statistical fragmentation of carbon clusters and their heteronuclear derivatives. , 150(14) :144301, Apr 2019.
- [108] K.-C. Lau and C. Y. Ng. Accurate ab initio predictions of ionization energies of hydrocarbon radicals : CH₂, CH₃, C₂H, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₃, and C₃H₅. , 122(22) :224310–224310, June 2005.
- [109] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press/Taylor and Francis, 90 edition, 6 2009.
- [110] Clifton G. Found. Ionization potentials of argon, nitrogen, carbon monoxide, helium, hydrogen and mercury and iodine vapors. *Phys. Rev.*, 16 :41–53, Jul 1920.

- [111] Alexander A. Schekochihin. Lectures on kinetic theory of gases and statistical physics, 2019.
- [112] D. Lederer B. Roulet B. Diu, C. Guthmann. *Physique statistique*. Hermann, 1996.
- [113] J. U. Andersen, E. Bonderup, and K. Hansen. On the concept of temperature for a small isolated system. *The Journal of Chemical Physics*, 114(15) :6518–6525, 2001.
- [114] Stephen E. Stein and B. S. Rabinovitch. Accurate evaluation of internal energy level sums and densities including anharmonic oscillators and hindered rotors. *Journal of Chemical Physics*, 58(6) :2438–2445, Mar 1973.
- [115] Klavs Hansen. Comparison of algorithms for the calculation of molecular vibrational level densities. *The Journal of chemical physics*, 128 :194103, 06 2008.
- [116] Jeong Hee Moon, Meiling Sun, and Myung Soo Kim. Efficient and reliable calculation of rice-ramspberger—kassel-marcus unimolecular reaction rate constants for biopolymers : Modification of beyer-swinehart algorithm for degenerate vibrations. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(6) :1063–1069, Jun 2007.
- [117] MIT OpenCourseWare. 5.62 physical chemistry ii, 2008.

Table des figures

1.1.1	Vue d'ensemble de l'expérience	9
1.1.2	Schéma du tube accélérateur	10
1.1.3	Chaînes Laddertron	10
1.1.4	Principe de la source ECR	11
1.1.5	Deux exemples de potentiels magnétiques instaurés dans la source. A gauche le puits de potentiel à fort champ magnétique. A droite le puits de potentiel à faible champ magnétique.	12
1.1.6	Optique de la source ECR	13
1.1.7	Photo du filtre de Wien (Vue de face)	13
1.1.8	Outils de diagnostic et éléments d'optique en sortie d'accélérateur	14
1.2.1	Schéma du dispositif AGAT	16
1.2.2	Multi-détecteur silicium AGAT	17
1.2.3	Illustration schématique des positions relatives du jet et du faisceau [53]	18
1.2.4	Exemple de profil de recouvrement jet-faisceau.	19
1.2.5	Système d'injection du gaz	20
1.2.6	Intérieur de la chambre de collision (a) et simulation SIMION [54] (b)	21
1.2.7	Défecteur électrostatique	22
1.2.8	Bandes d'énergie pour différents types de solides	23
1.2.9	Détecteur semi-conducteur avec polarisation (à droite) et sans po- larisation (à gauche)	24
1.2.10	Fabrication de l'EPI	25
1.2.11	Spectre en énergie du détecteur CH_n^+	26
1.2.12	Spectre brut de l'amplitude maximal en fonction de l'énergie avec un détecteur silicium de tension de polarisation de 275V.	27
1.2.13	Représentation de l'amplitude maximale du signal de courant en fonction de l'intégrale du signal de courant (proportionnelle à l'éner- gie) des fragments neutres créés dans la collision $C_7^+ \rightarrow He$ à 2 MeV/carbone [60].	28

1.2.14 Image de la caméra CCD	28
1.2.15 Schéma de la structure d'une cellule CCD.	29
1.2.16 Vue en éclatée du système de la caméra.	29
1.2.17 Spectre en énergie de la caméra	30
1.2.18 Enregistrement de l'image de la caméra	30
1.2.19 Empilement lors de la création du tampon mémoire de la caméra. .	31
1.2.20 Image intégrée du courant de fuite de la caméra. L'image de droite est la représentation tridimensionnelle du courant de fuite $I_{fuite}(x, y)$.	32
1.2.21 Correction caméra	33
1.2.22 Chambre de détection	33
1.2.23 Intérieur de la chambre de détection	34
1.3.1 Électronique pour les détecteurs silicium	36
1.3.2 Chronogramme de l'acquisition des signaux	37
1.3.3 Fonctionnement de l'acquisition	38
1.4.1 Format des données	40
1.4.2 Signaux des 8 voies du numériseur	41
1.4.3 Filtrage du signal de charge. A gauche le signal de charge non filtré du détecteur CH_y^+ . A droite le signal de charge filtré.	42
1.4.4 Spectre bidimensionnel du détecteur CH_y^+ en fonction du détec- teur silicium de neutre lors de la collision $CH_4^+ \rightarrow He$ pour la configuration sans caméra.	42
1.4.5 Signaux sommés du détecteur de H^+ sur deux voies du numériseur	43
1.4.6 spectre bidimensionnel de l'amplitude ΔQ_{moy} en fonction de l'am- plitude du signal du détecteur CH_y^+	46
1.4.7 Construction de la voie de fragmentation pour la configuration sans caméra pour un évènement	46
1.4.8 Image de la caméra avant la soustraction du fond	47
1.4.9 Spectre des distances entre deux hydrogènes pour les voies neutres.	49
1.4.10 Image de la caméra pour deux empilements de même masse. Lo- calisation et identification des fragment pour la voie $C/H/H$ et C/H_2	50
1.4.11 Construction de la voie de fragmentation pour la configuration avec caméra pour l'évènement $CH^+/H^+/H/H$	51
1.4.12 Angle d'émission des fragments	52
1.4.13 Position des impacts d'hydrogène pour la voie $C^+/H^+/H$. A gauche il s'agit d'une représentation cartésienne. A droite, il s'agit de la représentation de l'image dans le repère polaire.	53
1.4.14 Efficacité géométrique de la caméra CCD	53
1.4.15 Correction du nombre de coups de la caméra pour la voie $C^+/H^+/H$	54
1.4.16 Position de Marguerite pour contraindre l'extrapolation	55

1.4.17 A gauche, l'espace polaire accessible par Marguerite. A droite, l'efficacité du détecteur Marguerite	56
1.4.18 Distribution des hydrogènes finale corrigée pour la voie $C^+/H^+/H$	56
1.4.19 Détermination de la distribution d'énergie cinétique de l'hydrogène pour la voie $C^+/H/H$	62
2.1.1 Sections efficaces en fonction de la masse de la molécule pour plusieurs processus. a, b, c et d correspondent respectivement à la CE, ED, SI et DI.	64
3.1.1 Multiplicité de spin d'une molécule quelconque	88
3.3.1 Surface d'énergie potentielle	89
3.3.2 Énergie potentielle en fonction de la distance inter-atomique pour la molécule H_2^+	90
3.4.1 Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique en vert et anharmonique en bleu.[94]	94
3.5.1 Profil énergétique de la réaction $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$. L'énergie relative (eV) en fonction des coordonnées réactionnelles (a.u.) a été calculée au niveau de théorie B3LYP/6-311++G(3df,2p)	98
3.5.2 État de transition pour une réaction où les produits ont une énergie plus faible que l'état initial. L'énergie de dissociation est indiquée par la flèche rouge.	99
3.5.3 Application de la Relaxed scan méthode pour la voie de fragmentation $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$ (à gauche) et la voie de fragmentation $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$ (à droite).	100
4.1.1 Breakdown curves de la molécule CH_2 obtenues avec la dynamique moléculaire	110
4.2.1 Fonction générique G_k qui correspond à la probabilité d'observer la voie en fonction de l'énergie	111
4.3.1 Comparaison de deux distributions reproduisant les RB avec leur BDCs associées.	115
4.3.2 Distributions en énergie pour les C_n^+ , C_nH^+ , et C_nN^+ suivant l'excitation électronique. La courbe en trait gras est la distribution moyenne.. L'indice (T) indique que les mesures de cette espèce ont été faite au Tandem.	116
4.4.1 Génération des erreurs dues à l'incertitude sur les extensions canoniques	118
4.4.2 Distribution d'énergie restante pour deux jeux d'extensions	119

4.5.1	Breakdown curves pour la molécule de CH_2 . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC. L'énergie interne correspondant à la recombinaison dissociative (potentiel d'ionisation adiabatique) est marquée par une ligne verticale en pointillée.	124
4.5.2	Breakdown curves pour la molécule de CH_3 . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée. L'énergie interne correspondant à la recombinaison dissociative (potentiel d'ionisation adiabatique) est marquée par une ligne verticale en pointillé (à 9,74 eV).	126
4.5.3	Breakdown curves finales obtenues pour la molécule CH_4 . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC. L'énergie interne correspondant à la recombinaison dissociative (potentiel d'ionisation adiabatique) est marquée par une ligne verticale en pointillée.	128
4.5.4	Breakdown curves finales obtenues pour la molécule CH_2^+ . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC.	130
4.5.5	Breakdown curves finales obtenues pour la molécule CH_3^+ . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC.	131
4.5.6	Breakdown curves finales obtenues pour la molécule CH_4^+ . Les lignes colorées en pointillées sont les différentes voies de fragmentation. La ligne pleine en noir correspond à la distribution en énergie interne utilisée pour la BDC.	132
5.2.1	Densité d'états de la molécule CH_4	143
5.2.2	Distribution en énergie interne de vibration de la molécule CH_4 pour différentes températures.	144
5.2.3	Comparaison entre E_{int}^{moy} et $E_{int}^{eq} = (3N - 6)kT$ de la molécule CH_4 pour différentes températures	145
5.2.4	Contribution des distributions $f_{vib}^A \otimes f_{vib}^B$ et $f_{tr}^{AB}(E)$ à 4000 K pour la réaction $CH_2 + H_2$	146
5.2.5	Évolution des RBs des produits de réactions endothermiques en fonction de la température pour les deux modèles.	148

5.2.6	Évolution des RBs des produits de réactions endothermiques en fonction de la température pour les deux modèles.	150
5.2.7	Évolution des RBs des produits de la réaction $CH_2 + H^+$ en fonction de la température pour les deux modèles.	151
5.2.8	Évolution des RBs des produits de la réaction $CH_3 + H^+$ en fonction de la température pour les deux modèles.	152
5.2.9	Évolution des RBs des produits de la réaction $C + H_2^+$ en fonction de la température pour les deux modèles	153
5.2.10	Évolution des RBs des produits de la réaction $CH + H_2^+$ en fonction de la température pour les deux modèles	154
5.2.11	Évolution des RBs des produits de la réaction $CH_2 + H_2^+$ en fonction de la température pour les deux modèles	154
5.2.12	Évolution des RBs des produits de la réaction $CH + H_3^+$ en fonction de la température pour les deux modèles	155
A.1	Distribution en énergie de vibration de la molécule H_2 pour différentes températures.	178
A.2	Distribution en énergie de vibration de la molécule H_2^+ pour différentes températures.	179
A.3	Distribution en énergie de vibration de la molécule H_3^+ pour différentes températures.	180
A.4	Distribution en énergie de vibration de la molécule CH pour différentes températures.	181
A.5	Distribution en énergie de vibration de la molécule CH^+ pour différentes températures.	182
A.6	Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_2 pour différentes températures.	183
A.7	Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_2^+ pour différentes températures.	184
A.8	Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_3 pour différentes températures.	185
A.9	Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_3^+ pour différentes températures.	186
A.10	Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_4 pour différentes températures.	187
A.11	Distribution en énergie de vibration de la molécule CH_4^+ pour différentes températures.	188

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des détecteurs utilisés.	35
1.2	Déviati on angulaire et position des fragments lors de l'expérience avec $\Delta V = 35.6kV$ la tension du défecteur électrostatique	35
1.3	Comparaison des résultats des configurations 1 et 2 pour l'excitation dissociative	57
1.4	Comparaison des deux types de correction pour quelques voies de l'excitation dissociative et de la simple ionisation du CH_2^+	58
2.1	Sections efficaces mesurées pour la collision $CH_y^+ \rightarrow He$ ($y = 2 \rightarrow 4$) à 3 u.a	63
2.2	Rapports de branchement expérimentaux de dissociation des molécules CH_y créées par capture électronique.	65
2.3	Énergie cinétique moyenne en eV ($\overline{KE}$) des fragments neutres H et H_2 pour chaque voie de dissociation créée par capture électronique.	67
2.4	Rapports de branchement expérimentaux de dissociation des molécules CH_y^+ créées par excitation dissociative.	69
2.5	Énergie cinétique moyenne des fragments neutres H et H_2 pour chaque voie de dissociation créée par excitation dissociative	70
2.6	Rapports de branchement expérimentaux de dissociation de la molécule CH_2^{++} et CH_3^{++} créée par simple ionisation. Le rapport de branchement de la voie CH_3^{++} n'a pas été calculé.	71
2.7	Rapports de branchement expérimentaux de dissociation de la molécule CH_4^{++} créée par simple ionisation. Les rapports de branchement des voies CH_3^{++}/H et CH_4^{++} n'ont pas été mesurées.	72
2.8	Rapports de branchement pour la double ionisation	73
3.1	Énergies des hydrocarbures neutres.	101
3.2	Énergies des hydrocarbures simplement chargés.	102
3.3	Énergie des hydrocarbures doublement chargés.	102

3.4	Potentils d'ionisation adiabatique, en eV, calculés avec la théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) et corrigés par les énergies de point zéro (ZPE).	103
3.5	Potentils d'ionisation verticaux, en eV, calculés avec la théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) et corrigés par les énergies de point zéro (ZPE). Toutes les valeurs ont été calculées en utilisant la géométrie du système neutre. Les potentiels ont été calculés à partir de l'hydrocarbure neutre.	103
3.6	Fréquences de vibration des espèces étudiées.	104
4.1	États fondamentaux et excités des CH_y et CH_y^+ . L'état du fondamental est fixé à une énergie de 0 eV. Les valeurs absolues de ces états ont été présentées dans la section 3.6. L'énergie des états excités est référencée à celle du fondamental.	114
4.2	Valeurs canoniques des extensions des G_j [107][46, 47]	117
4.3	Comparaison des KER moyens et des valeurs moyennes des énergies restantes (DER) pour la fragmentation du CH_2	124
4.4	Comparaison des RBs obtenus par le modèle semi-empirique des BDCs ($RB_{modèle}$) et des RBs expérimentaux obtenus par Vejby-Christensen et al. (RB_{exp}) pour la recombinaison dissociative du CH_3	125
4.5	Comparaison des KER moyens et des valeurs moyennes des énergies restantes (DER) pour la fragmentation du CH_3	125
4.6	Comparaison des RBs obtenus par le modèle semi-empirique des BDCs ($RB_{modèle}$) et des RBs expérimentaux obtenus par Thomas et al. (RB_{exp}) pour la recombinaison électronique dissociative du CH_4^+	127
5.1	Rapports de branchement pour les réactions neutre-neutre à température proche de 0 K. Endo signifie que la réaction est endothermique.	136
5.2	Rapports de branchement pour les réactions neutre-chargé à une température proche de 0 K.	137
5.3	Rapports de branchement pour les transferts de charge avec l'Hélium.	139
5.4	Rapports de branchement pour les transferts de charge avec l'Argon.	139
5.5	Rapports de branchement pour les réactions de type $CH_y^+ + H^-$ à 0 K.	140

Titre : Fragmentation des hydrocarbures $\text{CH}_y^{(+)}$ ($y=2-4$) par collision. AGAT@ANDROMEDE.

Mots clés : hydrocarbures, fragmentation, rapports de branchement, milieu interstellaire, collision.

Résumé : Dans le milieu interstellaire, parmi les 200 molécules observées, les hydrocarbures sont présents en abondance. La formation des hydrocarbures $\text{CH}_y^{(+)}$ se fait entre un C^+ et un atome d'hydrogène ou une molécule. Par la suite, ces hydrocarbures réagissent entre eux pour former des hydrocarbures plus gros. Ils sont donc les précurseurs de tous les hydrocarbures présents dans le milieu interstellaire ; il est par conséquent nécessaire de les étudier en détail. Ces hydrocarbures $\text{CH}_y^{(+)}$ sont soumis à divers processus physiques dans le milieu interstellaire notamment la collision avec un électron, l'absorption d'un photon ultraviolet ou d'un rayon cosmique. Ils vont être excités par ces processus et gagner un excès d'énergie qu'ils vont libérer par fragmentation, ce qui a pour conséquence de redistribuer les espèces. Des simulations précises dans la chimie du milieu interstellaire nécessitent donc une connaissance précise des taux de réaction et des rapports de branchement de fragmentation. Afin de documenter tous ces rapports de branchement, peu importe le processus physique ou chimique mis en jeu, nous avons construit expérimentalement des « breakdown curves » semi-empiriques qui sont les rapports de branchement des voies de fragmentation en fonction de l'énergie interne déposée lors du processus.

L'expérience a été réalisée en utilisant le multi détecteur silicium AGAT et l'accélérateur ANDROMEDE. Les molécules $\text{CH}_y^{(+)}$ produites à haute vitesse (3 u.a) collisionnent avec des atomes d'Hélium au repos dans le référentiel du laboratoire. Le dispositif expérimental permet de détecter tous les fragments, même les neutres, et de résoudre toutes les voies de fragmentation. Nous avons mesuré les rapports de branchement de fragmentation des CH_y^{q+} ($y=2-4$, $q=0-3$) et les distributions d'énergie cinétique des fragments neutres.

A partir des rapports de branchement, des distributions d'énergie cinétique et des énergies de dissociation théorique, nous avons construit les breakdown curves qui se sont révélées en bon accord avec des rapports de branchement expérimentaux déjà existant dans la littérature pour la photodissociation, la recombinaison dissociative et les collisions électroniques. Enfin, un modèle a été développé pour prédire les rapports de branchement de réactions chimiques ainsi que leur évolution avec la température.

Title : Fragmentation of hydrocarbons $\text{CH}_y^{(+)}$ ($y=2-4$) by collision. AGAT@ANDROMEDE.

Keywords : Hydrocarbons, fragmentation, branching ratio, interstellar medium, collision

Abstract : In the interstellar medium, among the 200 molecules observed, the hydrocarbons are in abundance. The formation of hydrocarbons $\text{CH}_y^{(+)}$ is done between a C^+ and a hydrocarbon atom or molecule. Thereafter, these hydrocarbons are reacting between them to form bigger hydrocarbons. Therefore, they are the precursor of all the hydrocarbons present in the interstellar medium, so it is necessary to study them in details. These hydrocarbons $\text{CH}_y^{(+)}$ are under a lot of different physical processes in the interstellar medium including the collision with an electron, the absorption of an ultra violet photon or a cosmic ray. They will be excited by these processes and gain excess energy they will liberate by fragmentation which leads to a redistribution of species. Therefore, a precise knowledge of the reaction rate and of the branching ratios of the fragmentation is needed to do specific simulations in the chemistry of the interstellar medium. In order to document all these branching ratios, no matter the physical or chemical process at stake, we experimentally built semi-empirical breakdown curves which are the branching ratios of the paths of fragmentation as a function of the internal energy of the molecule.

The experiment was done using the AGAT silicon multi-detector and the ANDROMEDE accelerator. $\text{CH}_y^{(+)}$ molecules produced at high velocity (3 u.a.) are collided with Helium atoms at rest in the lab. Thanks to the experimental developments, all fragments, neutral or charged, are separately identified, allowing to resolve all fragmentation channels. Therefore, we have been able to measure fragmentation branching ratios for CH_y^{q+} ($y=2-4$, $q=0-3$) and the kinetic energy distributions of the neutral fragments.

From the branching ratios, the kinetic energy distributions and the theoretical dissociation energies we built breakdown curves that revealed to be in accordance with the experimental branching ratios which already exists in the literature concerning the photo dissociation, the dissociative recombination and the electronic collisions. Finally, a model has been developed to predict the chemical reactions of the branching ratios as well as to predict their evolution with the temperature.

