

Table de matière II

CHAPITRE II STRUCTURE DES IONS MOLECULAIRES ETUDIES ET REVUE DES TRAVAUX THEORIQUES 2

II.1	OXYGENE : O_2	2
II.1.1	Structure de la molécule O_2 et de l'ion O_2^+	2
II.1.2	Structure de l'ion moléculaire O_2^{2+}	5
II.2	ACETYLENE : C_2H_2	7
II.2.1	Structure et géométrie de la molécule C_2H_2	7
1.	C_2H_2 : « Acétylène, HCCH ».....	8
2.	C_2H_2 : « Vinylidène, H_2CC ».....	11
II.2.2	Les ions moléculaires $C_2H_2^+$ et $C_2H_2^{2+}$	12
II.3	LE RADICAL ETHYNYL C_2H ET SES IONS C_2H^+ ET C_2H^{2+}	13
II.4	REVUE DES CALCULS DE SECTION EFFICACE D'IONISATION DES IONS MOLECULAIRES.....	15
II.4.1	Formalismes combinant des expressions de sections efficaces.....	15
II.4.2	Formalisme de Khare et ses collaborateurs.....	16
II.4.3	Formalisme de Kim et Rudd (Modèle de Collision Binaire de Bethe (BEB)).....	17
II.4.4	Formalisme de Deutsch-Märk (DM).....	18
II.5	THEORIES QUANTIQUES.....	19
II.5.1	Section efficace d'ionisation de la molécule H_2O	19
II.5.2	Théorie d'excitation dissociative des ions moléculaires.....	20
II.6	SECTIONS EFFICACES DE PROCESSUS COLLISIONNELS PAR IMPACT D'ELECTRONS DES HYDROCARBURES (JANEV ET REITER 2002).....	21
II.6.1	Comportement des sections efficaces des processus collisionnels de C_xH_y et de $C_xH_y^+$	21
II.6.2	Sections efficaces des processus collisionnels de $C_2H_y^+$	22
1.	Expression du seuil.....	22
2.	Expression du KER.....	24
II.6.3	Paramètres relatifs aux ions $C_2H_2^+$ et C_2H^+	24

Chapitre II Structure des ions moléculaires étudiés et revue des travaux théoriques

Ce chapitre débute par un aperçu sur la structure et la géométrie de la molécule O_2 et des ions correspondants O_2^+ et O_2^{2+} , de la molécule C_2H_2 et des ions correspondants $C_2H_2^+$ et $C_2H_2^{2+}$ et du radical C_2H et des ions correspondants C_2H^+ et C_2H^{2+} . Nous avons rappelé dans l'annexe A, les notions de liaison dans une molécule et de la théorie de l'hybridation d'orbitales atomiques. Nous passerons en revue les quelques théories traitant de l'ionisation simple et de l'excitation dissociative des ions moléculaires. Nous présenterons les modèles empiriques relatifs aux hydrocarbures de Janev et Reiter (2002).

II.1 Oxygène : O_2

II.1.1 Structure de la molécule O_2 et de l'ion O_2^+

La configuration électronique de l'atome d'oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$. La configuration électronique de l'état fondamental de la molécule d'oxygène diatomique O_2 est : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ qui est un triplet $X^3\Sigma_g^-$. Le diagramme de la molécule d'oxygène est représenté dans la figure (II.1), les orbitales moléculaires sont obtenues en utilisant l'approximation de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals L.C.A.O). Energétiquement, les orbitales moléculaires liantes (σ , π ...) sont en dessous des orbitales atomiques et les orbitales moléculaires antiliantes (σ^* , π^* ...) sont au-dessus. Les derniers niveaux occupés par des électrons sont les niveaux antiliants π^* .

Afin de comparer la stabilité de la molécule neutre d'oxygène par rapport aux ions qui lui sont associés, on définit l'indice de liaison n de la manière suivante :

$$n = \frac{(n_l - n_l^*)}{2}$$

où n_l et n_l^* sont les nombres d'électrons dans les orbitales liantes et les orbitales antiliantes, respectivement. Plus l'indice n est grand, plus l'énergie de la liaison augmente et plus sa distance internucléaire d'équilibre (R_e (O-O)) diminue. Dans le tableau II.1 nous constatons que l'extraction d'un ou deux électrons du niveau anti-liant $1\pi_g$ stabilise la molécule neutre, en effet l'indice de liaison augmente et la liaison est plus courte. Par contre, l'apport d'un ou deux électrons au niveau anti-liant la déstabilise, l'indice de liaison diminue et la liaison est plus longue.

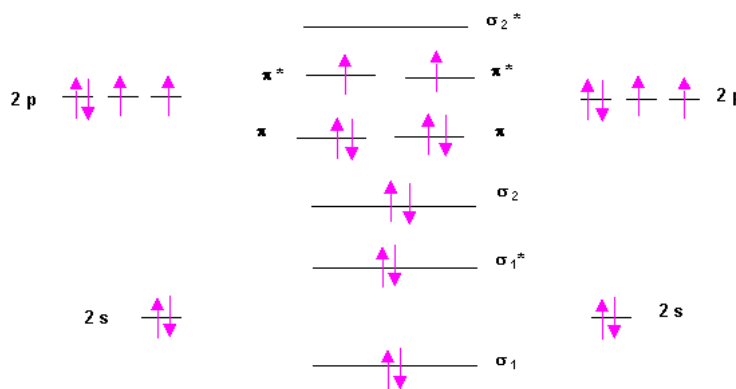


Figure II. 1. Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule diatomique homonucléaire O_2 . La configuration électronique de l'état fondamental de O_2 est :

$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$. (*) indique les orbitales antiliantes

Molécule ou ion	O ₂ ²⁺	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻
Nombres d'électrons liants, n _l	8	8	8	8	8
Nombres d'électrons antiliants, n _l [*]	2	3	4	5	6
Indice de liaisons, n	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0
R _e (O-O) (Å)	1.06	1.1227 ⁽¹⁾	1.2074 ⁽¹⁾	1.26	1.49

Tableau II.1. Evolution de l'indice de liaison, ⁽¹⁾ R. Daudel (1962)

Suivant l'énergie de l'électron ionisant, l'interaction avec une molécule O₂ peut donner naissance à un ion O₂⁺, soit dans son état fondamental, soit dans un de ses états excités. L'état fondamental de O₂⁺ est 1σ_g² 1σ_u² 2σ_g² 2σ_u² 3σ_g² 1π_u⁴ 1π_g¹, X²Π_g. La forme des courbes de potentiel dépend de la nature de l'orbitale moléculaire à partir de laquelle l'électron a été extrait, la figure (II.2.a) montre les états électroniques excités de O₂⁺ dans le cas où un électron antilient a été extrait et la figure (II.2.b) montre la forme de l'état métastable c⁴Σ_u⁻, obtenu par extraction d'un électron profond du niveau liant 2σ_u. La figure (II.2.a) montre aussi que tous les états électroniques de O₂⁺ au-dessus de 19 eV par rapport à O₂ peuvent se dissocier. Il en va de même pour les niveaux vibrationnels (v = 4-6) de l'état stable le plus élevé, b⁴Σ_g⁻, se trouvant au-dessus de la première limite de dissociation (Eland et al 1998). Les tableaux II.2 et II.3 donnent les configurations électroniques des orbitales moléculaires de O₂⁺ ainsi que leur durée de vie.

Etats	R _e (Å)	Configuration électronique ⁽³⁾					
		2σ _g	2σ _u	3σ _g	1π _u	1π _g	3σ _u
X ² Π _g	1.123 ⁽¹⁾	2	2	2	4	1	0
a ⁴ Π _u	1.381 ⁽¹⁾	2	2	2	3	2	0
A ² Π _u	1.409 ⁽¹⁾	2	2	2	3	2	0
b ⁴ Σ _g ⁻	1.279 ⁽¹⁾	2	2	1	4	2	0
c ⁴ Σ _u ⁻	1.16 ⁽²⁾	2	1	2	4	2	0

Tableau II. 2. Configuration électronique des orbitales moléculaires de O₂⁺. ⁽¹⁾Singh et al 1966, ⁽²⁾ Tanaka et al 1979, ⁽³⁾ Gilmore et al 1965.

Etats	X ² Π _g ⁽¹⁾	a ⁴ Π _u (exp) ⁽²⁾	A ² Π _u (exp) ⁽²⁾	b ⁴ Σ _g ⁻ (exp)	c ⁴ Σ _u ⁻ (Th) ⁽⁴⁾
v = 0 v = 1 v = 2 v = 3 v = 4 v = 5 v = 6 v = 7	10 ⁵ -10 ⁷	> 10 ⁻³	(677±5) 10 ⁻⁹ (679±5) 10 ⁻⁹ (679±5) 10 ⁻⁹ (666±5) 10 ⁻⁹ (671±5) 10 ⁻⁹ (680±5) 10 ⁻⁹ (675±5) 10 ⁻⁹ (676±5) 10 ⁻⁹	⁽²⁾ (1.12±0.04) 10 ⁻⁶ ⁽²⁾ (1.10±0.05) 10 ⁻⁶ ⁽²⁾ (1.22±0.04) 10 ⁻⁶ ⁽³⁾ (~ 0.1) 10 ⁻⁹ ⁽³⁾ (~ 0.1) 10 ⁻⁹ ⁽³⁾ (~ 0.1) 10 ⁻⁹	1 10 ⁻⁸ 5 10 ⁻¹¹ 4 10 ⁻¹³

Tableau II. 3. Durée de vie (secondes) de quelques états électroniques excités de l'ion O₂⁺, ⁽¹⁾Walls et al (1974), ⁽²⁾Krupenie (1972), ⁽³⁾ Eland et al (1998) et ⁽⁴⁾ Tanaka et al (1979).

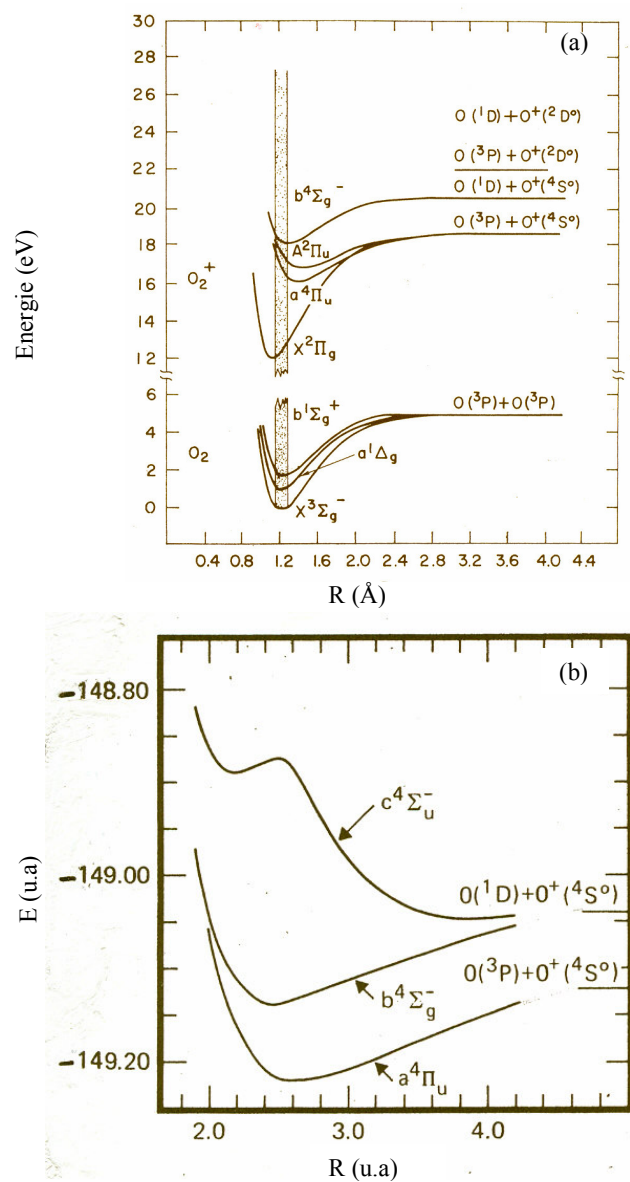


Figure II. 2. (a) Partie inférieure des courbes d'énergie potentielle relatives à la molécule et à divers états excités de l'ion moléculaire de l'oxygène (McGowan et al 1964). (b) Forme de la courbe lorsqu'on extrait un électron liant d'une couche profonde (Tanaka et al 1979).

II.1.2 Structure de l'ion moléculaire O_2^{2+}

La configuration électronique des différents états de l'ion doublement chargé O_2^{2+} est donnée dans le tableau II. 4.

Etats	Configuration électronique					
	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$
$1\Sigma_g^+$ (état fondamental)	2	2	2	4	0	0
$1\Sigma_g^+$	2	2	2	2	2	0
$1,3\Sigma_u^+$, $1,3\Sigma_u^-$, $1,3\Delta_u$	2	2	2	3	1	0
	2	2	2	1	3	0
$1,3\Sigma_u^+$	2	2	1	4	0	1
$1\Sigma_g^+$	2	2	0	4	2	0
$3\Pi_g$	2	2	1	4	1	0
$1,3\Pi_u$	2	1	2	4	1	0
$1,3\Pi_u$	2	2	1	3	2	0

Tableau II.4. Configuration électronique des orbitales moléculaires de l'état fondamental et des états excités de O_2^{2+} (Fournier et al 1992).

Des études expérimentales en coïncidence TOF (time-of-flight) et des calculs ab initio CASSCF (Complete-Active-Space Self-Consistent-Field) et MRCI (Multi-Reference Configuration Interaction) ont permis, entre autres, d'établir les limites de dissociation des états électroniques de l'ion O_2^{2+} (Lundqvist et al 1996), ils sont présentés dans la figure (II.3).

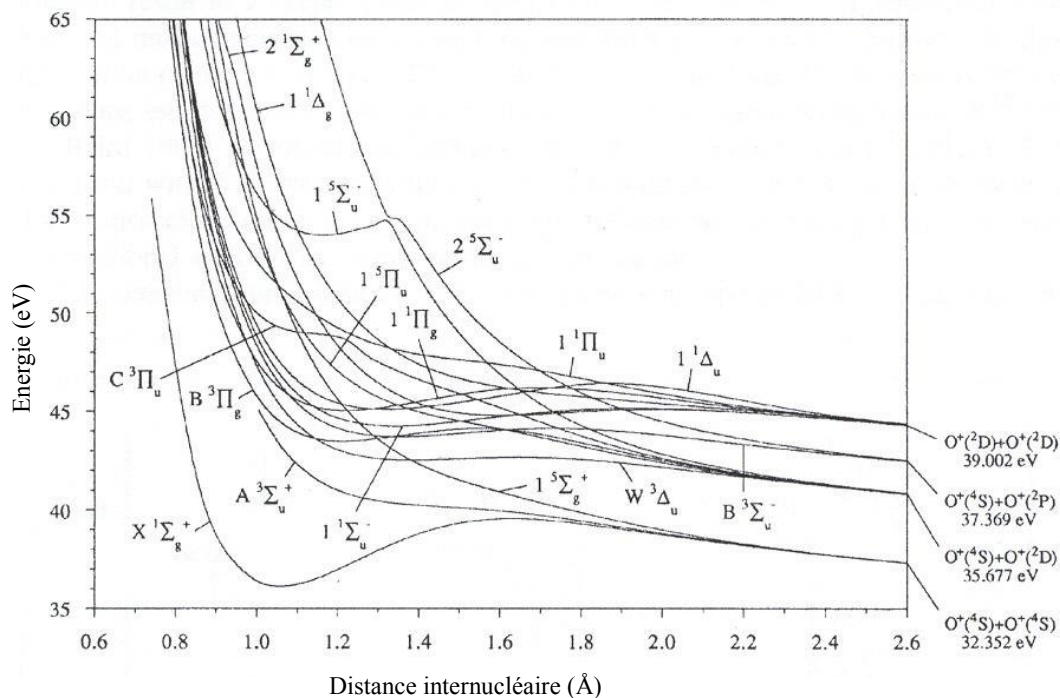


Figure II. 3. Courbes de potentiel de O_2^{2+} à partir des calculs CASSCF-MRCI (Lundqvist.1996).

Plusieurs prédissociations électroniques de O_2^{2+} sont possibles à cause de la multiplicité de ses états électroniques, le couplage des différentes courbes d'énergie de potentiel est possible : couplage spin-orbite, couplage spin-spin et le couplage par l'intermédiaire de la partie rotationnelle de l'Hamiltonien. Edvardsson et al (1998), se basant sur des calculs ab initio (Configuration Interaction : CI), ont calculé la durée de vie de différents états (voir

Tableau II. 5). Ils ont conclu que la production de fragments ioniques par prédissociation des états métastables de l'ion O_2^{2+} est dominée par le couplage spin-orbite avec des états électroniques purement répulsifs (fig.II.4).

Etats	$1^1\Pi_g$		$1^1\Sigma_u^-$		$1^1\Delta_u$	
	τ_t (s)	$\tau_{c\ s-o}$ (s)	τ_t (s)	$\tau_{c\ s-o}$ (s)	τ_t (s)	$\tau_{c\ s-o}$ (s)
$v = 0$	stable	0.22×10^{-4}	stable	5.12×10^{-3}	stable	76.79×10^{-9}
$v = 1$	stable	0.17×10^{-3}	stable	10.44×10^{-6}	stable	0.58×10^{-9}
$v = 2$	stable	0.17×10^{-3}	stable	52.69×10^{-9}	stable	14.07×10^{-12}
$v = 3$	stable	0.57×10^{-3}	stable	0.56×10^{-9}	stable	0.94×10^{-12}
$v = 4$	4.78	0.10×10^{-3}	stable	54.34×10^{-12}	stable	0.20×10^{-12}
$v = 5$	----	----	1.18	19.07×10^{-12}	----	----

Tableau II. 5. (Edvardsson et al 1998). τ_t (s) est le temps de vie suite à un effet tunnel et $\tau_{c\ s-o}$ (s) est le temps de vie suite a un couplage spin-orbite.

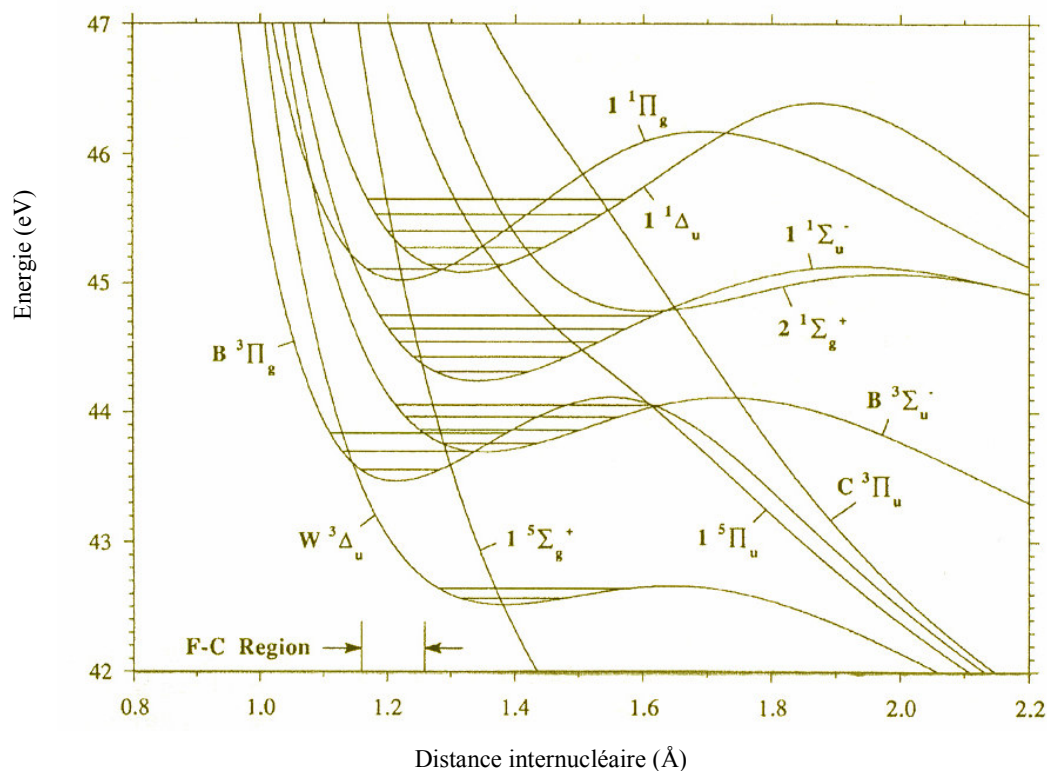
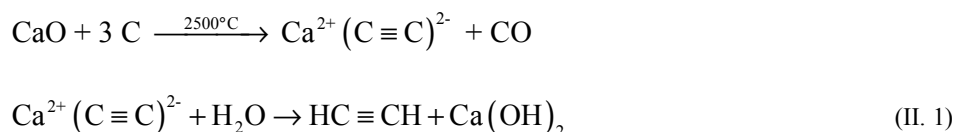


Figure II. 4. Vue étendue des courbes de potentiel de O_2^{2+} (Lundqvist 1996).

II.2 Acétylène : C₂H₂

L'acétylène ou l'éthyne de formule brute C₂H₂ est présent dans le milieu interstellaire et dans les étoiles. Il est le premier terme de la famille des alcynes ou des hydrocarbures acétyléniques de formule générale C_nH_{2n-2} caractérisés par une liaison triple carbone-carbone. Les alcynes sont tous artificiels sur la terre, l'acétylène de structure (H–C≡C–H) n'est devenu accessible que par la découverte du carbure de calcium, CaC₂. Ce dernier a été obtenu dans l'industrie ancienne à partir du coke et de la chaux à haute température (>2500°C). Le carbure formé est hydrolysable en chaux et en acétylène. Cette réaction fut une voie importante de la carbochimie européenne à la fin du XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle (Bruylants et al 1962) :



De nombreux autres procédés de fabrication de C₂H₂ existent, à partir d'hydrocarbures saturés (méthane, essences légères) et même à partir du pétrole brut, ou par pyrolyse (arc électrique). L'instabilité au choc de l'acétylène comprimé a longtemps retardé son utilisation dans la vie courante. De nos jours, cette instabilité est supprimée par l'utilisation de bouteilles en acier remplies d'un support poreux contenant de l'acétone, permettant la mise en solution sous pression de l'acétylène. L'existence de ces bouteilles permet l'usage du chalumeau oxy-acétylénique (oxycoupage des tôles même sous l'eau, du fait de la très forte exothermicité de la réaction de combustion) (Bruylants et al 1962).

II.2.1 Structure et géométrie de la molécule C₂H₂

La molécule C₂H₂ est la structure la plus simple des hydrocarbures alcynes C₂H_{2n-2}, cependant elle peut avoir deux isomères de constitution, l'un caractérisé par une liaison triple entre les deux carbones, c'est l'acétylène HCCH et l'autre moins probable caractérisé par une liaison double, c'est le vinylidène HHCC. Le Tableau II.6 regroupe quelques paramètres qui leur sont associés et la figure (II.5) schématise la corrélation **existante** entre les premiers états de l'acétylène, du vinylidène et de leurs ions.

Molécule ou ion	C ₂ H ₂ ⁻		C ₂ H ₂		C ₂ H ₂ ⁺		C ₂ H ₂ ²⁺ (2)	
	HCCH ⁻	H ₂ CC ⁻⁽¹⁾	HCCH ⁽²⁾	H ₂ CC ⁽¹⁾	HCCH ⁺⁽³⁾	H ₂ CC ⁺⁽¹⁾	HCCH ²⁺	H ₂ CC ²⁺
état fondamental	---	$\tilde{X}^2 B_2$	$X^1 \Sigma_g^+$	$X^1 A_1$	$\tilde{X}^2 \Pi_u$	$\tilde{X}^2 B_1$	$^3 \Sigma_g^-$	$^3 B_1$
R _e (C-C) (Å)	---	1.360	1.216	1.310	1.234	1.396	1.344	1.398
R _e (C-H) (Å)	---	1.092	1.062	1.082	1.075	1.092	1.137	1.151
$\widehat{\text{HCH}} (^\circ)$	---	113.7°	180°	118.7°	180°	118.7°	180°	122.5°

Tableau II.6. ⁽¹⁾ (Rosmus et al 1981), ⁽²⁾ (Duflo et al 1995), ⁽³⁾ (Lee et al 1987)

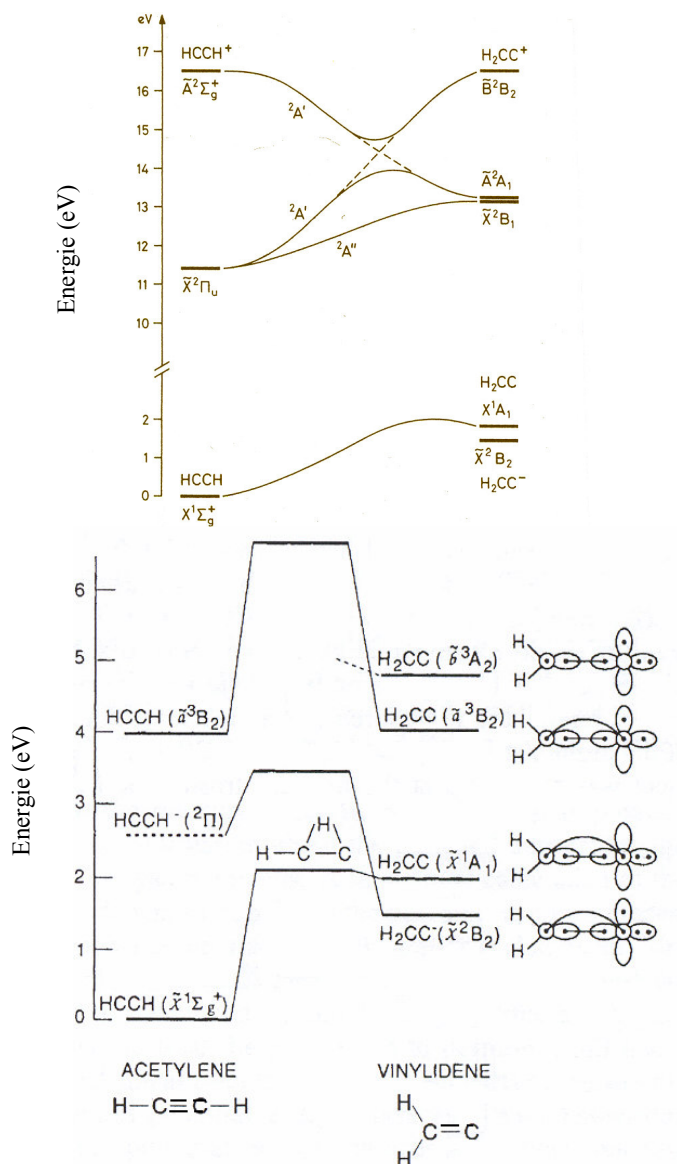


Figure II. 5. Corrélation entre les premiers états de l'acétylène, vinylidène et leurs ions (Rosmus et al 1981, Jensen et al 2000).

1. C_2H_2 : « Acétylène, HCCH »

Dans cette molécule, les deux atomes de carbone sont dans un état d'hybridation de type sp (détaillée dans l'annexe A). Chaque atome de carbone a une orbitale $1s$, deux orbitales $2p$ et deux orbitales hybrides sp (fig. II.6.a). La seule disposition des orbitales sp qui minimise au maximum les répulsions est leur alignement, faisant ainsi un angle de 180° entre elles et offrant une géométrie linéaire à la molécule d'acétylène. La figure (II.6.b) montre une disposition en trois dimensions des orbitales moléculaires de l'acétylène ; elles sont formées de la manière suivante :

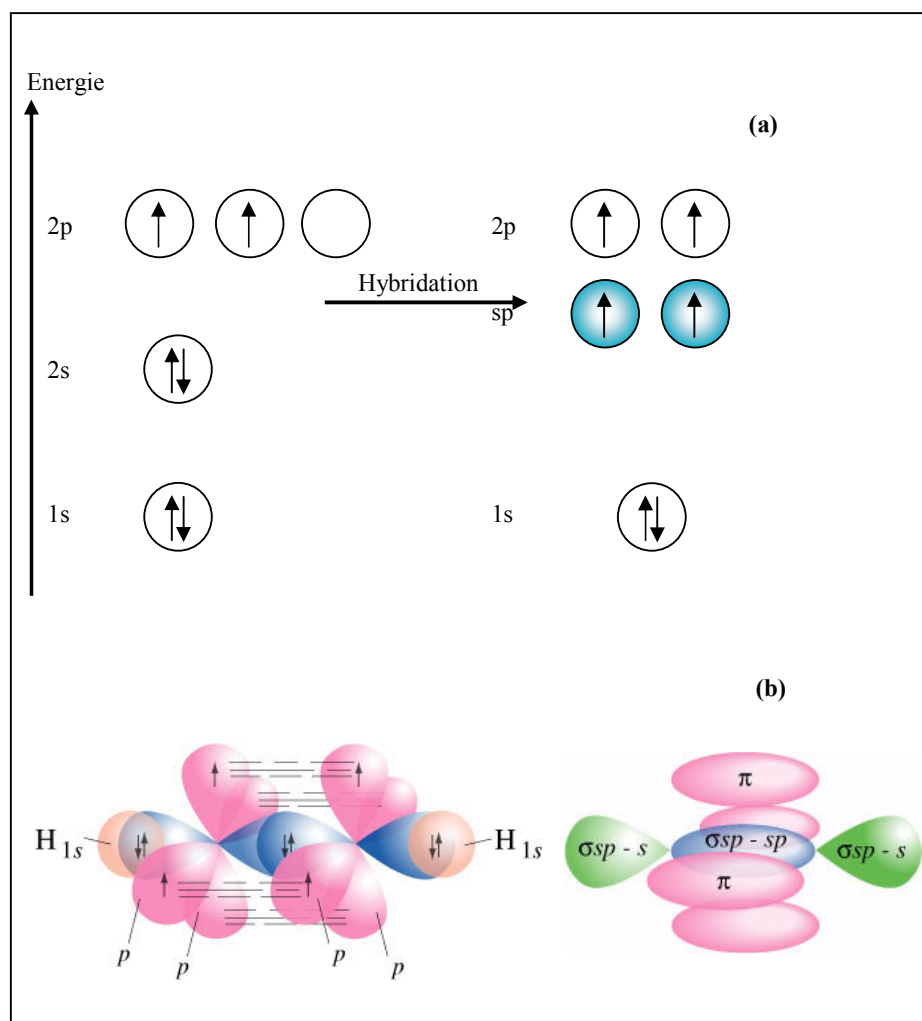


Figure II.6. (a) Hybridation sp d'un atome de carbone. (b) Orbitales moléculaires de l'acétylène (HCCH).

1. Une fusion axiale de deux orbitales hybrides "sp", provenant chacune d'un atome de carbone différent. On obtient ainsi une orbitale moléculaire de type " σ " entre les deux atomes de carbone.
2. Deux autres fusions axiales, chacune entre une orbitale atomique hybride sp d'un des atomes du carbone et une orbitale atomique 1s de l'atome d'hydrogène.
3. Deux fusions latérales des deux orbitales p pures, 2px et 2pz, provenant chacune de deux atomes de carbone, px-px et pz-pz. On obtient ainsi deux orbitales moléculaires de type " π " entre les deux atomes de carbone.

L'acétylène est une molécule polyatomique non conjuguée ; c'est-à-dire le groupe de molécules qui comprend des composés formés uniquement de liaisons simples ou ne contenant éventuellement que des liaisons multiples isolées séparées par plusieurs liaisons simples des autres liaisons multiples ou des doublets libres. L'énergie de ce groupe de molécules est la somme des énergies de leurs liaisons, considérées comme liaisons localisées et considérant la molécule comme une simple juxtaposition de liaisons diatomiques.

La molécule HCCH peut être considérée comme une molécule à deux centres de charge égale. On peut la considérer comme équivalente à la molécule N_2 , elles sont isoélectroniques et peuvent donc avoir la même configuration électronique sur leur couche de valence (figure A.2, annexe A). La figure (II.7) présente le diagramme de Walsh (Wetmore et al 1978) pour les molécules HAAH, il montre que la molécule C_2H_2 peut

avoir une forme linéaire de symétrie $D_{\infty h}$ (l'état fondamental), ou une forme cis ou trans (états excités), de symétrie C_{2h} ou C_{2v} , respectivement. Et la figure (II.8) présente les modes normaux de vibration d'une molécule X_2Y_2 pour les configurations trans (C_{2h}), linéaires ($D_{\infty h}$) et cis (C_{2v}).

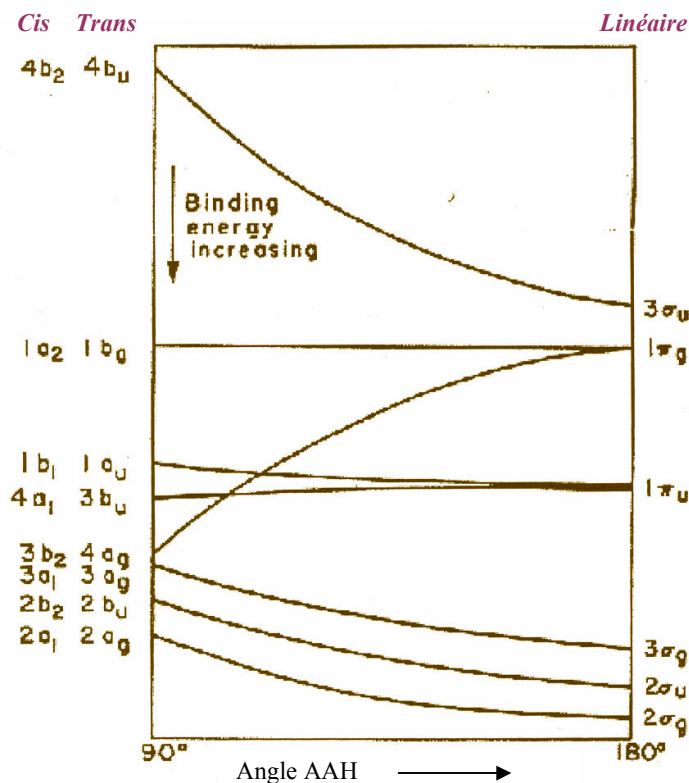


Figure II. 7. Diagramme de Walsh pour les molécules X_2Y_2 , variation de l'énergie des orbitales moléculaires entre les géométries trans et Cis (90°) et linéaire (180°) (Wetmore et al 1978).

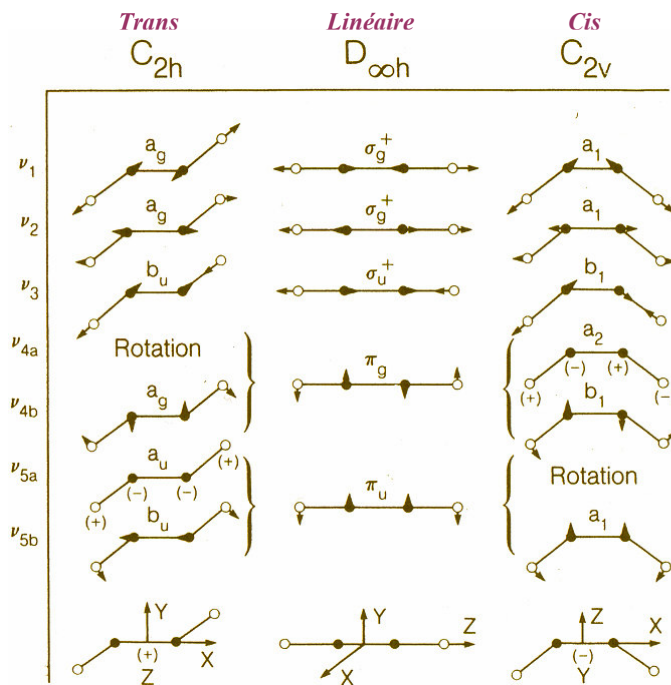


Figure II. 8. Les modes normaux de vibration dans la molécule X_2Y_2 dans les trois configurations : cis, trans et linéaire (Reutt et al 1986).

2. C₂H₂: « Vinylidène, H₂CC »

Dans le vinylidène, les deux atomes de carbone sont cette fois-ci dans un état d'hybridation sp^2 (fig. II.9.a) offrant ainsi à cette molécule une géométrie trigonale plane. Chaque atome de carbone possède trois orbitales hybrides sp^2 , disposées à environ 120° l'une de l'autre et une orbitale pure p dans un plan qui leur est perpendiculaire (fig. II.9.b). Les orbitales moléculaires sont formées de la manière suivante :

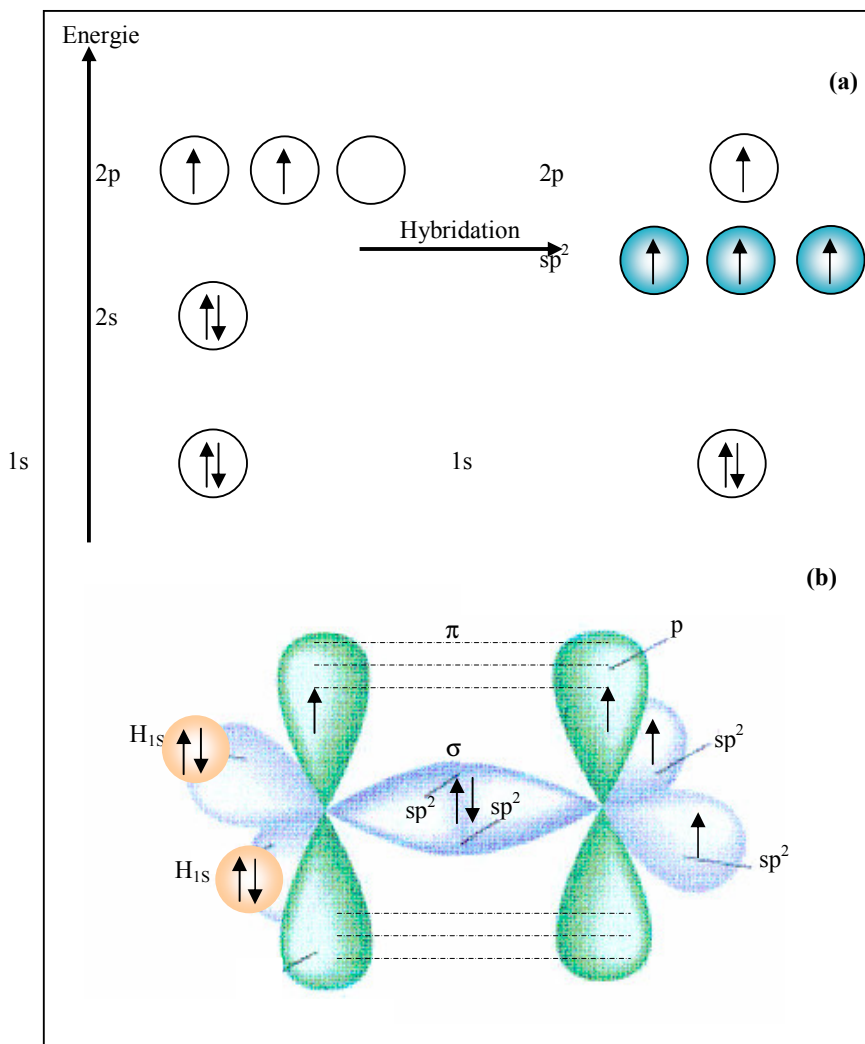
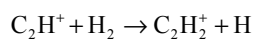
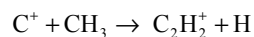
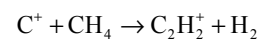


Figure II.9. (a) Hybridation sp^2 d'un atome de carbone. (b) Orbitales moléculaires du vinylidène (HHCC).

1. Une fusion axiale entre deux orbitales atomiques hybrides sp^2 , provenant chacune d'un atome de carbone différent créant ainsi une liaison σ .
2. Deux autres liaisons de type " σ " entre les deux autres orbitales sp^2 restantes d'un des deux atomes de carbone d'une part et des deux orbitales 1s des deux atomes d'hydrogène d'autre part.
3. Une fusion latérale entre les deux orbitales atomiques pures provenant chacune d'un atome de carbone différent créant ainsi une liaison " π ".
4. Les deux orbitales atomiques hybrides sp^2 , de l'autre atome de carbone, contiennent chacune un électron.

II.2.2 Les ions moléculaires $C_2H_2^+$ et $C_2H_2^{2+}$

Les ions $C_2H_2^+$ sont présents dans l'espace interstellaire et sont formés selon une des réactions suivantes (Derkatch et al 1999):



L'état fondamental de la molécule C_2H_2 est le singlet $^1\Sigma_g^+$ de configuration électronique $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4$, il appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. L'état fondamental de l'ion moléculaire $C_2H_2^+$, $X^2\Pi_u$, est obtenu par extraction d'un électron de l'orbitale $1\pi_u$, donnant lieu à la configuration $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^3$ de groupe de symétrie $D_{\infty h}$.

L'ion $C_2H_2^{2+}$, ayant une liaison double entre les deux atomes de carbone, est obtenu par extraction de deux électrons π de la molécule C_2H_2 formant ainsi la configuration électronique fondamentale $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^2$. Cette configuration donne trois états liés de forme linéaire (fig. II.10) : l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$.

L'étude expérimentale PEPICO (Photoelectron-Photoion-photoion coincidence) réalisée par Thissen et al (1993) sur la fragmentation des ions doublement chargés $C_2H_2^{2+}$ a révélé l'existence de plusieurs structures géométriques dépendant de la configuration et dépendant des valeurs des paramètres internes de la molécule à savoir : les angles et la longueur des liaisons. La géométrie des ions moléculaires joue un rôle important dans les processus de collision et dans l'interprétation des spectres de fragmentation.

Isomère $HCCH^{2+}$

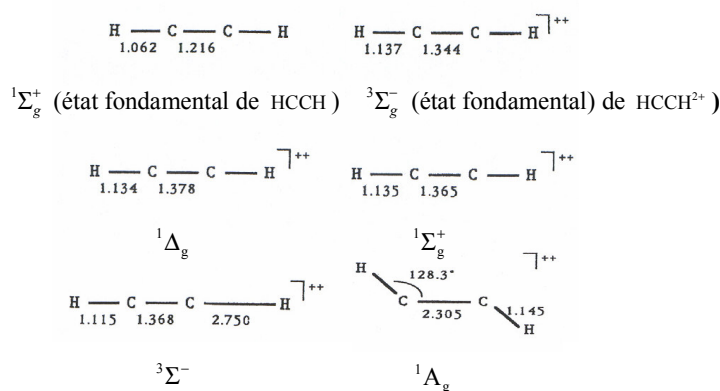


Figure II. 10. Géométrie d'équilibre des états électroniques de l'ion $HCCH^{2+}$, la longueur des liaisons est en Å, (Duflo et al 1995).

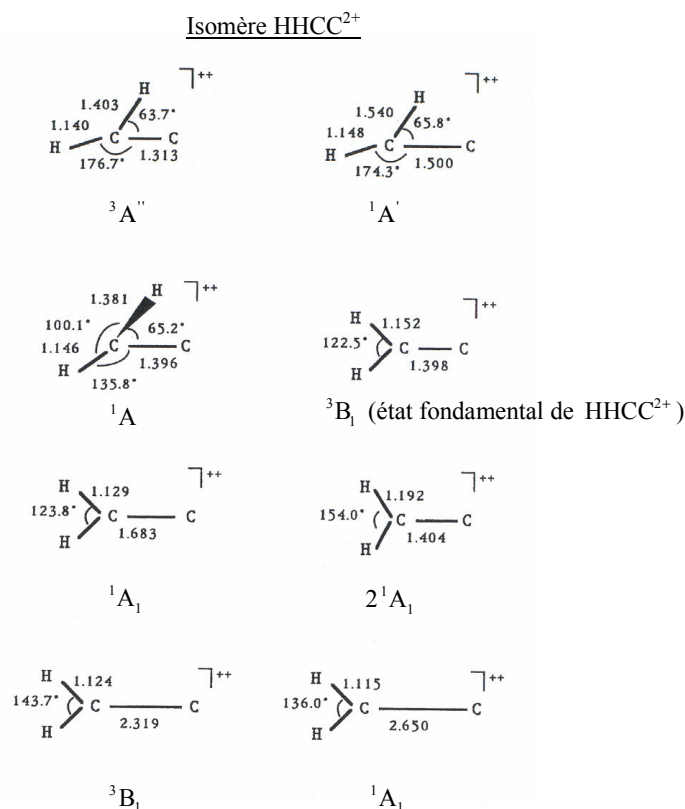


Figure II. 10. Géométrie d'équilibre des états électroniques de l'ion HHCC²⁺, la longueur des liaisons est en Å, (Duflot et al 1995).

II.3 Le radical éthyne C₂H et ses ions C₂H⁺ et C₂H²⁺

La première détection dans l'espace du radical éthyne remonte à 1974 par Tucker et al. On s'attend à ce qu'il soit abondant dans les étoiles riches en carbone et à ce qu'il joue un rôle important dans les réactions chimiques intermédiaires dans les processus interstellaires (Largo et al 1989). Sa configuration électronique fondamentale est $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$, son état fondamental est $^2\Sigma^+$. L'extraction d'un électron donne les configurations électroniques de l'ion C₂H⁺ rassemblées dans le Tableau II. 7 ci-dessous.

Configuration	Forme linéaire (C _{∞v})	Forme courbée (C _s)
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^0$	$^1\Sigma^+$	$^1A'$
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1$	$^3\Pi$	$^3A', ^3A''$
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1$	$^1\Pi$	$^1A', ^1A''$
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2$	$^1\Delta$	$^1A', ^1A''$
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2$	$^1\Sigma^+$	$^1A'$
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2$	$^3\Sigma^-$	$^3A''$

Tableau II. 7. Configurations électroniques de C₂H⁺, (Koch et al 1990)

L'état fondamental, le plus stable, de l'ion C₂H⁺ est l'état $^3\Pi$, de forme linéaire et de configuration électronique $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1$. Notons que l'état $^3\Sigma^-$ n'est approximativement qu'à 0.8 eV de l'état $^3\Pi$

(Hashimoto et al 1990). Dans La figure (II.11) nous avons un aperçu des géométries optimisées des états de C_2H^+ et dans le Tableau II. 8, nous avons rassemblé les données caractérisant les géométries linéaires de celui-ci.

L'état	Energie ⁽¹⁾ (eV)	R _e (C-C) ⁽²⁾ (Å)	R _e (C-H) ⁽²⁾ (Å)
$^3\Pi$	0	1.2996	1.0939
$^3\Sigma^-$	0.56	1.4338	1.1045
$^1\Pi$	1.33	1.3059	1.0963
$^1\Delta$	1.61	1.4568	1.1051
$^1\Sigma^+$	1.90	1.4353	1.1049
$^1\Sigma^+$	3.91	1.3138	1.1259

Tableau II. 8. ⁽¹⁾ Koch et al (1990), ⁽²⁾ Hashimoto et al (1990)

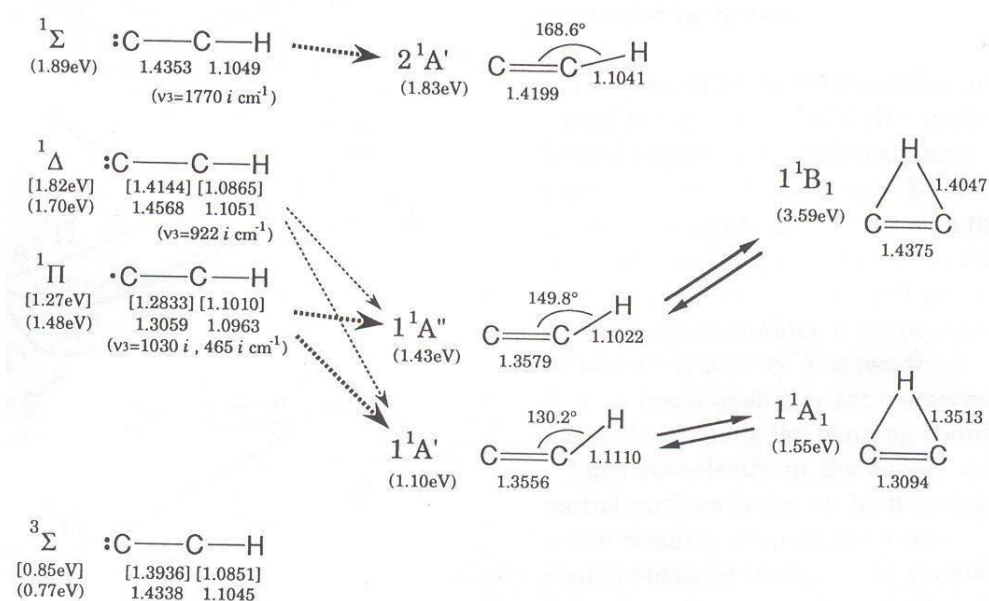


Figure II. 11. Géométries optimisées des états électroniques de l'ion C_2H^+ (Hashimoto et al 1990).

II.4 Revue des calculs de section efficace d'ionisation des ions moléculaires

A l'inverse des processus collisionnels des atomes et des ions atomiques par impact d'électrons qui ont été abondamment étudiés, il n'existe à notre connaissance que peu de travaux théoriques et expérimentaux concernant les ions moléculaires. Comprendre la complexité des interactions entre les atomes, les molécules ou leurs ions avec les électrons relève du défi que les scientifiques, théoriciens et expérimentateurs, essaient d'accomplir. D'ailleurs, les calculs quantiques rigoureux des sections efficaces d'ionisation des ions moléculaires par impact d'électrons sont au delà des capacités de la théorie connue des collisions, en raison de la complexité du problème à plusieurs corps, plusieurs particules interagissant dans la voie de sortie.

Des règles d'additivité et des méthodes semi-empiriques ont été souvent utilisées au lieu de calculs rigoureux, en particulier dans les applications où un grand nombre de sections efficaces étaient nécessaires avec une précision raisonnable. Et bien que ces méthodes soient souvent avérées tout à fait adaptées en tant qu'outils descriptifs, reproduisant raisonnablement les sections efficaces expérimentales existantes, leur capacité de calculer les sections efficaces des espèces pour lesquelles aucune donnée expérimentale n'est disponible (des capacités prédictives) est restée limitée ou incertaine.

Le concept d'additivité a été présenté pour la première fois par Ötvs et Stevenson (1956), où la section efficace d'ionisation des molécules dérive, d'une certaine manière, de l'addition des sections efficaces d'ionisation des atomes constituant la molécule, en tenant compte, ou, sans tenir compte des liaisons moléculaires et/ou des facteurs de poids (weighting factors). La variante la plus récente de la règle d'additivité est la règle d'additivité modifiée (Modified Additivity Rule, MAR), présentée par Deutsch et ses collaborateurs (1998) ; elle inclut des facteurs de poids, convenablement choisis, pour expliquer la liaison moléculaire. Un accord raisonnable a été trouvé avec les données expérimentales disponibles.

D'autres approches que la règle d'additivité ont été utilisées il s'agit de méthodes conceptuellement simples (géométriques) :

1. Kistemaker et ses collaborateurs (Bobeldijk et al 1994) ont considéré différentes géométries d'approche électron-molécule et ont calculé la section efficace d'ionisation en faisant la moyenne sur toutes les orientations possibles.
2. la théorie basée sur le calcul du maximum de la section efficace d'ionisation par impact d'électrons comme fonction de la géométrie d'approche, électron-molécule, suivie d'une moyenne sur les différentes orientations (Vallance et al 1996).

Dans la suite de ce chapitre, nous rapportons des approches plus rigoureuses pour le calcul des sections efficaces absolues de l'ionisation des ions moléculaires par impact d'électrons.

II.4.1 Formalismes combinant des expressions de sections efficaces

Les collisions non élastiques entre les électrons et les atomes peuvent être divisées en deux grandes catégories: les collisions douces (ou éloignées) qui se produisent à grands paramètres d'impact et les collisions dures (ou proches) qui se produisent à petits paramètres d'impact. Le formalisme de la section efficace de Mott (1930) est une généralisation de celui de Rutherford, tenant compte de l'échange entre les électrons. Il décrit la collision de deux électrons libres ; et ceci représente bien les collisions dites dures. Réciproquement, en utilisant la première approximation de Born (Inokuti 1971), Bethe (1930) a calculé une expression de la section efficace pour l'interaction de dipôles impliquant des électrons incidents rapides et ceci représente les collisions dites douces.

Des tentatives ont été faites par d'autres auteurs (Miller et al 1987, et les références dans cet article) pour établir une expression de section efficace d'ionisation, qui tienne compte simultanément des deux catégories de collisions, et dont les paramètres puissent être adaptés. Toutes ces tentatives eurent un succès limité parce que ces auteurs n'ont pas trouvé le bon accord entre les limites douces et dures de la collision. Récemment, deux groupes ont revu ce problème avec plus de succès. Le groupe de Khare et ses collaborateurs de chercheurs de l'Université de Meerut en Inde, et une collaboration entre Rudd de l'Université du Nebraska et Kim à NIST (National Institute of Standards and Technology). Nous décrivons ces développements.

II.4.2 Formalisme de Khare et ses collaborateurs

La première tentative réussie de calcul de section efficace totale d'ionisation des molécules, utilisant la combinaison des théories décrivant les deux différents types de collisions mentionnées ci-dessus (dures et douces), a été réalisée en 1976 par Khare et ses collaborateurs (Jain et Khare 1976). Elle a été basée sur des travaux antérieurs pour :

1. Calculer la section efficace par perte d'énergie (energy-loss cross sections), $d\sigma(E, \omega)/d\omega$, où E est l'énergie de l'électron incident, et ω est l'énergie perdue par l'électron incident lors de la collision.
2. déduire la section efficace différentielle d'ionisation, $d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon$, pour la production d'un électron secondaire d'énergie ϵ , avec $\omega = \epsilon + E_i$, où E_i est l'énergie d'ionisation. La section efficace totale d'ionisation $\sigma(E)$ est obtenue par intégration sur toutes les valeurs possibles de ϵ allant de 0 à $(E - E_i)/2$.

De plus, récemment Khare et ses collaborateurs (1987, 1989) ainsi que Pal et al (1997, 1998 et 1999) ont étendu leur formalisme au calcul des sections efficaces partielles d'ionisation des molécules (production de fragments d'ions). Ils ont conclu que la section efficace différentielle d'ionisation dans la première approximation de Born, est donnée par :

$$d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon = (4\pi a_0^2 R^2 / E\omega) \times \int (\delta f(\omega, k^2 a_0^2) / \delta \omega) d\omega \left[\ln(k a_0)^2 \right] \quad (II.2)$$

où a_0 est le rayon de Bohr ; R est la constante de Rydberg ; $\delta f(\omega, k^2 a_0^2) / \delta \omega$ est la densité de la force d'oscillateur généralisée par unité d'énergie ; $k a_0$ est le changement du moment de l'électron incident dû à la diffusion.

La force d'oscillateur généralisée peut être donnée d'une façon complète en traçant $\delta f / \delta \omega$ en fonction de $\ln(k a_0)^2$ et de ω/R (surface de Bethe). Selon la nature de l'énergie transférée, les collisions ionisantes peuvent être divisées en deux régimes sur cette surface de Bethe :

1. L'équation (II.1) est réduite pour les collisions douces où les collisions ont lieu principalement par l'interaction de dipôles entre l'électron incident et l'électron cible (Miller et al 1957) :

$$d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon|_B = (4\pi a_0^2 R^2 / E\omega) (\delta f(\omega, 0) / \delta \omega) \ln[CE] \quad (II.3)$$

$\delta f(\omega, 0) / \delta \omega$ est la force d'oscillateur optique différentielle pour l'ionisation d'une molécule par un photon d'énergie ω et $C(\omega)$ est un paramètre collisionnel (Miller et al 1957). La section efficace de Bethe montre une dépendance asymptotique caractéristique d'énergie $\ln E/E$ qui résulte de l'interaction entre dipôles.

2. Dans le cas des collisions dures, la section efficace différentielle est donnée, dans le formalisme de Mott, par :

$$d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon|_M = 4\pi a_0^2 R^2 s \times (1/\epsilon^2 - 1/(E - \epsilon) \epsilon + 1/(E - \epsilon)^2) / E \quad (II.4)$$

où s est le nombre d'électrons qui participent à ces collisions dures. Le premier terme dans la parenthèse correspond à la collision directe (comme utilisé dans la section efficace de Rutherford), le deuxième terme représente l'interférence entre les termes direct et d'échange, et le troisième terme tient compte des effets d'échange.

Les équations (II.2) et (II.3) sont valides à la limite des hautes énergies de l'électron incident. Pour étendre leur validité aux basses énergies incidentes, Khare et ses collègues ont additionné les deux sections efficaces après les avoir multiplié chacune par un facteur arbitraire, f_1 et f_2 , pour reproduire l'ordre de grandeur des mesures d'ionisation des molécules neutres. Ces facteurs ont été choisis de manière à obtenir un accord satisfaisant avec les données expérimentales (Jain et al 1976) :

$$d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon = f_1 d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon|_B + f_2 d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon|_M \quad (II.5)$$

avec
$$f_1(E, \epsilon) = \left[1/(1 - E_i/E) \right] \times \left(1 - \epsilon(E - E_i) \ln [1 - C(E - E_i)] \right) / \ln [CE] \quad (II.6)$$

et
$$f_2(E, \epsilon) = \left[\epsilon^3 / (\epsilon^3 + \epsilon_0^3) \right] \times (1 - E_i/E) \quad (II.7)$$

où ϵ_0 est un paramètre de mélange ; $C(\omega)$ est un paramètre de collision ; $f_1 d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon|_B$ domine la section efficace différentielle pour les petites valeurs de ϵ et $f_2 d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon|_M$ domine la section efficace différentielle pour les grandes valeurs de ϵ .

II.4.3 Formalisme de Kim et Rudd (Modèle de Collision Binaire de Bethe (BEB))

Kim et ses collaborateurs ont étendu l'approche ci-dessus ; ils ont utilisé l'approximation binaire (binary encounter approximation : BEA) où une distribution des vitesses et / ou des moments a été attribuée à la particule cible pour remplacer la section efficace de Mott. La forme symétrique de la section efficace de BEA diffère de la section efficace de Mott par un terme additionnel incorporant l'énergie cinétique moyenne de l'électron cible. Le modèle de collision binaire de Bethe (Binary-Encounter-Bethe BEB, Kim et al 1994) a permis un calcul convenable des sections efficaces totales d'ionisation de petites et de grandes molécules. Il combine la section efficace modifiée de Mott et la forme asymptotique de la théorie de Bethe pour l'ionisation par impact d'électrons des atomes et des molécules neutres. Le modèle d'origine a été légèrement modifié pour l'application aux ions atomiques et moléculaires (Kim et al 2000). La formule de BEB pour l'éjection d'un électron par impact d'électron à partir d'une orbitale d'une molécule neutre est donnée par :

$$\sigma_{BEB} = \frac{s}{t + u + 1} \left[\frac{\ln t}{2} \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) + 1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t + 1} \right] \quad (II.8)$$

$t = T/B$, $u = U/B$, $S = 4\pi a_0^2 N R^2 / B^2$, a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$), R est l'énergie de Rydberg ($= 13.6057 \text{ eV}$), T est l'énergie de l'électron incident ; B , U et N sont l'énergie de liaison, l'énergie cinétique moyenne et le nombre d'électrons de l'orbitale moléculaire, respectivement.

Dans l'équation (II.8), les termes entre crochets sont basés sur la théorie de Mott et la théorie de Bethe. Cependant le terme $(t + u + 1)$ est basé sur des arguments moins rigoureux. Il exprime l'énergie cinétique effective de l'électron incident vue par l'électron cible lié et qui doit être l'énergie incidente de l'électron T plus l'énergie potentielle U plus l'énergie de l'électron cible B . Le dénominateur T dans les théories de Mott et de Bethe a été remplacé par $(T + U + B)$, ou $(t + u + 1)$ dans l'équation (II.8), où B est utilisé comme unité d'énergie. L'effet de l'utilisation du terme $(t + u + 1)$ au lieu de t , au dénominateur de l'équation (II.8), est de réduire substantiellement la section efficace au voisinage du seuil. Cette modification est non seulement effective mais absolument nécessaire pour avoir une théorie qui soit en accord avec beaucoup de résultats expérimentaux de section efficace d'ionisation d'atomes et de molécules neutres. Pour les ions moléculaires simplement

chargés, le terme $(t + u + 1)$ a été remplacé par le terme $t + (u + 1)/2$ dans l'expression de la section efficace d'ionisation pour réaliser un bon accord avec les résultats expérimentaux.

II.4.4 Formalisme de Deutsch-Märk (DM)

Le formalisme de DM combine la section efficace donnée par Gryzinski (1965), avec des informations sur la structure de la molécule calculées à l'aide de la mécanique quantique et basées sur un concept d'additivité (Deutsch 1994). Le formalisme de DM (Deutsch et al 2000, Probst et al 2001) et le modèle de BEB (Kim et al 1994) sont les méthodes les plus utilisées et les plus rigoureuses pour calculer les sections efficaces totales d'ionisation des molécules. Toutes les deux ont été, à l'origine, développées pour calculer des sections efficaces totales d'ionisation des atomes et ont été étendues par la suite aux molécules neutres.

Dans le formalisme de DM, la section efficace totale d'ionisation des atomes est une somme sur toutes les sections efficaces partielles d'ionisation et qui correspondent à l'éjection d'un électron à partir d'une sous couche atomique donnée caractérisée par les nombres quantiques n et l . Elle est exprimée comme suit :

$$\sigma = \sum_{nl} g_{nl} \pi(r_{nl})^2 \xi_{nl} f(U) \quad (\text{II.9})$$

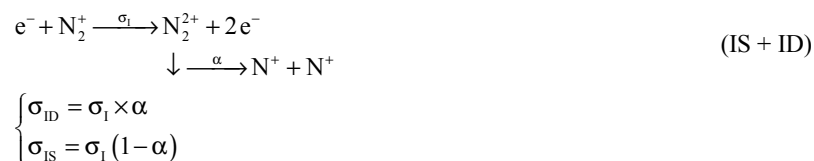
$$f(U) = d \left(\frac{1}{U} \right) \left[\frac{(U-1)}{(U+1)} \right]^a \times \left\{ b + c \left[1 - \frac{1}{2U} \right] \ln \left[2.7 + (U-1)^{0.5} \right] \right\} \quad (\text{II.10})$$

$a = \frac{3}{2}$, $b = 1$, $c = \frac{2}{3}$ et $d = 1$; $(r_{nl})^2$ est le carré du rayon de la densité radiale maximale de la sous couche atomique (n,l) ; ξ_{nl} est le nombre d'électrons sur la sous-couche nl ; g_{nl} est un facteur de poids choisi de manière appropriée (Deutsch et al 2000) ; $f(U)$ décrit la dépendance en énergie de la section efficace d'ionisation ; $U = E/E_{nl}$ est l'énergie réduite de collision, E est l'énergie de l'électron incident et E_{nl} est l'énergie d'ionisation de la sous couche nl .

La formule de DM peut être étendue dans le cas de l'ionisation des molécules, en appliquant l'analyse de la population des orbitales moléculaires ; celle-ci les exprime en termes d'orbitales atomiques des atomes constituants. Les facteurs de poids g_{nl} sont extraits semi-expérimentalement à partir d'une procédure d'ajustement bien établie pour les atomes neutres. Ces facteurs sont les seuls spécifiquement liés aux cibles neutres.

Dans les calculs actuels de DM, le caractère ionique de la cible apparaît seulement dans l'analyse des populations des orbitales moléculaires, ce qui résulte en une population différente ξ_{nl} avec des énergies différentes E_{nl} . Par exemple l'ion moléculaire CO_2^+ est traité comme une molécule neutre de même nombre d'électrons que la molécule BO_2 avec les orbitales moléculaires de l'ion CO_2^+ . Dans la méthode de DM, l'interaction coulombienne entre l'électron incident et la charge totale de l'ion est négligée. Cette approximation n'est plausible qu'à haute énergie, et donc peut ne pas être correcte au voisinage du seuil.

Les sections efficaces d'ionisation obtenues par le formalisme DM s'est avéré être en bon accord avec les résultats expérimentaux dans beaucoup de cas, par exemple cas de N_2^+ (fig. II.12) :



σ_i est la section efficace calculée (totale), σ_{is} et σ_{id} sont, respectivement, les sections efficaces de l'ionisation simple et de l'ionisation dissociative. α est le rapport de branchement dépendant de la stabilité des états doublement chargés (par exemple, le cas de l'oxygène, figure II.4).

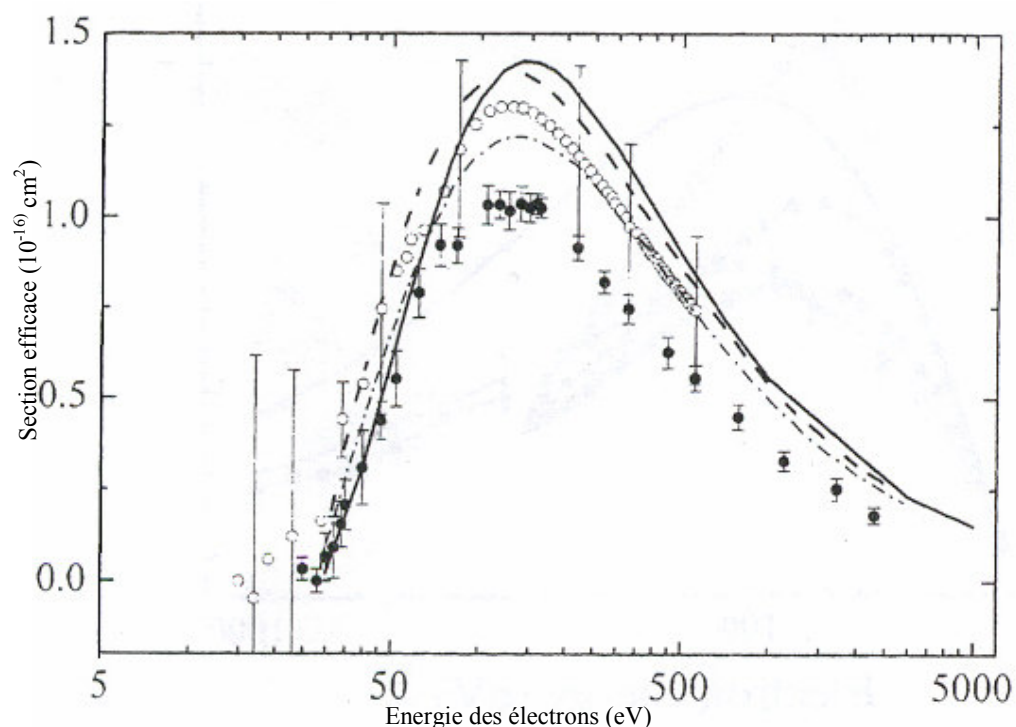


Figure II. 12. Section efficace d'ionisation de l'ion moléculaire N_2^+ par impact d'électrons. Bahati et al (2001) (•), Peterson et al (1998) (◦), Deutsch et al (2003) (◻) et Kim et al (2000) (◻) (--- et -.-.-).

II.5 Théories quantiques

II.5.1 Section efficace d'ionisation de la molécule H_2O

L'une des rares approximations quantiques traitant une molécule complexe telle que la molécule d'eau est celle de Champion et ses collaborateurs (2002). Des études quantiques concernant l'ionisation de la vapeur d'eau faites dans le passé sont majoritairement basées sur l'approximation de Born avec ondes planes (PWBA) ou l'approximation de Born au premier ordre (Turner et al 1982, Jain et al 1976 et Long et al 1989). Toutes ces études n'ont eu qu'un accord qualitatif avec les données expérimentales, car elles surestiment la section efficace totale.

L'étude de Champion et ses collaborateurs (2002), contrairement à toutes les approches semi-empiriques citées ci-dessus, apparaît comme une étude théorique détaillée de l'ionisation par impact d'électrons de la molécule d'eau. Cette approche est basée sur l'approximation de Born avec ondes distordues (DWBA). L'état initial est décrit comme le produit d'une fonction d'onde plane (pour l'électron incident, électron rapide) par une fonction d'onde moléculaire ; celle-ci est décrite par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), toutes centrées sur une origine commune, l'atome le plus lourd, ici l'oxygène (the self-consistent-field LCAO MO method, Moccia 1964). L'électron éjecté (considéré comme l'électron lent à l'état final) est décrit par une fonction d'onde distordue et l'électron diffusé (l'électron rapide) est décrit par une fonction d'ondes planes. Comme première étape, la section efficace différentielle octuple (8DSCs) a été calculée pour une

orientation particulière de la molécule, définie par les angles d'Euler (α, β, γ). La section efficace différentielle quintuple (5DSCs) a été obtenue par intégration de 8DSCs sur toutes les orientations possibles. En deuxième étape, la section efficace différentielle triple (TDSCs) a été obtenue par intégration de (5DSCs) sur l'angle solide de l'électron éjecté ou de l'électron diffusé. La section efficace différentielle simple et la section efficace totale ont été calculées numériquement par intégrations successives. Un accord satisfaisant a été obtenu entre les calculs théoriques de Hervieux et les données expérimentales (Opal et al 1972, Bolorizadeh et al 1975 Oda 1975, Djuric et al 1988, Rao et al 1995 et Straub et al 1998), essentiellement limitées aux sections efficaces différentielles simple et triple et à la section efficace totale de l'ionisation par impact d'électrons de la molécule d'eau (fig.II.13). Reste à voir le succès de cette approche pour d'autres molécules et aussi son pouvoir d'adaptation pour les ions moléculaires.

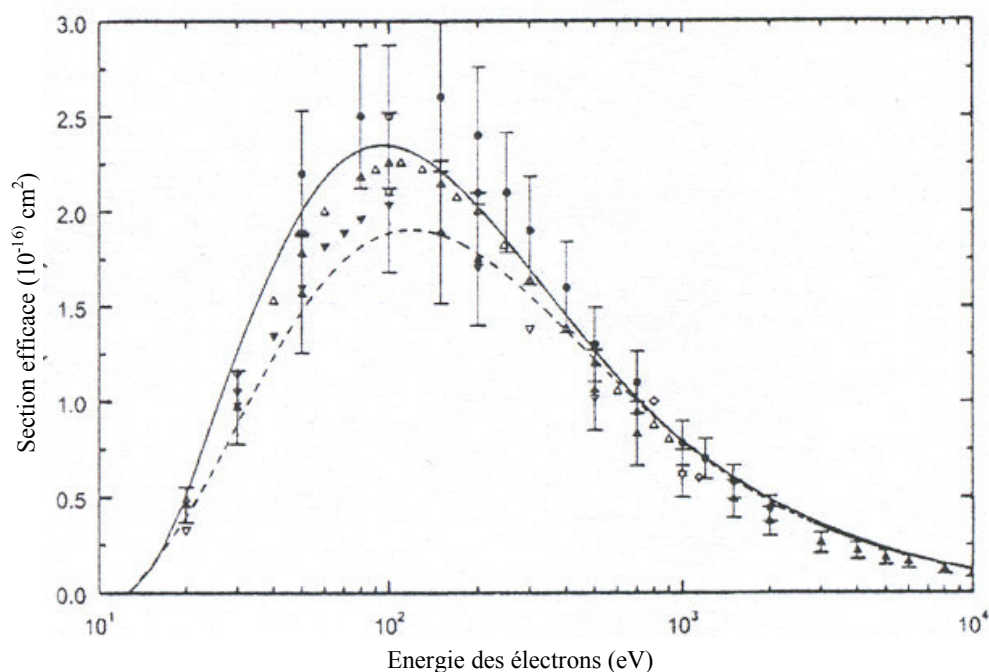


Figure II .13. Section efficace d'ionisation de la molécule H_2O par impact d'électrons. Bolorizadeh et Rudd (1985) (●), Djuric et al (1988) (▼), Schutten et al (1966) (▲), Khare et Meath (1987) (▽), Straub (1998) (Δ), Olivero et al (1972) (○), Kim et Rudd (1994) (----), Champion et al (2002) ().

II.5.2 Théorie d'excitation dissociative des ions moléculaires

L'excitation dissociative (ED) est un mécanisme efficace de fragmentation des ions moléculaires et de production d'ions énergétiques, il donne naissance à une chimie riche dans les milieux fortement ionisés comme les plasmas. La détermination des sections efficaces d'un tel processus collisionnel nécessite une bonne connaissance des structures des états mis en jeu. Peu de calculs concernant les ions moléculaires existent à notre connaissance et ils ne concernent que des ions peu complexes comparés aux ions hydrocarbures, nous citons :

- Peek (1964, 1965) a utilisé la première approximation de Born pour calculer la section efficace totale de la transition $1s\sigma_g - 2p\sigma_u$ dans l'ion moléculaire H_2^+ . Il a calculé aussi la section efficace d'excitation dissociative des 19 niveaux vibrationnels de l'état fondamental de H_2^+ , et a conclu que la section efficace dépend fortement de l'état vibrationnel initial.

- Orel (1992) a développé une approche ab initio, utilisant la méthode variationnelle de Kohn (Complex Kohn Variational Method ; Schneider et al 1988) pour étudier l'excitation dissociative de l'ion moléculaire H_3^+ par impact d'électrons.
- Faure et Tennyson (2002) ont utilisé la méthode de la matrice - R pour évaluer la section efficace de la collision par impact d'électrons des ions H_3^+ et H_3O^+ . Ces calculs ont été en bon accord avec les mesures de Jensen et al (2001) dans le cas de H_3^+ et peu différents de ceux mesurés par Vejby-Christensen et al (1997) dans le cas de H_3O^+ .
- Takagi (2002) a calculé la section efficace d'excitation dissociative des niveaux vibrationnels des ions moléculaires diatomiques H_2^+ , HD^+ et D_2^+ , par impact d'électrons, en utilisant la théorie du défaut quantique (Multichannel Quantum Defect Theory, MQDT).

II.6 Sections efficaces de processus collisionnels par impact d'électrons des hydrocarbures (Janev et Reiter 2002)

Janev et ses collaborateurs (2001) se sont intéressés à l'étude systématique des sections efficaces des processus collisionnels importants induits par impact d'électrons et de protons sur des molécules hydrocarbures C_xH_y ($x = 1-3$ et $1 \leq y \leq 2x + 2$) et de leurs ions. Ainsi, en se basant sur les données disponibles des sections efficaces expérimentales et sur les lois d'échelles établies, ils ont élaboré une représentation analytique unique pour chacun des processus, pour toutes ces molécules C_xH_y et leurs ions. Les sections efficaces totales des différents processus par impact d'électrons pour un hydrocarbure donné peuvent être représentées sous la forme d'un produit de fonctions :

$$\sigma_k = F_k(x, y) S_k(E) \quad (II.11)$$

Où S_k est une fonction de forme ne dépendant que de l'énergie de collision et F_k est une fonction de structure dépendant linéairement de x et de y .

II.6.1 Comportement des sections efficaces des processus collisionnels de C_xH_y et de $C_xH_y^+$

Dans les travaux de Janev et Reiter (2002), les sections efficaces totales et partielles des collisions par impact d'électrons, des réactions à voie unique présentant un seuil (l'ionisation simple, l'ionisation dissociative et l'excitation dissociative), montrent un comportement énergétique semblable. Ce comportement est caractérisé par une montée relativement brusque juste après le seuil, une région large du maximum 70-100 eV (30-50 eV pour l'excitation dissociative), et une décroissance sous forme de $E^{-1} \ln(E)$, en accord avec la théorie de Bethe-Born. Dans le cas où les transitions dipolaires ne sont pas prises en considération, la décroissance de la section efficace, à haute énergie, est plus rapide ($\sim E^{-1}$ ou $\sim E^{-3}$). Les sections efficaces de ces processus dépendent aussi du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène dans les molécules C_xH_y ou dans leurs ions (Janev et al 2001).

La section efficace totale des processus collisionnels cités ci-dessus a la forme générale suivante :

$$\sigma_{\lambda}^{\text{tot}}(x, y) = F_{\lambda}(x, y) \frac{A_{\lambda}}{E_{\text{th}}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)^{\alpha_{\lambda}} \times \frac{1}{\epsilon} \ln(e + a_{\lambda} \epsilon) (\times 10^{-16} \text{ cm}^2) \quad (II.12)$$

où λ indique le type de processus ; A_{λ} , α_{λ} et a_{λ} sont des paramètres de la partie dynamique de la section efficace ; $F_{\lambda}(x, y)$ est la partie structurale de la section efficace et $e = 2.71828\dots$; E_{th} (eV) est le seuil d'apparition du processus. La section efficace réduite $\tilde{\sigma}_{\lambda}^{\text{tot}}(x, y) = \sigma_{\lambda}^{\text{tot}}(x, y) E_{\text{th}} / F_{\lambda}(x, y)$ définit la section efficace universelle pour un processus donné. Le paramètre α caractérise le comportement de la section efficace

au voisinage du seuil et est différent pour chacun des processus. Il varie de $\alpha = 1.55$ pour ID à $\alpha = 3.0$ pour ID et ED.

II.6.2 Sections efficaces des processus collisionnels de $C_2H_y^+$

Excitation dissociative :

La section efficace totale est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_{ED+}^{tot} (C_2H_y^+) = 29.4 F_2^{ED+} (y) \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right)^{2.5} \frac{1}{E} \ln(e + 0.9 E) (\times 10^{-16} \text{ cm}^2) \quad (\text{II.13})$$

E est l'énergie des électrons en eV.

$F_2^{ED+} (y)$ est un facteur de structure pour les processus ED. Il est donné par :

$$F_2^{ED+} (y) = 0.74 + 0.90 y \quad (\text{II.14})$$

La section efficace partielle est obtenue à partir de l'équation (II.13) en utilisant l'expression suivante :

$$\sigma_{ED+} (A^+ / C_2H_y^+) = \tilde{R}_{ED+} (A^+ / C_2H_y^+) \sigma_{ED+}^{tot} (C_2H_y^+) \quad (\text{II.15})$$

$\tilde{R}_{ED+} (A^+ / C_2H_y^+)$ est le rapport de branchement pour la voie de dissociation considérée.

Ionisation dissociative :

La section efficace totale est donnée par l'expression :

$$\sigma_{ID+}^{tot} (C_2H_y^+) = 30.1 F_2^{ID+} (y) \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right)^{1.55} \frac{1}{E} \ln(e + 0.5 E) (\times 10^{-16} \text{ cm}^2) \quad (\text{II.16})$$

$$F_2^{ID+} (y) = 1.31 + 0.33 y \quad (\text{II.17})$$

La section efficace partielle est obtenue à partir de l'équation (II.16) en utilisant l'expression suivante :

$$\sigma_{ID+} (A^+, B^+ / C_2H_y^+) = \tilde{R}_{ID+} (A^+, B^+ / C_2H_y^+) \sigma_{ID+}^{tot} (C_2H_y^+) \quad (\text{II.18})$$

$\tilde{R}_{ID+} (A^+, B^+ / C_2H_y^+)$ est le rapport de branchement pour la voie de dissociation considérée.

1. Expression du seuil

Excitation dissociative :

E_{th} dans l'expression (II.13) représente le seuil thermodynamique, il est donné par l'expression suivante :

$$E_{th}^{ED+} = E_{exc} (C_2H_Y^{+*}) = D_0 (C_2H_Y^+) + \Delta E_{exc} (C_2H_Y^{+*}) \quad (\text{II.19})$$

$D_0 (C_2H_Y^+)$ est l'énergie de dissociation, elle est exprimée par :

$$D_0 (A^+ / C_2H_Y^+) = \Delta H_f^0 (A^+) + \sum \Delta H_f^0 (\text{neutre}) - \Delta H_f^0 (C_2H_Y^+) \quad (\text{II.20})$$

$\Delta H_f^0 (A)$ est l'enthalpie de formation de la particule A ; $\Delta E_{exc} (C_2H_Y^{+*})$ est l'énergie libérée.

Ionisation dissociative :

Le seuil d'ionisation dissociative dans l'expression (II.16), pour un ion AB^+ , est donné par l'expression (fig.II.14) :

$$E_{th}^{ID} = I_p(AB^+) + \Delta E_{exc}(A^+, B^+) \quad (II.21)$$

où $I_p(AB^+) = D_0(AB^+ \rightarrow A + B^+) + I_p(A)$ (II.22)

où $D_0(AB^+ \rightarrow A + B^+) = \Delta H_f^0(A) + \Delta H_f^0(B^+) - \Delta H_f^0(AB^+)$ (II.23)

où $\Delta H_f^0(A^+) = \Delta H_f^0(A) + I_p(A)$ (II.24)

$D_0(AB^+)$ est l'énergie de dissociation de l'ion AB^+ , I_p est le potentiel d'ionisation

ΔH_f^0 est l'enthalpie de formation; $\Delta E_{exc}(A^+, B^+)$ est l'énergie libérée.

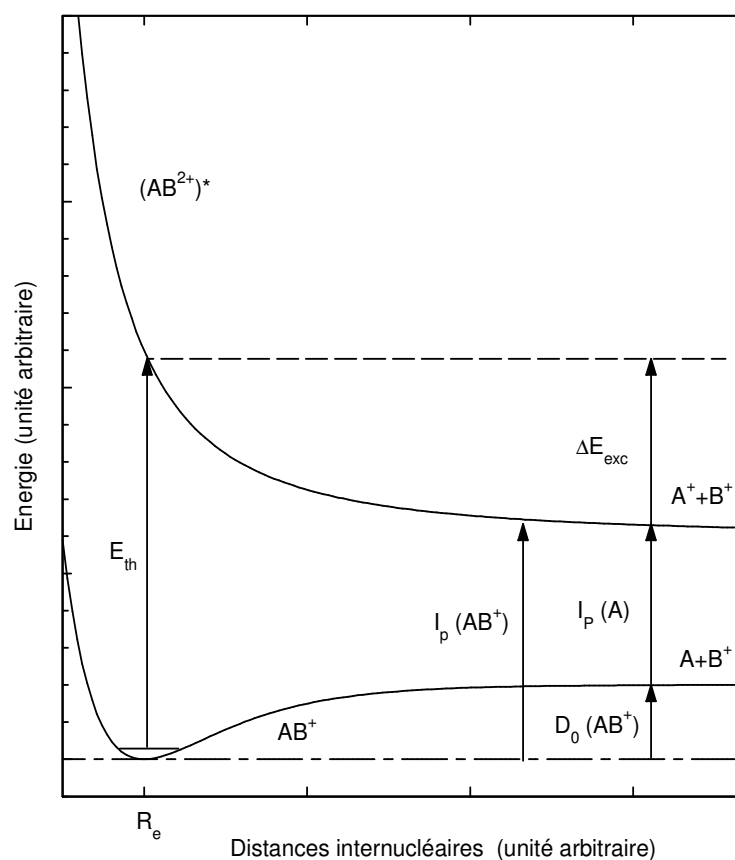


Figure II .14.

Exemple : formation de CH^+ par ionisation dissociative de $C_2H_2^+$:

Molécule / Ion	H	C	CH	C_2H_2	CH^+	$C_2H_2^+$
ΔH_f^0 (eV/mol)	2.277	7.428	6.16	2.35	16.80	13.75
I_p (eV)	13.595	11.26	10.64	11.40	17.76	19.85

Sachant que $\Delta E_{exc}(C_2H_2^{H+*}) = 11.8$ eV , le seuil thermodynamique obtenu en utilisant l'expression (II.21) est :

$E_{th} = 31.65$ eV .

2. Expression du KER

Lors de la dissociation d'un ion moléculaire, il y a transfert d'une fraction de l'énergie interne de l'ion moléculaire aux fragments produits sous forme d'énergie cinétique (KER). Elle correspond à la différence entre l'énergie de l'état moléculaire formé par une transition de Franck-Condon et l'énergie du niveau asymptotique de cet état dissocié.

Excitation dissociative :

$\Delta E_{\text{exc}}(\text{C}_2\text{H}_y^+)$ dans l'expression (II.18) correspond au KER et est remplacé par $\Delta E_{\text{exc}}(\overline{\text{C}_2\text{H}_y^+})_{\text{FC}}$:

$$\Delta E_{\text{exc}}(\overline{\text{C}_2\text{H}_y^+})_{\text{FC}} = \chi D_0(\text{A}^+ / \text{C}_2\text{H}_y^+) \text{ avec } \chi \approx 0.35 \quad (\text{II.25})$$

$\Delta E_{\text{exc}}(\overline{\text{C}_2\text{H}_y^+})_{\text{FC}}$ est l'énergie moyenne libérée dans la région de Franck-Condon pour tous les états excités inférieurs contribuant à la dissociation. La contribution des états hautement excités est négligeable puisque la section efficace est inversement proportionnelle au seuil d'apparition ($\sigma \sim 1/E_{\text{th}}$).

Ionisation dissociative :

$$E_k^{\text{ID}^+} = \Delta E_{\text{exc}}(\text{A}^+, \text{B}^+) = \frac{27.2 / [\text{eV}]}{r_e(\text{AB}^+) / [a_0]} \quad (\text{II.26})$$

$\Delta E_{\text{exc}}(\text{A}^+, \text{B}^+)$ est l'énergie d'interaction coulombienne entre les ions A^+ et B^+ à la distance internucléaire d'équilibre de l'ion AB^+ . a_0 est le rayon de Bohr.

II.6.3 Paramètres relatifs aux ions C_2H_2^+ et C_2H^+

Pour l'excitation dissociative et l'ionisation dissociative par impact d'électrons des ions C_2H_2^+ et C_2H^+ , nous avons rassemblé, respectivement, dans les Tableau II. 9) et (Tableau II. 10), les voies principales considérées, les seuils associés, les KER et les rapports $R'_\lambda (\lambda = \text{DE}^+, \text{DI}^+)$. Notons que les rapports de branchement $\tilde{R}_\lambda$ présents dans les équations (II.14) et (II.17) sont fonction des rapports R'_λ qui, selon les auteurs, tiennent compte des seuils E_{th} des processus, de l'énergie de collision et d'autres aspects dynamiques pouvant caractériser la réaction étudiée (type de produits de réaction, type de liaisons chimiques cassées pendant la réaction).

Voies de l'excitation dissociative	$\overline{E}_{\text{th}} \text{ (eV)}$	$\overline{E}_k^* \text{ (eV)}$	R'_{ED^+}
$\text{e}^- + \text{C}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2^+ + \text{H} + \text{e}^-$	9.21	2.39	0.38
$\rightarrow \text{C}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	10.80	2.80	0.36
$\rightarrow \text{CH}^+ + \text{C} + \text{e}^-$	10.37	2.69	0.14
$\rightarrow \text{CH} + \text{C}^+ + \text{e}^-$	11.22	2.91	0.12

$e^- + C_2H_2^+ \rightarrow C_2H^+ + H + e^-$	6.86	1.78	0.42
$\rightarrow C_2H + H^+ + e^-$	9.53	2.47	0.22
$\rightarrow C_2^+ + H_2 + e^-$	8.59	2.23	0.16
$\rightarrow C_2 + H_2^+ + e^-$	14.00	3.63	0.03
$\rightarrow CH^+ + CH + e^-$	12.43	3.22	0.05
$\rightarrow CH_2^+ + C + e^-$	10.91	2.83	0.07
$\rightarrow CH_2 + C^+ + 2e^-$	12.08	3.13	0.05

Tableau II. 9. Pour une énergie de collision de 30 à 40 eV.

Voie de l'ionisation dissociative	$\overline{E_{th}}$ (eV)	R'_{ID^+}
$e^- + C_2H^+ \rightarrow C_2^+ + H^+ + 2e^-$	31.20	0.64
$\rightarrow CH^+ + C^+ + 2e^-$	30.75	0.36
$e^- + C_2H_2^+ \rightarrow C_2H^+ + H^+ + 2e^-$	30.47	0.27
$\rightarrow C_2^+ + H_2 + 2e^-$	33.58	0.16
$\rightarrow C_2^+ + H + H^+ + 2e^-$	36.29	0.11
$\rightarrow CH^+ + CH^+ + 2e^-$	31.65	0.13
$\rightarrow CH^+ + C^+ + H + 2e^-$	35.83	0.10
$\rightarrow CH_2^+ + C^+ + 2e^-$	31.19	0.13

Tableau II. 10.

Notons que Janev et Reiter (2002) ont donné une valeur unique moyenne du KER $\overline{E_k}=11.8$ eV pour toutes les voies de l'ionisation dissociative.