HAL open science

Etude des mécanismes de désexcitation de C60 : ionisation retardée et émission C2

Bruno Climen

▶ To cite this version:

Bruno Climen. Etude des mécanismes de désexcitation de C60 : ionisation retardée et émission C2. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT : . tel-00092829

HAL Id: tel-00092829

https://theses.hal.science/tel-00092829v1

Submitted on 12 Sep 2006

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.

N° d'ordre : 117-2006 Année 2006

THESE
présentée
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1
pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 25 avril 2002)
présentée et soutenue publiquement le
11 juillet 2006
par

CLIMEN Bruno

Etude des mécanismes de désexcitation de C_{60} : ionisation retardée et émission C_2

JURY : Mme WOHRER-BEROFF Karine, Rapporteur
M. LEYGNIER Jérôme, Rapporteur
M. BORDAS Christian, Directeur de thèse
M. RAYANE Driss, président du jury
Mme LEBEAULT Marie-Ange

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université	**M. le Professeur L. COLLET**
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. le Professeur R. GARRONE
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur G. ANNAT
Secrétaire Général	M. J.P. BONHOTAL

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. O. ROBIN
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur L. COLLET
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. PINON
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEA
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J. LIETO
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. C. COULET
IUT B	Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Etude des mécanismes de désexcitation de C_{60} : ionisation retardée et émission C_2

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de thèse et directeur du laboratoire, Christian Bordas, pour m'avoir accepté dans son équipe et pour m'avoir encadré durant ces quatre grandes années de thèse.

Je remercie mes deux rapporteurs, Karine Wohrer-Béroff et Jérôme Leygnier, pour avoir accepté de lire ma thèse morceau par morceau avec autant de patience et autant d'attention. Je remercie également Driss Rayane d'avoir accepté d'être le président de mon jury, mais aussi pour l'aide qu'il m'a apporté quand ma manip ne marchait pas bien. Merci encore à tous !!!

J'en arrive à mes chefs en second, Marie-Ange Lebeault et Bruno Concina, sans qui je n'aurais jamais pu terminer à temps. Je vous remercie vraiment de m'avoir débloqué à maintes reprises et pour m'avoir lu et relu, écouté et réécouté sans jamais vous plaindre (en tout cas pas devant moi).

Ensuite viennent mes chefs en troisième, Franck Lépine et Bruno Baguenard. Je vous remercie car les multiples discussions que l'on a eues m'ont énormément aidées sur de nombreux plans. Je remercie une seconde fois Franck pour les manips à Felix et pour les visites instructives d'Amsterdam.

Je remercie enfin Francesca Pagliarulo et Antoine Ollagnier (les deux autres doctorants du groupe) pour leur soutien quotidien. Je vous souhaite bonne chance pour la suite.

Je remercie l'ensemble du corps technique et ingénierie pour l'aide inestimable qu'ils m'ont apportée : informatique, cafés, manip, gâteaux, administratif, barbecues, …
Il y a, dans le désordre alphabétique, Aurélie, Francisco, Christian, Jacques, président Marc, Marc, Marie-Jo, Saad, Xavier, Laurent.
A tous, merci, ce fut un véritable plaisir de prendre le café de 10h en votre compagnie.

Merci aussi chers doctorants ou jeunes docteurs pour tous les bons moments : Pierre (le grand), Pierre (le gr …), Mohammad, Guillaume, Rola, Laure, Thibaut, Maya.

Merci également à ceux que je n'ai pas cité mais vous êtes vraiment nombreux et après 170 pages, j'ai un petit coup de fatigue.

Je remercie tous mes amis pour ce qu'ils m'ont apportés ; à savoir l'essentiel :
Alexis, Alfredo, Alice, Simon, Aline, Jérôme, Noémie, les métaleuses (Nico, Ben, Jéré et Ren), Bertrand, Marta, Dav, Audrey, Fredo, les gros (Nell, Dan, Val, Fred, Laure, Lolo, Caro et Jules), Fred (mon cousin), Sabine, Johann.
Ceux que j'ai oublié, ne m'en veuillez pas. Merci à vous !!!

Enfin, Maman et Papa, je vous remercie car votre soutiens est au début de tout ce que j'ai fais. Mais ce n'est pas fini …

Table des Matières

Remerciements **3**

Table des Matières **5**

Introduction **7**

Chapitre I : Le dispositif expérimental **11**

A. Vue d'ensemble 13

B. Les sources de production et la formation du jet 14

1. La source à désorption laser 15
2. Le four 19

C. Spectromètre de masse à temps de vol 23

1. Principe 23
2. Temps de vol Wiley-McLaren 26

D. Spectromètre à imagerie 27

1. Introduction 27
2. Les principes théoriques 28
3. Les applications expérimentales 38
4. Traitement et Calibration des images 53

Chapitre II : Description statistique des processus de relaxation des agrégats **59**

A. Introduction 61

B. Le modèle de la balance détaillée 63

1. Postulat statistique d'évolution 63
2. Application à l'émission d'une particule 64
3. Température microcanonique. 66
4. Correction du bain thermique fini 68

C. Application à l'ionisation et à la dissociation des agrégats. 73

1. Potentiels d'interaction et sections efficaces 73
2. Ionisation retardée des agrégats. 80

3. Emission d'un fragment neutre par un agrégat chargé. 82
4. Emission d'un fragment neutre par un agrégat neutre 84
5. En résumé 86
D. Déclin du système en fonction du temps 88
1. Spectre en énergie cinétique dépendant du temps 89
2. Intensité totale 90
3. Distribution en énergie interne des agrégats 91

Chapitre III : Résultats expérimentaux et simulations 97
A. C_{60} : un système modèle 99
1. Excitation et relaxation des fullerènes 100
2. La fragmentation de C_{60} 101
3. L'ionisation retardée de C_{60} 105
4. Taux d'ionisation et de dissociation de C_{60} et de ses fragments 109
5. Energies et préfacteurs d'ionisation et de dissociation 113
B. Etude d'un spectre de temps de vol de C_{60} au moyen de simulations Monte Carlo 118
1. Base de l'algorithme 119
2. Principaux résultats 126
3. Synthèse 133
C. Etude par imagerie résolue en temps de l'ionisation retardée de C_{60} 134
1. Propriétés générales des spectres de photoélectrons 134
2. Spectres en énergie cinétique expérimentaux 141
3. Synthèse 149
D. Etude par imagerie de la photodissociation de C_{60} 150
1. Spectres en énergie cinétique expérimentaux des fragments ioniques de C_{60} 150
2. Calcul de l'énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire 155
3. Propriétés générales sur la dissociation d'un agrégat 158
4. Ajustement des spectres en énergie cinétique des photoions de C_{60}. 164
5. Synthèse 167

Conclusion et perspectives 169

Bibliographie 173

Introduction

Les thèmes de recherches développés dans notre équipe concernent la dynamique de désexcitation de systèmes modèles excités au-delà du seuil d'émission d'électrons, d'atomes ou de fragments. Les objets étudiés sont essentiellement de petits agrégats composés de quelques atomes à quelques dizaines d'atomes. Depuis bientôt trente ans, les agrégats suscitent un véritable intérêt dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie car leur taille finie leur confère des propriétés (optiques, électroniques, géométriques, …) spécifiques qui souvent se démarquent des propriétés du solide ou de l'atome correspondant. Ainsi, l'étude de ces petits édifices permet de mettre en évidence des effets fondamentaux de la matière jusqu'alors très difficiles à observer expérimentalement.

Les travaux présentés dans ce manuscrit consistent à analyser les processus de désexcitation du fullerène C_{60} après une excitation laser nanoseconde. Cet agrégat représente un modèle particulièrement intéressant puisqu'il permet l'observation de la compétition entre fragmentation, ionisation et émission de photons, dans des gammes de temps accessibles expérimentalement. A la suite de l'excitation laser nanoseconde, la grande efficacité des couplages électrons/électron et électron/vibration de C_{60} assure la redistribution de l'énergie interne sur tous les degrés de liberté de l'agrégat et rend la désexcitation largement indépendante des propriétés de l'excitation. De ce fait, nous considérons que le système est thermalisé et qu'il pourra être décrit de façon statistique. L'énergie déposée dans l'agrégat durant toute la durée de l'impulsion laser génère une cascade de fragmentations par émission de molécules C_2. Si une quantité d'énergie suffisante s'accumule sur un degré de liberté électronique, un électron peut également être émis avec un délai après excitation pouvant atteindre plusieurs microsecondes dans le cas de C_{60}. On parle alors d'ionisation retardée ou émission thermoïonique en référence à la physique du solide. A plus basse énergie interne, le refroidissement radiatif domine toutes les autres voies de déclin.

Plus précisément, nous allons étudier la compétition entre l'émission de fragments C_2 et l'émission d'électrons retardés de C_{60} au moyen de trois techniques expérimentales distinctes :

- La spectrométrie de masse par temps de vol.
- L'imagerie de photoélectrons résolue en temps.
- L'imagerie de photoions résolue en masse.

Le premier chapitre est dédié à la description de notre dispositif expérimental permettant l'étude de la relaxation de molécules ou d'agrégats excités par une impulsion laser. Tout d'abord, nous présentons les deux types de sources utilisées pour produire un jet de C_{60} pur. Chacune dispose de caractéristiques bien particulières et complémentaires permettant d'étudier le déclin de C_{60} sur une large gamme de délais après excitation. Ensuite, nous détaillons notre système d'analyse constitué d'un spectromètre de masse à temps de vol couplé à un spectromètre à imagerie de type Velocity-Map résolu en temps. Une large part de nos activités expérimentales repose sur l'utilisation de l'imagerie de photoélectrons ou de photoions. Le dispositif d'imagerie en configuration photoélectrons permet d'étudier l'évolution au cours du temps de la distribution en énergie cinétique des électrons retardés de C_{60}. En configuration photoions, l'imageur permet la séparation des différentes tailles de cations produites lors de la désexcitation de C_{60} et ainsi l'enregistrement de la distribution en énergie cinétique de chaque fragment ionique.

Du fait de la thermalisation de C_{60} après l'excitation laser, le refroidissement par émission d'électrons retardés ou de molécules C_2 peut être décrit dans le cadre de théories statistiques. Le second chapitre est consacré au développement d'un modèle basé sur le formalisme de Weisskopf utilisé initialement en physique nucléaire. Ce modèle repose sur les postulats fondamentaux de la mécanique statistique. Il permet de déterminer les spectres en énergie cinétique des particules émises lors des différents processus de déclin des agrégats. On extrait des spectres en énergie une température microcanonique caractérisant l'état du système après émission. Nous discuterons précisément de l'influence sur le profil des spectres, du temps, de l'énergie interne et des sections efficaces d'interaction associées aux différents processus.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous analyserons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie de masse et par imagerie. Nous comparerons ces résultats aux prédictions apportées par le modèle de Weisskopf (ou modèle de la « balance détaillée ») et aux résultats publiés par d'autres équipes de recherche. Nous verrons que certains points restent à éclaircir, notamment à propos des énergies de dissociation des fullerènes. Des simulations Monte Carlo ont été développées pour reconstituer le spectre de masse des fragments ioniques issus du déclin de C_{60}. Plusieurs informations peuvent être extraites des simulations dans le but de compléter notre analyse des spectres en énergie cinétique extraits des images des photoélectrons et des photoions. Les mesures des spectres des électrons retardés de C_{60} sont les premières mesures effectuées sur une large gamme de temps (de 100 ns à 30 µs après excitation). De ce fait, nous avons accès à une véritable caractérisation de l'évolution dans le temps de la température des systèmes ayant subit une ionisation. Enfin, les spectres en énergie cinétique des cations combinés aux résultats apportés par les simulations Monte Carlo constituent une approche supplémentaire des processus étudiés.

Les résultats présentés dans ce travail et obtenus par différentes méthodes offrent une vision globale et originale des phénomènes de refroidissement de C_{60} et plus généralement, des petits systèmes de taille finie.

Chapitre I : Le dispositif expérimental

Chapitre I : Le dispositif expérimental 11

A. Vue d'ensemble 13

B. Les sources de production et la formation du jet 14

1. La source à désorption laser 15

2. Le four 19

C. Spectromètre de masse à temps de vol 23

1. Principe 23

2. Temps de vol Wiley-McLaren 26

D. Spectromètre à imagerie 27

1. Introduction 27

2. Les principes théoriques 28

3. Les applications expérimentales 38

4. Traitement et Calibration des images 53

A. Vue d'ensemble

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter le dispositif expérimental que nous utilisons pour étudier les atomes ou les agrégats neutres. La figure 1 est une vue d'ensemble du montage et chacun des éléments sera décrit précisément dans les paragraphes suivants. Nous pouvons d'ores et déjà constater que ce dispositif est scindé en deux parties :

La première partie est la zone de production. Maintenue sous vide secondaire (~10^{-5} Torr), c'est ici qu'est formé le jet collimaté d'agrégats neutres et thermalisés. Dans notre étude de C_{60}, nous avons utilisé deux types de source. Un four qui produit un jet continu, peu rapide, de faible densité et une source à désorption laser qui produit un jet pulsé, supersonique, dense. Chacune des sources présente donc des propriétés bien distinctes et suivant l'analyse que nous souhaitons faire, l'une sera plus adaptée que l'autre.

Le jet ainsi formé entre dans la deuxième partie du dispositif : la zone d'analyse maintenue sous environ 10^{-7} Torr. Au centre de cette zone où règne un champ électrostatique intense ($\approx 250\mathrm{V/cm}$), les agrégats sont ionisés au moyen d'un laser pulsé ($\lambda = 355\mathrm{nm}$, $F \approx 500\mathrm{mJ/cm^2}$). Sous l'effet du champ et de sa polarisation, les particules chargées sont propulsées soit dans un spectromètre à temps de vol type Wiley-McLaren pour une analyse en masse et en temps, soit dans un spectromètre à imagerie type Velocity-Map pour une analyse en énergie et en temps. Notons que les deux appareils partagent la même zone d'extraction. Ce montage original permet de faire une véritable étude par temps de vol et par imagerie sans modifier les paramètres de production du jet ou d'excitation laser. Cela constitue un gain important sur la qualité des informations étudiées puisque la résolution reste optimale quel que soit le type de spectre enregistré.

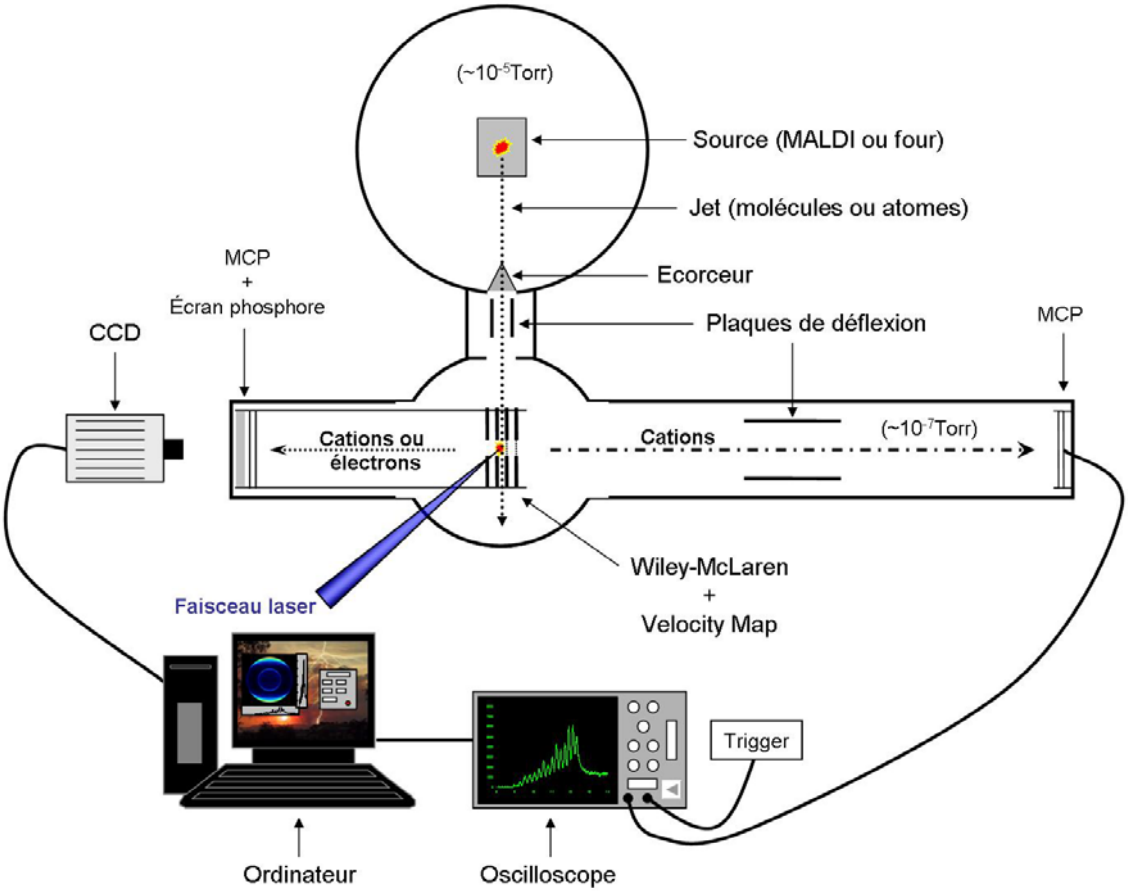


Figure 1 : Schéma du montage expérimental.

B. Les sources de production et la formation du jet

Le choix d'une source de production est conditionné essentiellement par le type de système que l'on souhaite étudier, par sa taille, par sa charge, par sa géométrie, mais aussi par l'intensité ou la stabilité du jet produit. Une source à vaporisation laser sera, par exemple, très utile dans la conception de molécules ionisées car elle peut engendrer un plasma [1]. Une source thermique sera, quant à elle, moins polyvalente mais mieux adaptée à la formation d'agrégats dont la température de fusion est basse [2].

Dans notre cas, nous voulons produire un jet de fullerènes C_{60} neutres et étudier ses processus de désexcitation. De ce fait, le choix de la source de production a plus porté sur des considérations de vitesse et d'étalement du jet car notre dispositif d'analyse nous impose certaines limites temporelles et spatiales lors de la détection.

1. La source à désorption laser

La figure 2 présente le schéma de principe de notre source à désorption laser type MALD (Matrix Assisted Laser Desorption) [3]. Ce type de source découle directement de celles basées sur la vaporisation laser : la géométrie est identique, seule la nature du barreau et le régime de fonctionnement diffèrent.

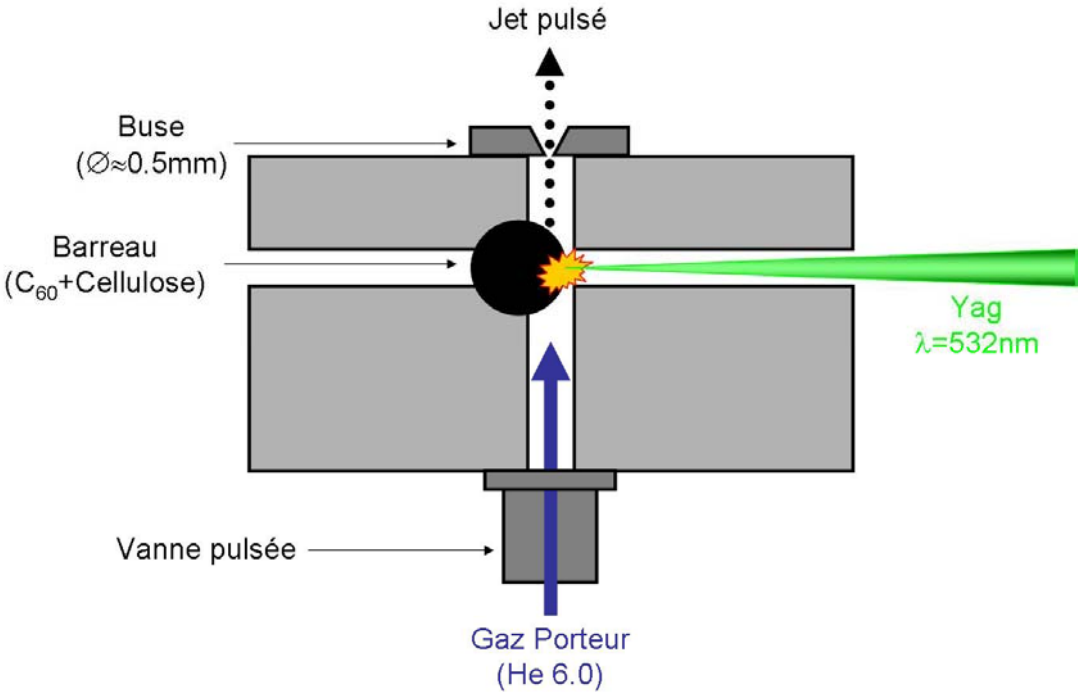


Figure 2 : Schéma de principe de la source à désorption laser (MALD).

a) Préparation du barreau

La préparation des échantillons dépend du matériau à étudier. Pour nos expériences sur C_{60}, nous utilisons une poudre de C_{60} pure à 99.9% diluée dans une matrice organique, par exemple de la cellulose, avec un rapport massique compris entre 1 pour 10 et 1 pour 50. Ce mélange est alors comprimé dans une presse sous environ 50 bars afin de former un barreau compact de 1 à 2 cm de long sur 0.6 cm de diamètre. Le barreau est ensuite placé dans la source et est animé d'un mouvement hélicoïdal pour exposer toute la surface disponible au flux laser lors de la désorption.

b) Formation du jet

Un laser YAG (Continuum : Surelite) pulsé à 10 Hz est focalisé sur la surface du barreau. La longueur d'onde utilisée est le second harmonique (λ=532 nm) et l'énergie déposée, contrôlée par un dispositif optique (lame demi-onde + prisme de Glan), est d'environ 5 mJ/pulse. La densité d'énergie dans un tir laser est suffisante pour libérer les molécules, sans les détruire, de la matrice qui absorbe l'essentiel de l'énergie. La matière ainsi désorbée est entraînée par une bouffé de gaz inerte (Hélium 6.0 sous 3 bars) produite par une vanne pulsée dont la durée, l'amplitude et l'instant d'ouverture par rapport au tir laser sont contrôlés pour optimiser la production.

Dans la source, la pression du mélange gaz inerte plus matière assure un grand nombre de collisions entre molécules et donc l'uniformisation du jet. Au cours de la détente, à la sortie de la source, la densité du gaz décroît rapidement et avec elle le nombre de collisions par unité de temps. La thermalisation du jet n'a plus lieu et on parle de « gel » du jet car les propriétés thermodynamiques sont figées. De cette manière, on obtient un jet très rapide dont la dispersion en vitesse est très faible.

Après la source, le jet traverse un écorceur ($\varnothing$=0.5 mm) afin d'être collimaté puis pénètre dans la zone d'analyse.

c) Propriétés cinétiques du jet supersonique

De nombreuses études sur les jets moléculaires ont été menées à ce jour [4-6] et les principes généraux sur les jets supersoniques collimatés sont bien connus. Le régime supersonique est atteint lorsque les molécules subissent suffisamment de collisions pour permettre de maintenir un équilibre thermodynamique local et assurer la transformation de l'enthalpie en énergie cinétique de translation. Ce régime est caractérisé par le nombre de Mach, $M = v/c$ où v est la vitesse locale d'écoulement et c la propagation du son dans le milieu.

On montre que la distribution normalisée des vitesses, f(v), dans un jet supersonique collimaté s'écrit [5] :

$$f(v) = Nv^2 \exp\left[-\frac{(v - v_s)^2}{\alpha^2}\right] \qquad \textbf{I-1}$$

Où $v_s = M\left(\frac{C_p k_b T}{C_v m}\right)^{\frac{1}{2}}$, $\alpha = \left(\frac{2k_b T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ et N est une constante de normalisation.

m est la masse des molécules, k_b est la constante de Boltzmann et C_p et C_v sont les capacités calorifiques à pression constante et à volume constant du gaz. T est la température locale du jet. Elle est reliée à la température initiale du jet, T_0, par l'expression :

$$T = T_0\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right)M^2\right]^{-1} \qquad \textbf{I-2}$$

Lors de nos expériences de photoionisation de C_{60}, nous observons directement les cations C_{60}^+ au moyen d'un spectromètre à imagerie. Nous détaillerons ultérieurement le fonctionnement de cet appareil. Admettons dans ce paragraphe que l'image obtenue en projetant les ions sur un détecteur sensible en position donne accès à la distribution en vitesse des C_{60}^+ (cf. figure 3). De la mesure des vitesses des C_{60}^+, on peut déduire directement la vitesse des C_{60} puisque les C_{60}^+ n'acquièrent pratiquement pas d'énergie cinétique lors de l'ionisation ($v(C_{60}^+) = v(C_{60})$). Cette méthode permet de déterminer la vitesse des molécules dans le jet.

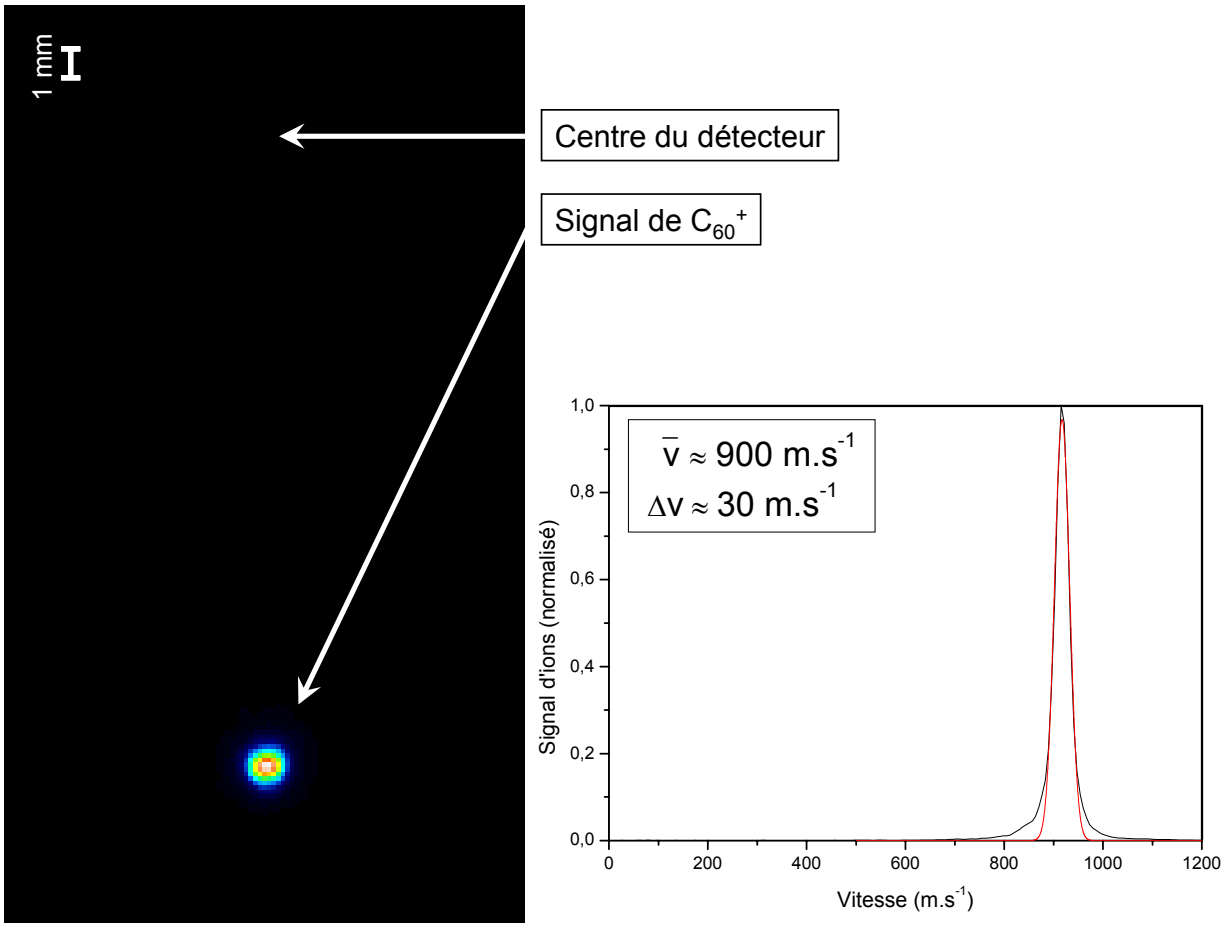


Figure 3 : A gauche, image brute des C_{60}^+ issus de la photoionisation des C_{60} du jet supersonique et obtenue avec un spectromètre à imagerie. A droite, distribution en vitesse des agrégats déduite de l'image (en noir) avec un ajustement de la distribution par l'équation I-1 (en rouge) d'où on extrait la vitesse moyenne $\bar{v}$ des agrégats du jet. La dispersion en vitesse Δv est donnée par la largeur à mi-hauteur.

Nous constatons sur la figure 3 que le centre du signal est nettement décalé par rapport au centre du détecteur (~ projection sur le détecteur de l'intersection entre le jet moléculaire et le faisceau laser. La trajectoire des C_{60}^+, initialement perpendiculaire au spectromètre, est déviée en direction du détecteur par les champs électrostatiques. Le décalage du signal par rapport au centre du détecteur est donc liée à l'énergie cinétique initiale de ions et caractérise la vitesse moyenne des molécules du jet. Une échelle de couleurs introduite par le programme d'acquisition permet de quantifier l'intensité sur chaque pixel pour reproduire la distribution du signal. Finalement, une procédure d'inversion des images et une calibration par photoionisation de l'atome de xénon, que nous expliquerons dans les prochaines sections, permettent le passage de la distribution radiale à la distribution en vitesse initiale (à droite sur la figure 3).

Un ajustement de la distribution en vitesse à partir de l'équation **I-1** donne une vitesse moyenne des C_{60} de l'ordre de 900 $m.s^{-1}$ et une dispersion en vitesse proche de 5% de la vitesse moyenne.

La mesure de ces valeurs est importante puisqu'elle permet de déterminer la durée d'observation dont nous disposons avec notre dispositif d'analyse lors de l'étude de la photoionisation ou de la photodissociation de C_{60}. En effet, la taille efficace de la zone d'où sont extraits les ions est d'environ 5 mm. A raison de 900 $m.s^{-1}$, les molécules restent dans cette zone pendant 6µs. Le processus d'ionisation retardée de C_{60} pouvant s'étaler sur plusieurs dizaines de microsecondes, ce type de source n'est pas idéal pour une étude sur de trop longs délais de relaxation. En revanche, la dispersion en vitesse initiale étant faible ($\Delta v \approx 30$ $m.s^{-1}$), la dispersion en position (Δx) qui en résulte au niveau du détecteur sera faible également. Pour des électrons dont le temps de vol est de l'ordre de 20 ns, Δx est inférieur à 1 µm. Pour les ions, les temps de vol dépendent de la taille mais sont de l'ordre de 10 µs. Dans ces conditions, la résolution reste correcte puisque Δx n'excède pas 0.5 mm pour des images dont la structure fait plusieurs millimètres. La source à désorption laser a donc l'avantage de permettre l'observation des électrons et des ions sans détériorer la résolution des images.

Nous allons voir que les critères de dispersion changent considérablement avec l'utilisation de la source thermique.

2. Le four

La figure 4 est un schéma de principe de notre four à C_{60}.

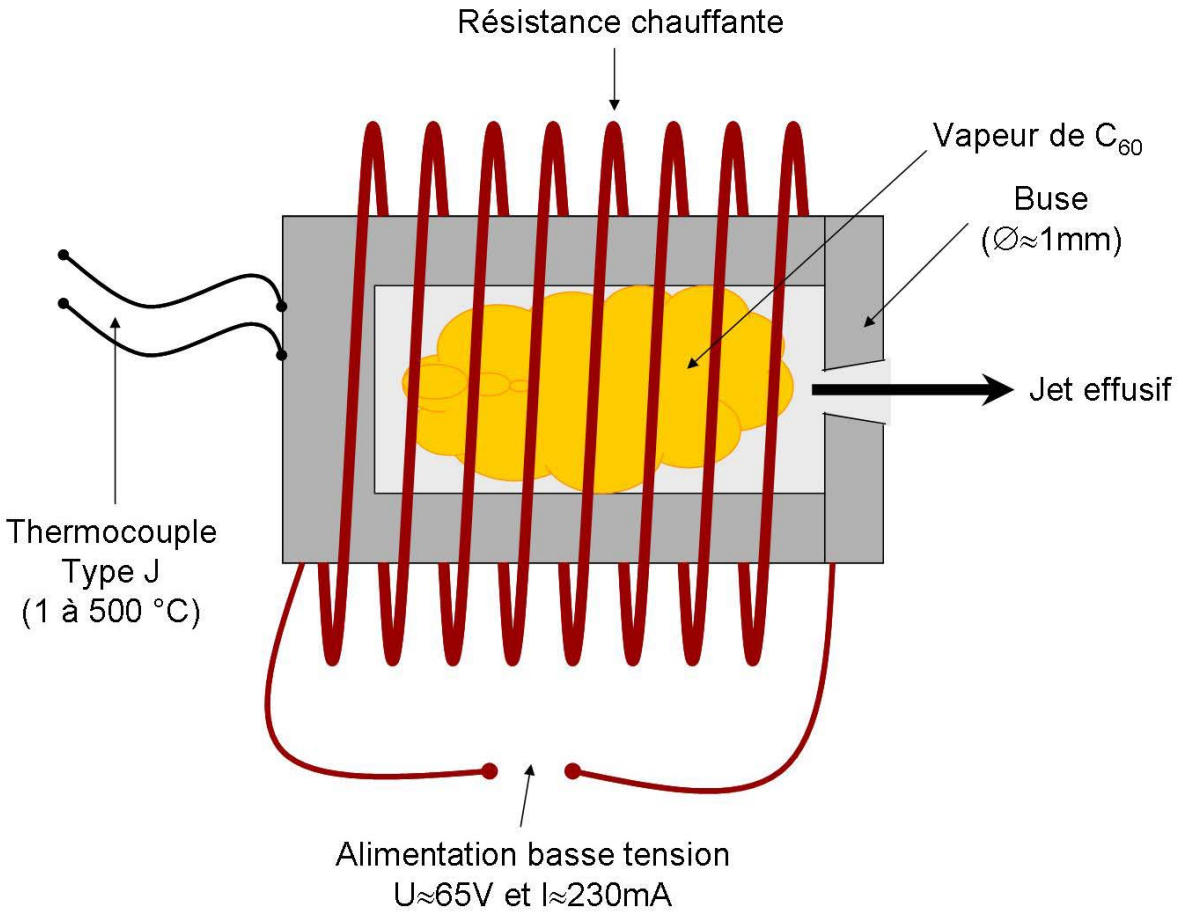


Figure 4 : Schéma de principe de la source thermique (ou four).

a) Formation du jet

Le four est installé à la place de la source à désorption laser et est alimenté par un générateur basse tension délivrant jusqu'à 70 Watts. Le courant circule dans une résistance chauffante (R=235 Ohm) qui entoure un petit récipient cylindrique (h=15 mm et ∅=6 mm) contenant environ 1g de poudre de C_{60}. Un thermocouple (type J Thermometrics Corp.) permet de déterminer précisément la température de l'enceinte. Expérimentalement, il faut atteindre presque 500°C pour créer un jet de C_{60} suffisamment stable et intense.

Par opposition au régime supersonique produit par notre source à désorption laser, le four crée un jet effusif caractérisé par un faible nombre de collisions entre molécules. La transformation complète de l'enthalpie en énergie cinétique n'est plus assurée et le régime supersonique n'est

pas atteint. Avec ce genre de source nous n'utilisons pas de gaz porteur et c'est la pression de vapeur saturante des molécules étudiées qui fixe la pression et la densité de gaz dans le four.

Le jet est ensuite collimaté et entre dans la zone d'analyse.

b) Comparaison avec une source à désorption laser

La dispersion en vitesse produite par ce type de source est plus simple à déterminer [6]. Elle peut être exprimée directement à partir de la distribution de Maxwell-Boltzmann en fonction du module de la vitesse :

$$f(v) = Nv^3 \exp\left[-\beta v^2\right] \qquad \textbf{I-3}$$

Où $\beta = \frac{m}{2kT}$ et $N = (\frac{16\beta^3}{\pi})^{\frac{1}{2}}$

Comme précédemment, nous avons enregistré une image de C_{60}^{+} pour déterminer la distribution en vitesse des molécule dans un jet effusif (cf. figure 5).

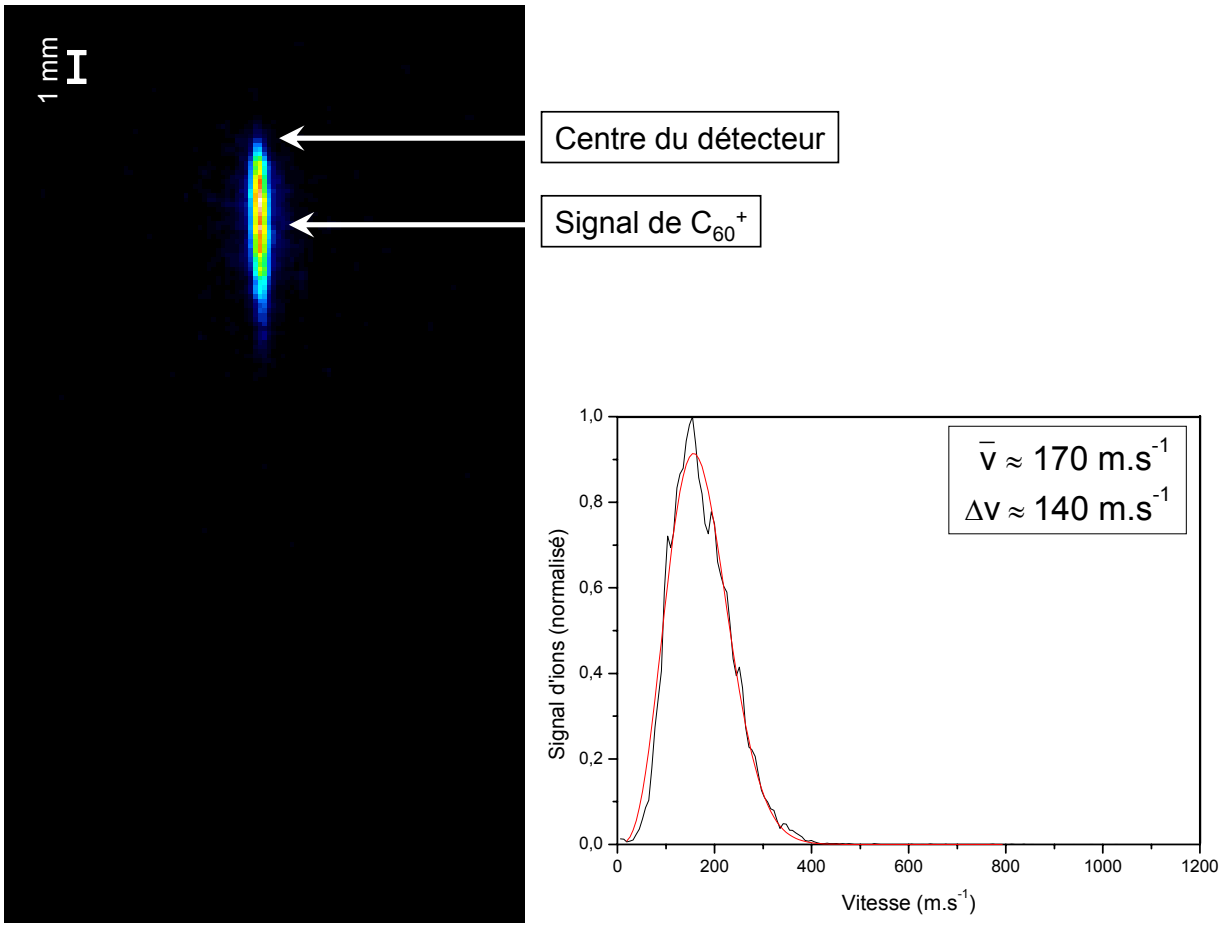


Figure 5 : A gauche, image brute des C_{60}^+ issus de la photoionisation des C_{60} du jet effusif et obtenue avec un spectromètre à imagerie. A droite, distribution en vitesse des agrégats déduite de l'image (en noir) avec un ajustement de la distribution par l'équation I-3 (en rouge) d'où on extrait la vitesse moyenne $\bar{v}$ des agrégats du jet. La dispersion en vitesse Δv est donnée par la largeur à mi-hauteur.

Cette fois, nous constatons que le centre de l'image est peu décalé par rapport au centre du détecteur. La vitesse moyenne du jet est donc nettement plus faible qu'avec la source à désorption laser ($\bar{v} \approx 170$ m.s^{-1}). De ce fait, la durée de passage dans la zone d'interaction est plus longue. La source à désorption laser permettait quelques microsecondes d'observation alors que le four multiplie par 5 cette durée (~30 µs). En revanche, l'image montre clairement une augmentation de la dispersion en vitesse avec une largeur à mi-hauteur proche de 85% de la vitesse la plus probable.

Le profil de cette distribution est un bon accord avec un ajustement obtenu au moyen de l'équation I-2. Cela confirme le régime hydrodynamique effusif de ce type de source.

Avec le four, la dispersion en position sur le détecteur (Δx) induite par la dispersion en vitesse initiale ($\Delta v \approx 140$ m.s^{-1}) est sans conséquence sur le signal d'électrons mais pas sur le signal d'ions. En effet, avec un temps de vol de 20 ns, Δx reste faible pour les électrons (environ 2.8 µm). Pour les ions, les temps de vol étant 500 fois plus grands, la dispersion en position peut atteindre 3 mm ; ce qui est l'ordre de grandeur des structures dans l'image. Par conséquent, le four ne peut pas être utilisé pour l'observation des ions car la résolution des images devient trop faible. Néanmoins, le four est bien adapté à l'observation des photoélectrons de C_{60} puisqu'il permet de sonder l'ionisation retardée sur des délais longs sans détériorer la qualité des images.

C. Spectromètre de masse à temps de vol

La spectrométrie de masse par temps de vol est une technique couramment utilisée dans l'étude des processus de désexcitation des agrégats, tels la photoionisation et la photodissociation que nous décrivons dans ce manuscrit. En plus d'être un outil indispensable de notre dispositif puisqu'il permet de déterminer précisément les quantités relatives et la masse des ions produits par la source ou dans la zone d'analyse après une excitation laser, l'étude des spectres donne de précieuses informations sur les processus mis en jeu, comme les taux de relaxation ou de formation d'un système, la distribution d'énergie initiale, les énergies d'activation, etc (cf. chapitre III).

Son principe de fonctionnement est simple et basé sur un modèle réalisé par W.C. Wiley et I.H. McLaren en 1955 [7].

1. Principe

Notre spectromètre de masse repose sur la séparation d'un tube, appelé temps de vol, en trois zones distinctes délimitées par trois électrodes annulaires V_1, V_2, V_3. Les électrodes sont munies d'une grille en leur centre pour laisser passer les ions tout en gardant les champs homogènes (cf. figure 6).

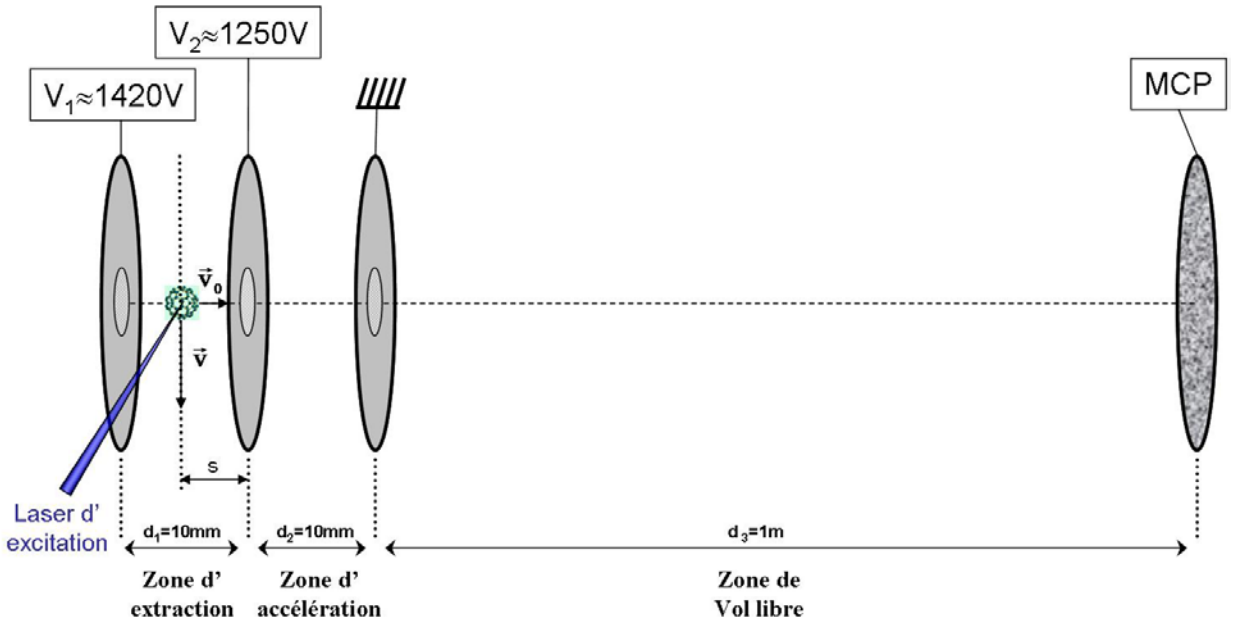


Figure 6 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse par temps de vol.

La première zone, située entre les électrodes V_1 et V_2, est la zone d'extraction de longueur d_1. Elle permet d'extraire les ions du jet, produits par une excitation laser, à l'aide d'un champ électrostatique E_1 permanent (~150 $V.cm^{-1}$). Le jet moléculaire entre dans cette zone perpendiculairement à l'axe du spectromètre afin de limiter la dispersion en vitesse suivant cet axe.

La deuxième zone de longueur d_2 est appelée zone d'accélération. Le champ électrostatique E_2 est environ dix fois plus grand que dans la zone précédente (~1500 $V.cm^{-1}$). Quelle que soit leur masse m, les ions acquièrent à la sortie une énergie cinétique dépendant uniquement de leur charge q :

$$\Delta E_{cin} = qV_2 \qquad \textbf{I-4}$$

V_3 étant reliée à la masse.

La troisième zone de longueur d_3, est la zone de vol libre. Les ions ne sont plus soumis à aucune force donc leur vitesse à l'entrée de cette zone ne sera plus modifiée et ne dépendra que du rapport de leur masse m sur leur charge q :

$$v = \sqrt{\frac{m}{2qE_{cin}^2}} \qquad \textbf{I-5}$$

Finalement, tous les ions partant du même point avec la même masse et la même charge atteignent simultanément le détecteur situé à l'extrémité du temps de vol. Cela engendre un tri temporel des différentes espèces.

Notre détecteur est constitué de deux galettes à microcanaux convertissant les impacts en signaux électriques lisibles sur un oscilloscope numérique (Lecroy 9310M). Le résultat se présente sous la forme d'un spectre constitué d'une série de pics dont la surface est proportionnelle au nombre d'agrégats détectés (cf. figure 7). Une moyenne sur 1000 à 5000 impulsions laser est nécessaire pour assurer une bonne statistique.

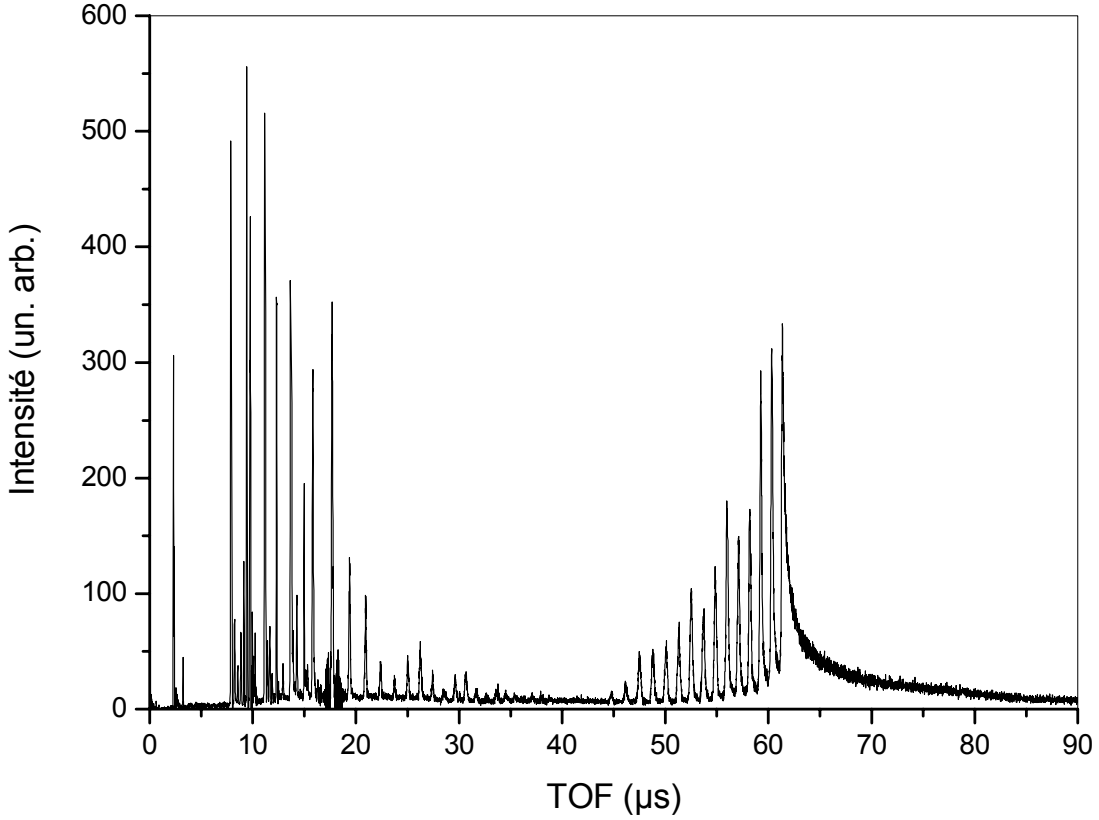


Figure 7 : Spectre de temps de vol typique dans le cas de la photoionisation et de la photodissociation de C_{60} avec λ = 355 nm et F = 500m J/cm².

Lors de la photoionisation ou de la photodissociation de C_{60}, nous n'observons pas d'ions multichargés car les caractéristiques temporelles et énergétiques de nos lasers ne le permettent

pas [8-10]. Les agrégats formés sont tous des cations de charge $q = 1$. Par conséquent les temps de vol enregistrés sont directement proportionnels à la racine carrée de la masse.

2. Temps de vol Wiley-McLaren

W.C. Wiley et I.H. McLaren ont montré que la combinaison de deux champs électrostatiques successifs homogènes permet non seulement de trier les ions en fonction de leur masse et de leur charge mais aussi de compenser en partie la dispersion spatiale initiale d'ions d'une espèce donnée. Dans cette configuration, le temps de parcours, T, du spectromètre pour un ion de masse m, de charge q, de vitesse initiale parallèle au jet se trouvant au temps t = 0 à la distance s de l'électrode V_2, est donné par :

$$T = \sqrt{2m}\left[\frac{s}{\sqrt{U_{ext}}} + \frac{d_2}{U_{acc}}\left(\sqrt{U_{tot}} - \sqrt{U_{ext}}\right) + \frac{d_3}{2\sqrt{U_{tot}}}\right] \qquad \textbf{I-6}$$

Où $U_{ext} = q(V_1 - V_2)s/d_1$, $U_{acc} = qV_2$ et $U_{tot} = U_{ext} + U_{acc}$.

On constate que le temps de vol dépend explicitement de la position initiale s de l'ion. Pour limiter cette dépendance, il faut que $\left.\frac{dT}{ds}\right|_{s=s_0} = 0$. Il sort de cette contrainte une relation qui lie la longueur du temps de vol libre au rapport des tensions appliquées sur les grilles d'extraction et d'accélération :

$$d_3 = 2s_0\left(\frac{U_{tot}}{U_{ext}}\right)^{\frac{3}{2}}\left[1 - \frac{d_2}{s_0}\frac{U_{ext}}{U_{acc}}\left(1 - \sqrt{\frac{U_{ext}}{U_{tot}}}\right)\right] \qquad \textbf{I-7}$$

Cette expression est indépendante de la masse des ions. De plus, pour s_0, d_1, d_2 et d_3 fixées la condition de focalisation peut être atteinte simplement en ajustant le rapport des tensions U_{acc}/U_{tot}. Les tensions que nous utilisons expérimentalement et les distances entre les électrodes sont précisées sur la figure 6. La géométrie de notre système impose de travailler

sans grille sur l'électrode V_1 pour faire de l'imagerie d'électrons ou d'ions dans la direction opposée au temps de vol (cf. figure 1). Nous en expliquerons les raisons lorsque nous détaillerons le fonctionnement du spectromètre à imagerie. Notons simplement que pour compenser les déformations du champ induites par l'absence de cette grille, nous devons alimenter une des électrodes (V_4) du spectromètre à imagerie. En appliquant V_4=1,56 kV nous récupérons une bonne résolution sur les spectres de masse.

D. Spectromètre à imagerie

1. Introduction

Au cours de ces vingt dernières années, la spectrométrie par imagerie est devenue un outil complémentaire performant dans l'étude de la dynamique moléculaire. En effet, elle a pour caractéristique principale de fournir simultanément la vitesse ou l'énergie des particules émises par un système et leur direction d'émission. On peut en déduire indirectement de multiples informations comme l'énergie d'ionisation ou de dissociation d'une molécule, sa géométrie, les processus de thermalisation, la polarisabilité, etc.

C'est en 1986 que D. Chandler eut l'idée de combiner un spectromètre de masse par temps de vol avec des galettes microcanaux pour observer les produits de dissociation de molécules chargées. Il obtint les premières images en 1987 lors d'une étude du fragment méthyle de la photodissociation du méthyle iodique [11]. Par la suite, l'imagerie d'ion fut adaptée à l'observation des électrons ; notamment par H. Helm et ses collaborateurs qui furent les premiers en 1993 à mettre au point un spectromètre à imagerie d'électrons et ainsi obtenir des informations sur les énergies et les distributions angulaires des électrons dans des processus de photoionisation d'atome de gaz rares (Xe, Ar,…) [12].

Dans cette partie, je commencerai par exposer brièvement les principes physiques sur lesquelles reposes le fonctionnement d'un spectromètre à imagerie. Ensuite, je présenterai la mise en application de ces principes via « l'imageur standard » et les améliorations qui ont été apportées avec la version Velocity-Map. Enfin, je détaillerai les différentes configurations auxquelles nous avons accès avec notre dispositif, nous permettant d'étudier aussi bien les photoélectrons que les photoions.

2. Les principes théoriques

a) Les sphères de Newton

Considérons une source ponctuelle de particules chargées émises de façon isotrope avec un vecteur vitesse initiale de module v_0 à l'instant $t = 0$. Leur énergie cinétique est donnée par $E_0 = mv_0^2/2$ où m est la masse de la particule. A un temps ultérieur t, elles se trouvent sur une sphère de rayon $R(t) = t\sqrt{2E_0/m}$. La taille de cette sphère, dite de Newton, est donc directement proportionnelle à la vitesse des particules.

Imaginons ensuite que l'on puisse projeter instantanément la sphère de vitesse sur un plan situé à une distance L de la source (cf. figure 8). A chaque point du plan, donné par les coordonnées (X,Y), peut être associé un ou deux vecteurs vitesses de la sphère caractérisés par les angles θ et φ (un vecteur vitesse pour les points tels que $X^2 + Y^2 = R^2(t)$ et deux pour ceux où $X^2 + Y^2 < R^2(t)$). Puisque dans l'image formée le rayon est lié à la vitesse, la projection peut être interprétée comme une carte contenant toutes les informations sur les distributions angulaires et radiales des vitesses initiales des particules.

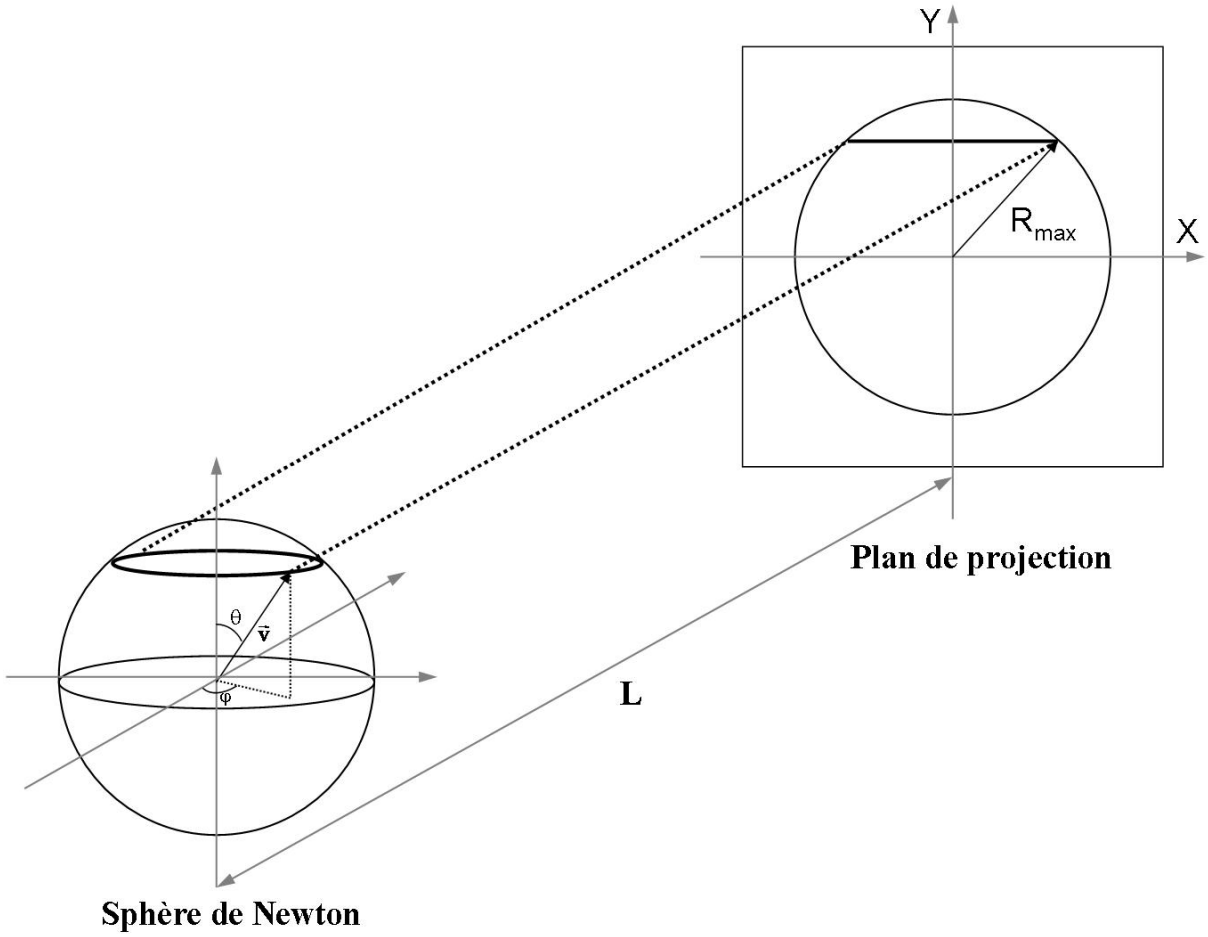


Figure 8 : Projection idéale de la sphère de Newton (ou sphère de vitesse) sur un plan. L'image obtenue contient les informations sur la distribution initiale des vitesses des particules.

Dans le cadre d'un processus de photodétachement ou de photoionisation, il est possible de reproduire la projection idéale d'une sphère de Newton si l'on place les atomes ou molécules émetteurs dans un champ électrostatique permettant de collecter sur un détecteur les particules émises. Notons que la polarisation rectiligne d'un laser peut modifier la distribution initiale des vitesses. Afin de conserver l'axe de symétrie du système (axe perpendiculaire à la direction de projection) et donc l'ensemble des propriétés physiques intrinsèques, l'axe de polarisation doit être parallèle au plan de détection. Nous verrons par la suite que cette condition est indispensable dans le traitement de nos images pour en déduire une information maximale.

b) Approximation balistique

Lorsqu'une image est formée, pour avoir accès à la distribution initiale à 3 dimensions il faut pouvoir inverser la projection. La connaissance de la trajectoire de chaque électron est donc primordiale. Pour cela, nous allons utiliser l'approximation balistique dans laquelle le mouvement dans l'imageur d'une particule chargée est identique à celui d'une particule chargée placée dans un champ électrostatique homogène. Toutes les interactions de la particule avec le système émetteur sont négligées. Cette approximation se justifie à notre échelle pour les processus de photodissociation ($A_n + h\nu \rightarrow A_n^* \rightarrow A_{n-1} + A$) ou de photodétachement ($A_n^- + h\nu \rightarrow A_n^{-*} \rightarrow A_n + e^-$) puisque les potentiels d'interaction mis en jeu n'ont d'effet qu'à très courte distance. En revanche lors d'un processus de photoionisation ($A_n + h\nu \rightarrow A_n^* \rightarrow A_n^+ + e^-$), le cœur ionique va perturber la trajectoire de l'électron émis. Néanmoins, si l'énergie cinétique des électrons est suffisante, l'effet de l'interaction coulombienne peut être omis (cf. figure 9). Dans notre étude de C_{60}, nous observons des systèmes (électrons ou ions) dont l'énergie cinétique va de zéro à quelques eV. Des expériences d'imagerie portant sur les électrons lents montrent qu'au dessus de 0.1 eV l'approximation balistique est satisfaisante [13]. Par conséquent, seule une petite partie « négligeable » au centre des images risque d'être perturbée.

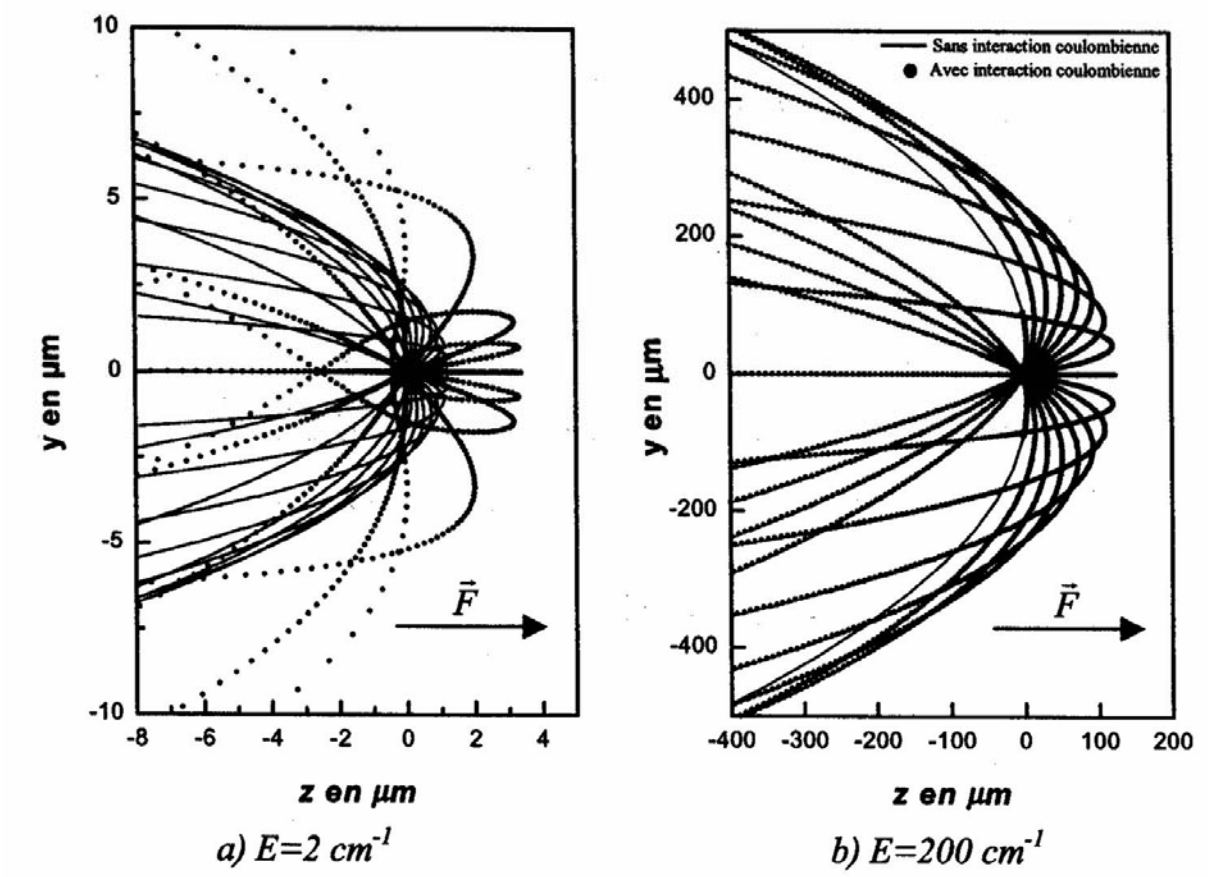


Figure 9 : Simulations de trajectoire d'électrons émis après photoionisation d'un atome neutre situé à l'origine des coordonnées dans un champ électrostatique uniforme (F=2V.cm^{-1}) pour différents angles d'émission. En pointillés, on prend en compte l'interaction coulombienne. En traits continus, on néglige l'interaction coulombienne. A gauche, l'énergie cinétique de l'électron est de 2 cm^{-1} (~ 0.66 meV) et à droite, elle est de 200 cm^{-1} (~ 66 meV).

c) Mouvement classique de la particule

Dans ce paragraphe, nous allons étudier plus en détail la trajectoire d'un système chargé dans un spectromètre à imagerie. Les équations horaires du mouvement que nous obtiendrons seront utiles pour définir la projection sur un plan d'une distribution initiale de vitesse, et ainsi comprendre la procédure permettant à partir d'une image expérimentale de remonter vers cette distribution.

Les équations du mouvement d'une particule chargée de vitesse initiale $\overrightarrow{v_0}$ placée dans un champ électrostatique homogène $\vec{E}$ sont :

$$\begin{cases} x(t) = v_0 \sin(\theta)\cos(\varphi)t \\ y(t) = v_0 \cos(\theta)t \\ z(t) = v_0 \sin(\theta)\sin(\varphi)t + \dfrac{q|\vec{E}|}{2m}t^2 \end{cases} \qquad \textbf{I-8}$$

Soit T le temps de vol de nos particules et L la distance entre la source et le détecteur, on pose :

$$\begin{cases} x(T) = X \\ y(T) = Y \\ z(T) = L \end{cases} \qquad \textbf{I-9}$$

Où X et Y sont les coordonnées de l'impact sur le détecteur. En injectant les équations **I-9** dans la troisième équation de **I-8**, on obtient deux équations quadratiques en X puis en Y :

$$\begin{cases} \dfrac{q|\vec{E}|}{2m[v_0 \sin(\theta)\cos(\varphi)]^2}X^2 + \dfrac{\sin(\varphi)}{\cos(\varphi)}X - L = 0 \\ \dfrac{q|\vec{E}|}{2m[v_0 \cos(\theta)]^2}Y^2 + \dfrac{\sin(\theta)\sin(\varphi)}{\cos(\theta)}Y - L = 0 \end{cases} \qquad \textbf{I-10}$$

En introduisant $\rho = \dfrac{q|\vec{E}|L}{\varepsilon}$ (rapport de l'énergie cinétique acquise dans le spectromètre sur l'énergie cinétique initiale de la particule), la résolution des équations **I-10** donne :

$$\begin{cases} X = \dfrac{2L}{\rho}\sin(\theta)\cos(\varphi)\left[-\sin(\theta)\sin(\varphi) + \sqrt{\sin^2(\theta)\sin^2(\varphi) + \rho}\right] \\ Y = \dfrac{2L}{\rho}\cos(\theta)\left[-\sin(\theta)\sin(\varphi) + \sqrt{\sin^2(\theta)\sin^2(\varphi) + \rho}\right] \end{cases} \qquad \textbf{I-11}$$

Comme le montre la figure 10, suivant la valeur de ρ la trajectoire des particules peut-être très complexe et l'étude délicate. Néanmoins, si nous imposons un champ électrostatique suffisamment fort pour que l'énergie cinétique acquise soit nettement supérieure à l'énergie cinétique initiale ($\rho >> 1$), alors les équations **I-11** peuvent se simplifier :

$$\begin{cases} X = \dfrac{2L}{\rho}\sin(\theta)\cos(\varphi) \\ Y = \dfrac{2L}{\rho}\cos(\theta) \end{cases} \qquad \textbf{I-12}$$

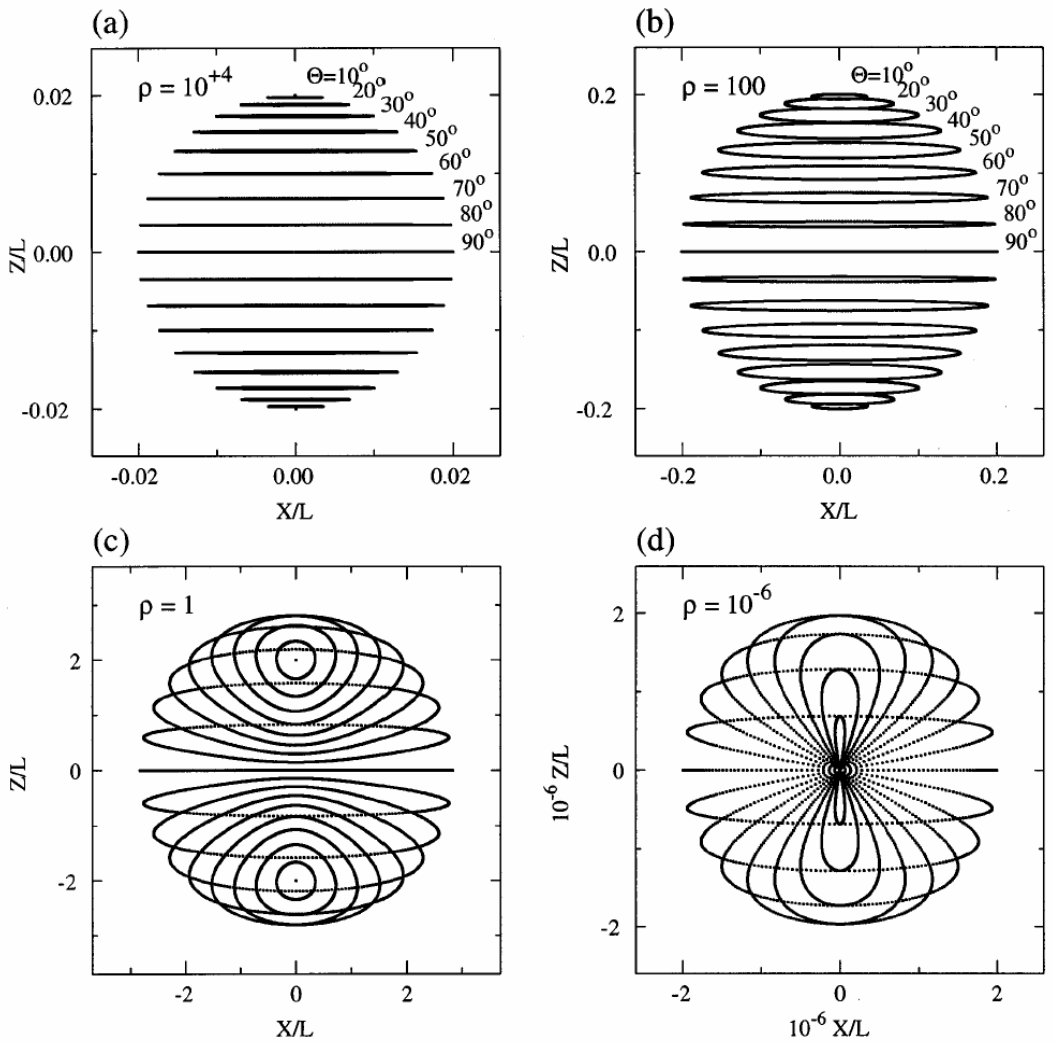


Figure 10 : Projection d'une sphère de vitesse obtenue via les équations horaires I-10 pour différentes valeurs de ρ. Lorsque $\rho >> 1$, nous retrouvons la projection idéale décrite dans le paragraphe a).

Avec cette condition, nous pouvons constater que pour un module de vitesse fixé et pour un angle θ fixé correspond une seule valeur de Y. Par conséquent, nous entrons dans le cas simple de la projection idéale d'une sphère de Newton. Le rayon maximum de la structure dans l'image est donné par :

$$R_{max} = \frac{2L}{\sqrt{\rho}} \qquad \textbf{I-13}$$

En remplaçant ρ par son expression, on peut écrire :

$$\varepsilon = \left(\frac{q|\vec{E}|L}{4L^2} \right) R_{max}^2 \qquad \textbf{I-14}$$

On remarquera un résultat important, à savoir que l'énergie cinétique des particules émises est directement proportionnelle au carré du rayon maximum de la structure apparaissant dans l'image. Enfin, pour collecter l'intégralité du signal il faut nécessairement que R_{max} soit inférieur au rayon efficace R_0 du détecteur, c'est à dire :

$$\rho_{min} > \frac{4L^2}{R_0^2} \qquad \textbf{I-15}$$

d) Méthodes de reconstruction

Il existe plusieurs procédures permettant d'inverser une image et ainsi revenir à la distribution initiale des vitesses. Celles-ci peuvent être séparées en deux catégories : les méthodes d'inversion et les méthodes de convolution. Les méthodes d'inversion reposent sur le fait que la distribution initiale en 3D possède une symétrie cylindrique que l'on retrouve dans la distribution en 2D (si l'axe de symétrie est perpendiculaire à l'axe de projection). Elles sont couramment utilisées dans les expériences de photodissociation ou de photoionisation puisque l'excitation laser induit une polarisation rectiligne au système. En revanche, si il n'y a pas de

symétrie cylindrique les méthodes de convolution sont généralement nécessaires mais une partie de l'information est perdue.

Dans ce paragraphe, je ne présenterai pas les méthodes de convolution et je ne décrirai pas toutes les méthodes d'inversion. En fait, je ne détaillerai que la procédure « Onion Peeling » que nous utilisons préférentiellement. Néanmoins, la référence [14] donne un bon aperçu des méthodes les plus courantes telles l'inversion d'Abel, l'inversion itérative ou la méthode BASEX.

Plaçons nous dans l'approximation $\rho >> 1$, c'est à dire dans la condition où l'énergie cinétique acquise par la particule dans le champ électrostatique est très supérieure à son énergie cinétique initiale. Dans ce cas, pour un angle θ fixé (angle d'élévation) la position suivant X est directement liées à l'angle φ (angle azimutal). Le problème d'une inversion à 2D peut donc se réduire à 1D en utilisant une symétrie cylindrique ; il suffit d'inverser les lignes les unes après les autres. A partir de ces hypothèses, nous allons pouvoir écrire une expression simple de la projection permettant le passage de la distribution initiale des particules à la distribution sur le détecteur.

Si F est la fonction densité initiale et D la fonction densité sur le détecteur, alors nous pouvons écrire :

$$D(X,Y)dXdY = F(\theta,\varphi)L^2\sin(\theta)d\theta d\varphi \qquad \textbf{I-16}$$

Par ailleurs,

$$dXdY = Jd\theta d\varphi \qquad \textbf{I-17}$$

Où J est le jacobien de la transformation des coordonnées (X,Y) en coordonnées (θ,φ) défini par :

$$J = \left|\frac{\partial X}{\partial \theta}\frac{\partial Y}{\partial \varphi} - \frac{\partial X}{\partial \varphi}\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right| \qquad \textbf{I-18}$$

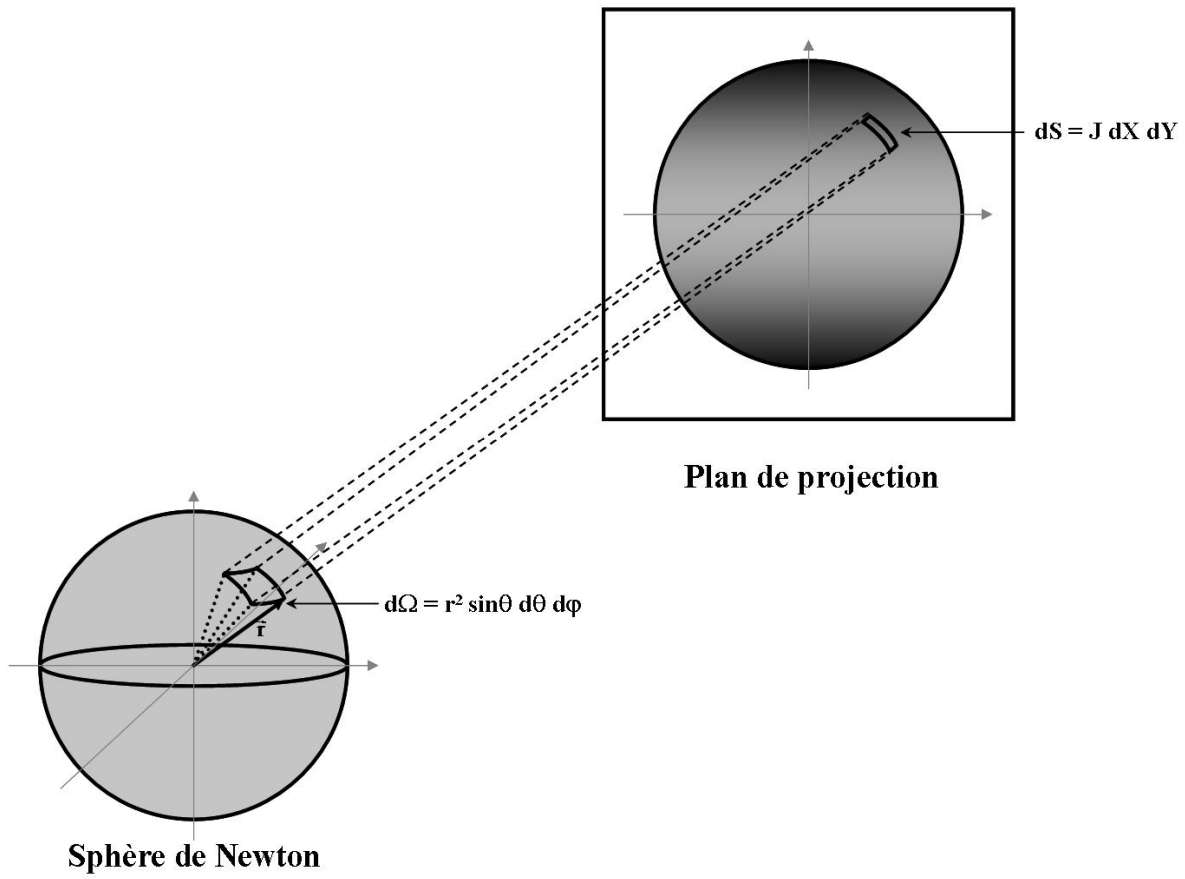


Figure 11 : Illustration de la transformation d'un élément de surface dΩ d'une sphère vers un élément de surface dr d'un plan.

En appliquant les équations du mouvement **I-12** dans le jacobien **I-18**, on obtient :

$$J = \left| -4\frac{L^2}{\rho}\sin^2(\theta)\sin(\varphi) \right| \qquad \textbf{I-19}$$

En introduisant $X_0 = R_{max}\sin(\theta)$ et le Jacobien déterminé ci-dessus, l'équation **I-16** s'écrit :

$$D(X,Y) = \frac{\rho}{4\sin(\theta)\sqrt{1-\left(\frac{X}{X_0}\right)^2}} F(\theta,\varphi) \quad \textbf{si} \quad X < X_0$$

I-20

$$D(X,Y) = 0 \quad \textbf{si} \quad X \geq X_0$$

Cette expression caractérise la projection d'une distribution initiale continue de particules chargées sur un plan lui même continu. En réalité, le plan est un détecteur sensible en position constitué de pixels. Par conséquent, pour représenter correctement notre système il faut discrétiser cette projection. Si d est la longueur d'un pixel carré, alors la surface de ce pixel est définie par $(i-1)d \leq X \leq id$ et $(j-1)d \leq Y \leq jd$. Le nombre d'impact par pixel, noté $f(i,j)$, est donné par :

$$f(i,j) = \int_{(j-1)d}^{jd} \int_{(i-1)d}^{id} D(X,Y)dXdY$$

I-21

Le développement de cette intégrale permet d'écrire :

$$f(i,j) = P(i,j)F(\theta,\varphi)$$

I-22

Où le projecteur $P(i,j)$ vaut :

$$P(i,j) = \frac{\rho d X_0}{4\sin(\theta_0)}\left[\arcsin\left(\frac{id}{X_0}\right) - \arcsin\left(\frac{(i-1)d}{X_0}\right)\right]$$

I-23

La figure 12 montre le résultat de la projection à une dimension pour des particules ayant la même vitesse initiale $\left\|\overrightarrow{v_0}\right\|$. En inversant le projecteur, il est possible à partir de la position des impacts de retrouver cette vitesse initiale.

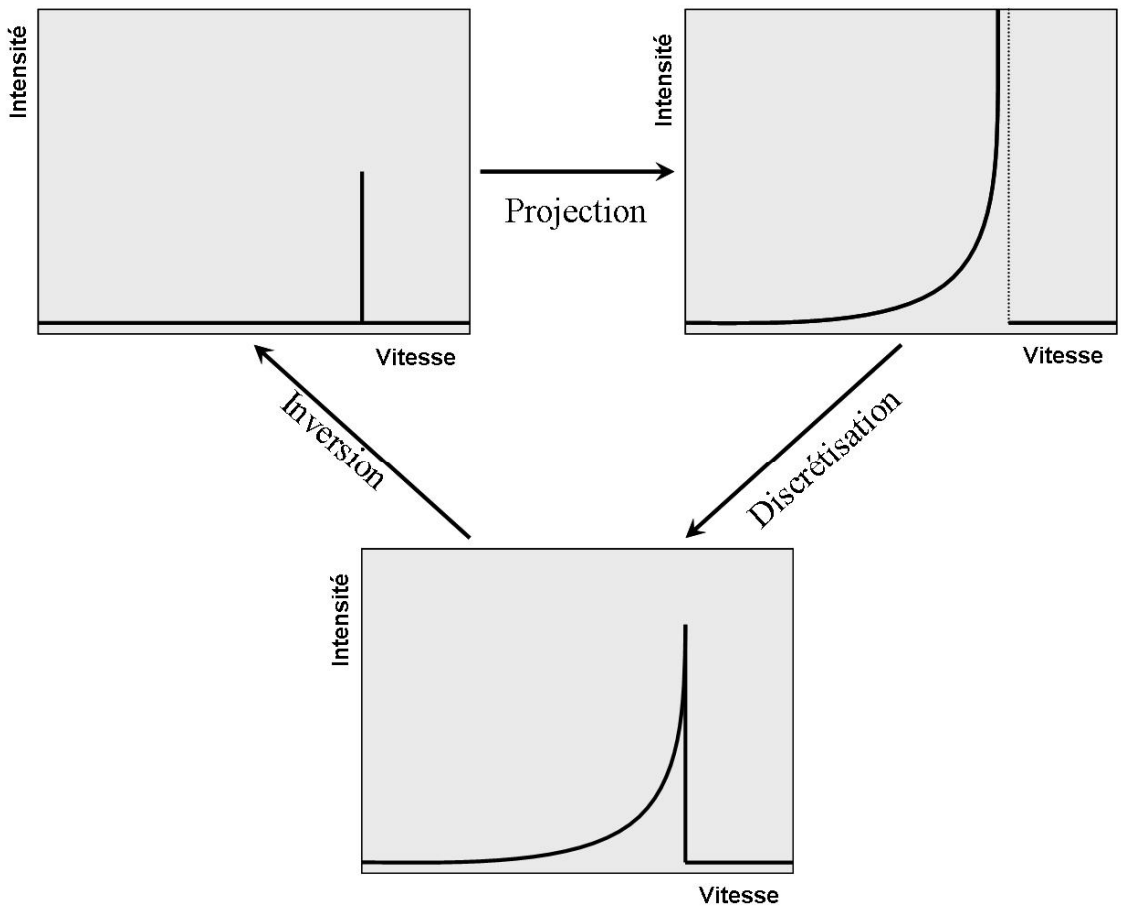


Figure 12 : Illustration en 1D de la formation et de l'inversion d'une image.

3. Les applications expérimentales

a) Imageur standard

La figure 13 est un schéma de la version standard du spectromètre à imagerie de photoélectrons développé en 1996 par C. Bordas et al [15]. Ce type d'imageur est une application directe du principe de projection d'une sphère de Newton. On utilise un champ électrique homogène et un détecteur sensible en position (galette microcanaux + écran phosphorescent + camera CCD). L'ensemble est placé sous vide poussé (~ 10^{-7} Torr) et entouré d'un blindage en μ-métal pour l'isoler des champs magnétiques externes. Le champ électrique homogène est créé par une série d'électrodes en forme d'anneau. Un faisceau laser polarisé rectilignement est focalisé au niveau de l'axe de symétrie du détecteur où il croise un jet atomique ou moléculaire. Les

photoélectrons sont entraînés par le champ et percutent des galettes microcanaux qui amplifient et dirigent le signal sur un écran phosphorescent. L'écran convertit le signal d'électrons en signal de photons qui est photographié par une caméra CCD. Les points phosphorescents sont accumulés et l'image obtenue est transmise vers un ordinateur.

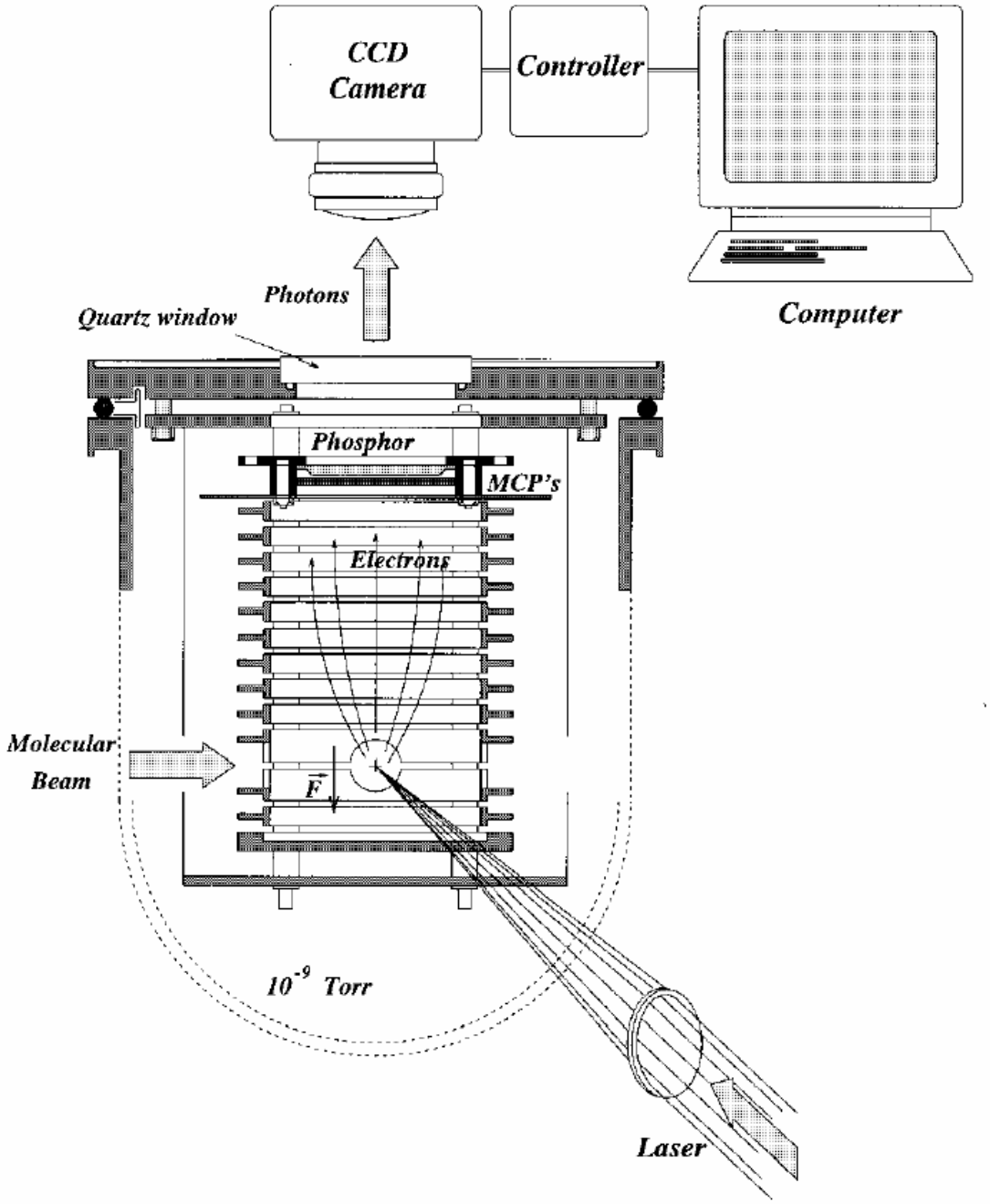


Figure 13 : Schéma de principe de l'imagerie standard de photoélectrons. Un ensemble d'électrodes assure la propagation des électrons dans un champ électrostatique homogène. Cette figure est issue de la référence [14].

Ce dispositif est efficace pour des expériences où le volume de la zone d'interaction entre le faisceau laser et le jet moléculaire est petit. En effet, si des électrons ayant le même vecteur vitesse initiale ont une position initiale différente, alors ils arrivent décalés sur le détecteur et l'image devient floue. Dans nos expériences sur le fullerène C_{60}, il est nécessaire de travailler avec un flux laser assez faible pour ne pas fragmenter trop violemment l'agrégat. Il s'en suit que le volume la zone d'interaction n'est plus négligeable en ce sens que les images ne sont plus correctement focalisées. Pour compenser la perte de résolution due à la dispersion spatiale initiale, A.T.J.B Eppink et D.H. Parker propose en 1999 un système qui permet de focaliser les électrons ayant le même vecteur vitesse initiale : on parle d'imageur Velocity-Map [16]. Depuis plusieurs années, nous avons totalement abandonné l'imagerie standard pour utiliser la configuration Velocity-Map nettement plus avantageuse.

b) Le Velocity-Map

Dans cette configuration, nous remplaçons le champ homogène de l'imageur standard par un champ créé au moyen de trois électrodes sans grilles (cf. figure 14). Nous retrouvons donc une géométrie identique à celle d'un temps de vol Wiley-McLaren combiné à une lentille électrostatique créée par le retrait des grilles. Eppink et Parker [16] ont montré qu'un tel dispositif conservait les propriétés d'accélération de particules chargées d'un temps de vol classique tout en assurant une focalisation spatiale des trajectoires. En d'autres termes, des particules de même charge, de même masse et de même vecteur vitesse initiale mais issues de positions différentes arriveront au même endroit et au même instant sur le détecteur. Précisons d'ores et déjà que la résolution temporelle n'est pas aussi bonne qu'avec un temps de vol Wiley-McLaren.

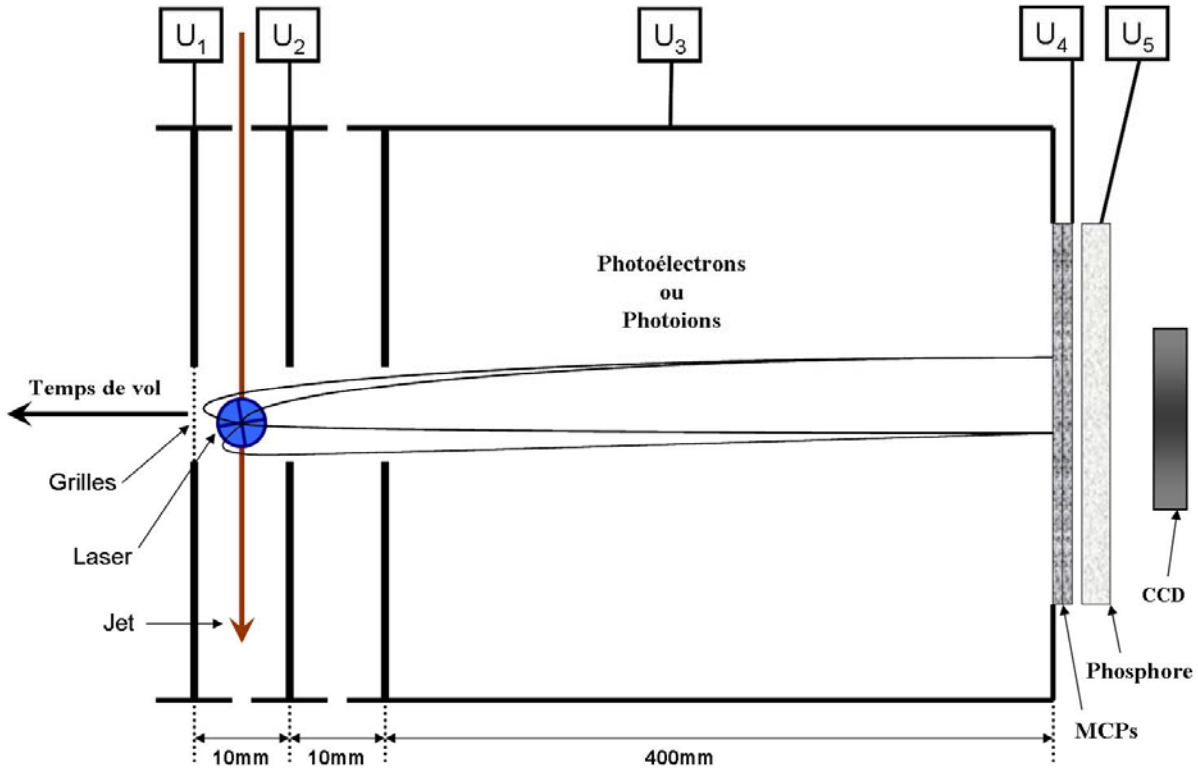


Figure 14 : Schéma de principe d'un spectromètre à imagerie Velocity-Map. Dans cette configuration nous utilisons une géométrie type temps de vol Wiley-McLaren combinée à une lentille électrostatique.

Les caractéristiques liées à la lentille électrostatique peuvent être simulées en utilisant le programme de calcul de trajectoire 3D « Simion 6.0 ». La figure 15, issue de la référence [16], est un diagramme schématique du dispositif expérimental sur lequel apparaissent la trajectoire des ions, les équipotentielles et les tensions appliquées aux électrodes. La simulation considère trois sources dans le plan de la lentille, espacées de 1.5 mm et émettant dans huit directions différentes. Elle met clairement en évidence l'effet de focalisation des trajectoires en fonction de l'angle d'éjection. On montre que la focalisation dépend du rapport des tensions U_1/U_2 (cf. figure 14). Dans notre géométrie, ce rapport doit être égal à 0.72 si nous voulons obtenir une image nette.

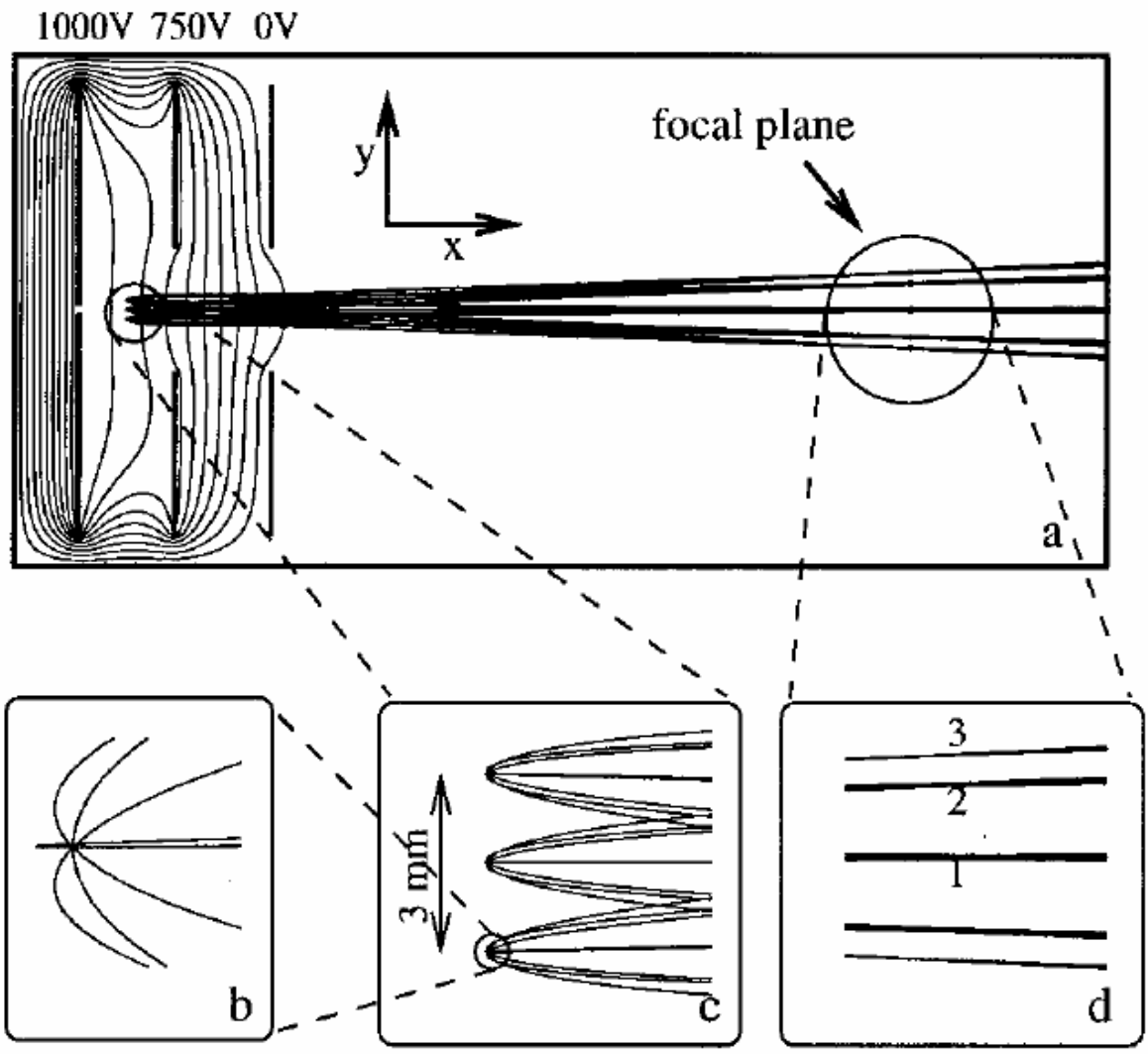


Figure 15 : Simulations de trajectoire de particules chargées émises avec différents angles et différentes positions initiales. La configuration Velocity-Map permet de focaliser les trajectoires malgré l'extension spatiale de la source. Figure extraite de la référence [16].

D'autres simulations effectuées par Eppink et Parker sur les trajectoires ont permis de calculer le temps de vol t des ions et de confirmer la dépendance en temps comparable à celui d'un temps de vol Wiley-McLaren :

$$t \propto \sqrt{\frac{m}{qU_1}} \qquad \textbf{I-24}$$

Où m est la masse de l'ion, q sa charge et U_1 le potentiel de l'électrode d'extraction. Cette propriété nous intéresse particulièrement puisque la dissociation d'agrégats tel C_{60} engendre un grand nombre de fragments de masses différentes qu'il faut séparer pour pouvoir les étudier par imagerie. En déterminant le temps de vol de chaque espèce, il sera possible d'enregistrer la distribution en énergie cinétique pour chacun d'eux ; si l'imageur est lui même résolu en temps. C'est en partie pour cette raison qu'une fenêtre de détection en temps a été développée sur notre spectromètre à imagerie ; nous en expliquerons le fonctionnement dans la section suivante (cf. I.D.3.c).

Enfin, en première approximation, on montre que le rayon R de la structure d'une image sur le détecteur dépend uniquement du potentiel d'extraction et de l'énergie cinétique de la particule E_0 :

$$R \propto N\sqrt{\frac{E_0}{qU_1}} \qquad \textbf{I-25}$$

N est un cœfficient de grandissement de l'image qui est déterminé lors de la calibration en vitesse ou en énergie du dispositif. Le point important est que la forme des trajectoires est indépendante de la masse. C'est une particularité très utile puisque si la focalisation est correctement ajustée pour une masse alors elle le sera pour toutes les autres. Il ne sera donc pas nécessaire de modifier les tensions lorsqu'on observe différents fragments ioniques.

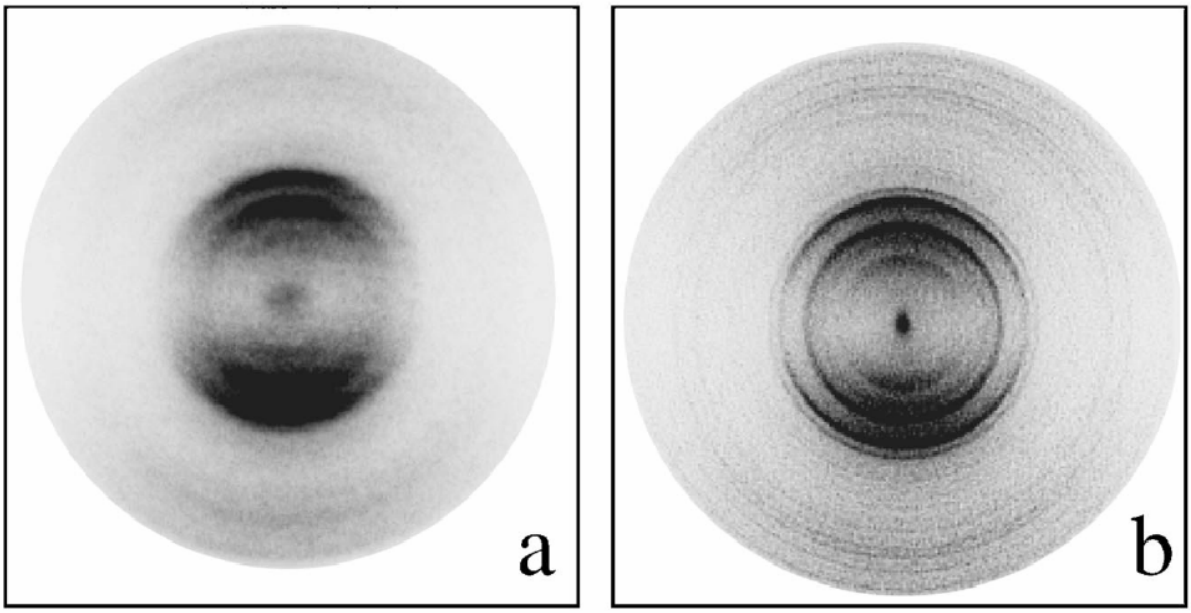


Figure 16 : Images enregistrées lors de la dissociation d'O_2. L'image (a) est obtenue avec l'imagerie standard et l'image (b) avec l'imagerie Velocity-Map. On constate une nette amélioration de la résolution des images grâce à la focalisation des trajectoires qui compense la dispersion spatiale initiale. Figure extraite de la référence [16].

Nous avons vu que les améliorations apportées par cette technique sont importantes sur le plan de la résolution spatiale (cf. figure 16). Nous avons donc adopté cette configuration pour toutes nos expériences. Toutefois, l'image peut encore être détériorée par quelques effets. D'abord en raison de la charge d'espace ; la répulsion des particules chargées perturbe les trajectoires surtout lors d'une étude sur des ions lents. Dans notre cas, la densité d'agrégats dans la zone d'interaction n'est pas suffisamment élevée pour en ressentir les effets. De plus, le temps de vol du spectromètre à imagerie est volontairement court pour que les trajectoires des particules dans la zone de vol libre soient peu soumises à d'éventuelles perturbations extérieures. De ce fait, la résolution en masse est plus faible qu'avec un temps de vol plus long car des ions de masse proche sont plus difficiles à discerner.

c) Etude du Velocity-Map et effets d'une lentille grandissante

Certaines expériences de spectroscopie par imagerie donnent, sur le détecteur, des images trop petites pour être directement exploitables. C'est le cas lorsqu'on étudie des particules ayant une énergie cinétique très faible. Nous pourrions diminuer les potentiels d'extraction et d'accélération pour augmenter la taille de ces images, mais il est expérimentalement difficile de travailler avec des basses tensions car le dispositif est constamment soumis aux perturbations extérieures pouvant déformer les trajectoires. Il est donc nécessaire d'accélérer suffisamment les électrons ou les ions pour obtenir des trajectoires non perturbées mais également pour franchir le seuil de détection des galettes microcanaux.

Nous souhaitons mettre en place, sur notre dispositif, un « microscope de photoionisation » afin d'étudier la dynamique des électrons de Rydberg dans un champ électrique continu [17]. Dans ce manuscrit, nous ne détaillerons pas le modèle physique lié à ces systèmes ; nous constatons juste que les électrons émis ont des énergies cinétiques initiales de l'ordre de quelques meV et que les images produites avec un imageur Velocity-Map classique ont un rayon de l'ordre du millimètre. Une méthode relativement simple pour contourner cette limitation consiste à ajouter une lentille électrostatique dans le temps de vol de l'imageur pour agrandir l'image [18]. Dans le but de comprendre précisément le fonctionnement d'un Velocity-Map et ainsi mieux appréhender l'influence de la lentille sur la résolution de notre imageur, nous avons réalisé un ensemble de simulations avec le logiciel « Simion 6.0 ». La géométrie utilisée pour ces simulations est présentée sur la figure 17 et est très proche de celle que nous avons mise en place récemment.

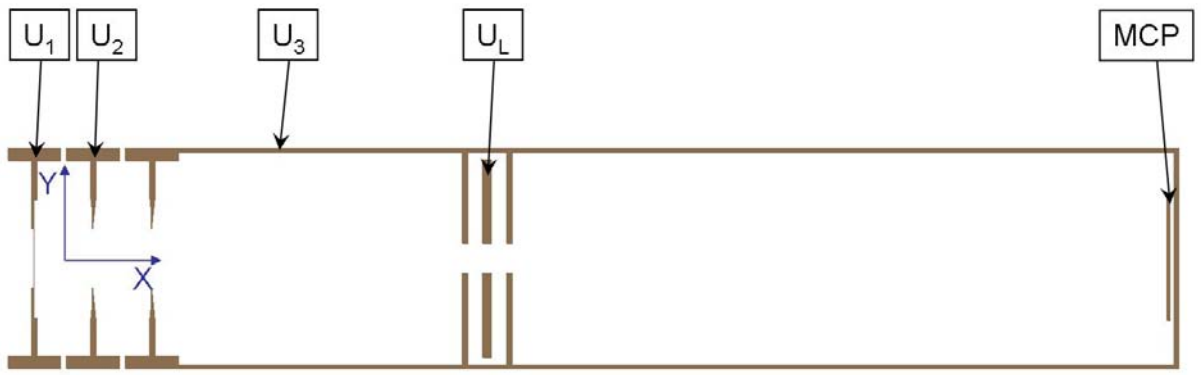


Figure 17 : Schéma de principe d'un spectromètre à imagerie type Velocity-Map équipé d'une lentille électrostatique grandissante. X est défini comme l'axe de l'imageur et Y est l'axe de propagation du jet moléculaire. Le potentiel de la lentille est noté U_L.

- ***Influence de la position initiale de la source sur la résolution.***

La source est modélisée par 10 électrons alignés et émis perpendiculairement à l'axe du spectromètre (donc suivant l'axe Y du jet). La largeur de la source est notée $\Delta Y_{initial} = 4mm$ et leur énergie cinétique initiale est de 10 meV. Ces électrons correspondent d'une part à l'extérieur de la composante de l'image à l'énergie cinétique donnée (rayon maximal) et d'autre part à la partie de l'image où il y a accumulation d'impacts (cf. projection d'une sphère des vitesses). Ce sont donc les électrons qui révèleront le mieux les performances du spectromètre.

Dans un premier temps, nous étudions l'évolution du pouvoir de focalisation des trajectoires, dans un Velocity-Map sans la lentille grandissante, en fonction de la position de la source sur l'axe X du spectromètre et du rapport des tensions d'accélération U_2 et d'extraction U_1 (cf. figure 18, graphe a). Le pouvoir de focalisation caractérise la capacité qu'a l'imageur à focaliser les trajectoires de particules chargées ayant le même vecteur vitesse initiale mais issues de positions différentes (cas de la source décrite ci-dessus). Nous le définissons comme le rapport de la taille de l'image (ΔY_{final}) sur la taille de la source ($\Delta Y_{initial}$) pour un vecteur vitesse initial donné. Si le rapport est nul (c'est à dire $\Delta Y_{final} = 0$), alors la focalisation des trajectoires est optimale puisque toutes les particules convergent au même point sur le détecteur.

Dans un second temps, nous comparons les résultats obtenus avec le cas où l'on utilise la lentille grandissante (cf. figure 18, graphe b). La géométrie et la source restent les même mais on élève la tension de la lentille (U_L = -6 kV).

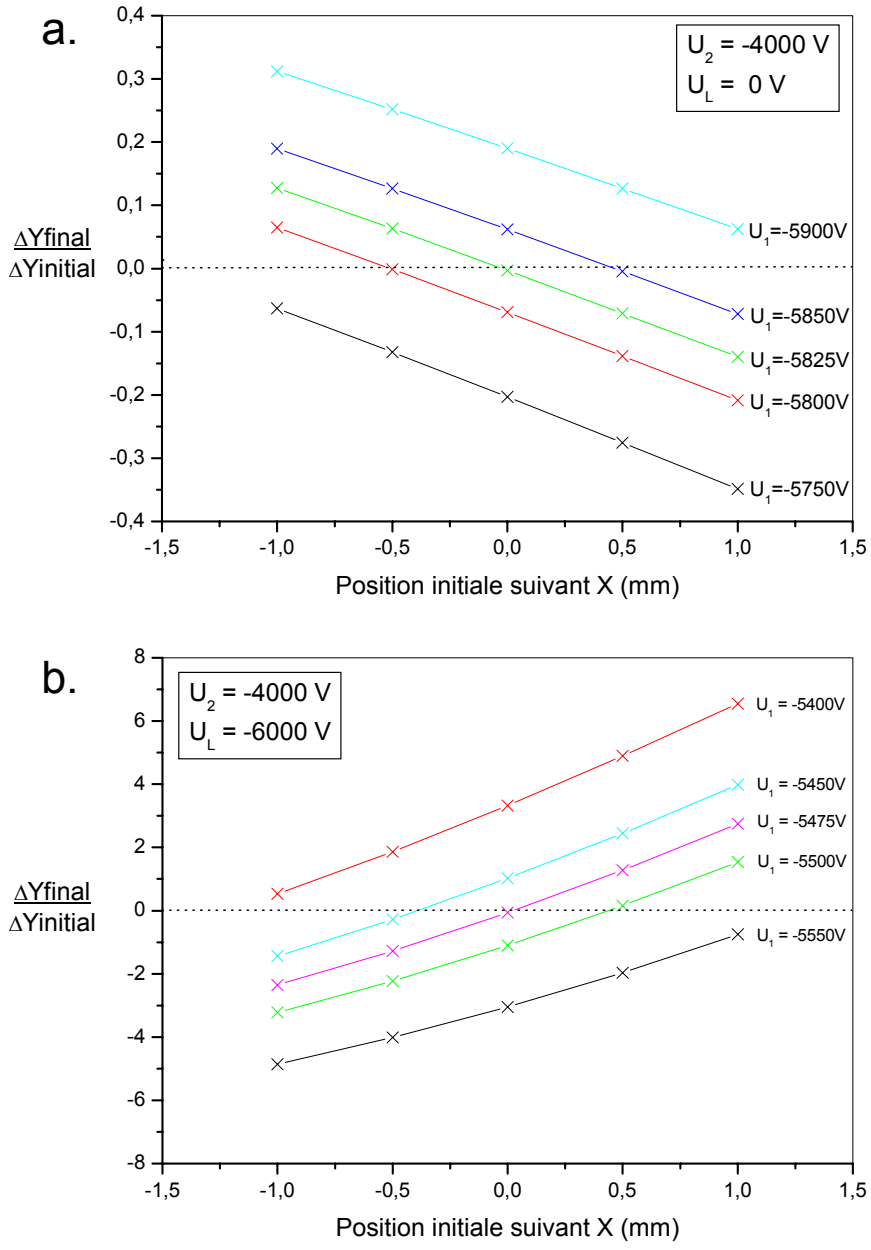


Figure 18 : Simulation de l'évolution du pouvoir de focalisation des trajectoires ($\Delta Y_{final}/\Delta Y_{initial}$) en fonction de la position de la source sur l'axe X du spectromètre, pour différents rapport des tensions U_1/U_2. Les électrons de 10meV sont alignés et éjectés suivant Y. Pour le premier graphe U_L = 0 kV et pour le second U_L = -6 kV. Les pointillés correspondent à la focalisation optimale des trajectoires (ΔY_{final}=0).

Trois informations importantes ressortent de ces simulations :

La première est qu'en fonction de la position X de la source d'émission dans la zone d'interaction, il est toujours possible d'ajuster les potentiels afin d'obtenir une bonne focalisation des trajectoires ($\Delta Y_{final} / \Delta Y_{initial} = 0$). Néanmoins, l'alignement du jet moléculaire avec le laser d'excitation reste assez critique puisqu'un trop fort décalage suivant l'axe Y du jet peut quand même entraîner d'importantes déformations de l'image.

Le deuxième point important est que si le système focalise bien les trajectoires des électrons suivant l'axe perpendiculaire à l'imageur (Y), il n'en est pas de même suivant l'autre axe (X). En effet, pour des potentiels fixés sur les électrodes, on constate qu'un léger décalage le long de X (±0.5 mm) change considérablement la résolution de l'image ($\Delta Y_{final} / \Delta Y_{initial} \neq 0$). Il est donc indispensable de travailler avec un laser focalisé pour limiter l'étalement de la source suivant l'axe de l'imageur et garder ainsi une image nette.

Enfin, la troisième information importante est que la sensibilité du système suivant l'axe X est accentuée lorsqu'on ajoute une lentille électrostatique ; c'est à dire que le spectromètre devient plus sensible aux variations de la position initiale de la source suivant l'axe de l'imageur. En contrepartie, la taille de l'image est largement augmentée, de sorte que la résolution des images semble nettement améliorée. C'est pour s'assurer de ce dernier point que nous avons réalisé des simulations utilisant une source d'électrons plus réaliste.

- ***Gain en résolution apporté par la lentille grandissante.***

Les résultats présentés sur la figure 19 (ci-dessous) ont été obtenus avec des électrons dont la position initiale est choisie aléatoirement dans une sphère de 1 mm de diamètre au centre de la zone d'interaction. La direction d'émission est également aléatoire et isotrope. Les électrons ont trois énergies cinétiques possibles : 2 meV, 10 meV et 50 meV à plus ou moins 0.1 meV. Le spectre de gauche a été réalisé sans la lentille grandissante, celui de droite avec la lentille alimentée sous -6 kV.

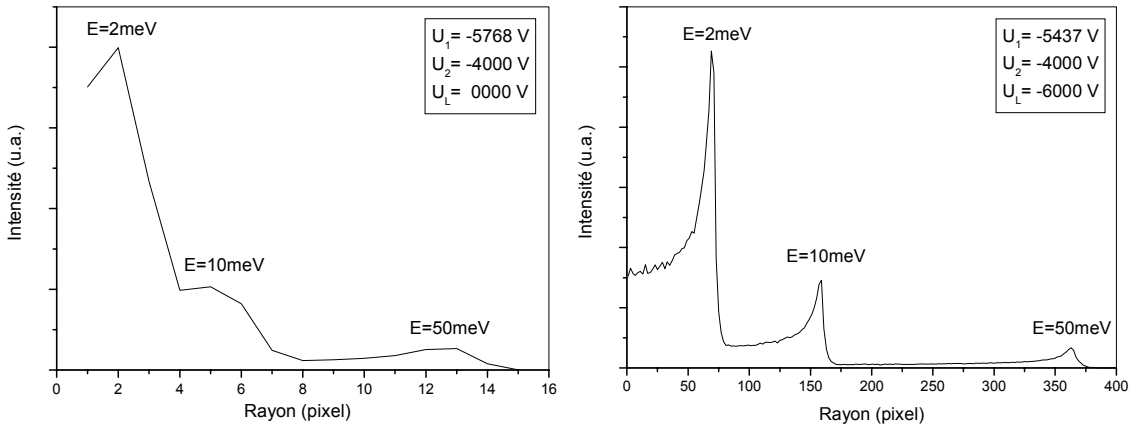


Figure 19 : Simulations de la projection sur un détecteur d'une distribution sphérique d'électrons (R=0.5mm). Le potentiel sur la lentille est V_L = 0,0 kV (à gauche) et V_L = -6,0 kV (à droite). Les électrons sont émis de façon isotrope avec une énergie cinétique initiale de 2 meV, 10 meV et 50 meV.

La distribution radiale des impacts des électrons obtenue sans la lentille n'est pas agrandie et laisse apparaître une faible résolution due à la discrétisation du plan du détecteur (1 pixel ≈ 100 µm). L'image est donc trop petite pour être correctement exploitée. En revanche, sur le deuxième spectre la taille de l'image est considérablement augmentée sans perte de la résolution relative. En diminuant les tensions sur les électrodes, nous pouvons retrouver le même résultat avec le Velocity-Map classique, mais nous avons précisé précédemment qu'il est difficile de travailler avec des tensions trop basses.

En résumé, l'ensemble de nos simulations montre que l'ajout d'une lentille électrostatique simple dans le temps de vol d'un imageur Velocity-Map agrandit les images mais également les défauts liés essentiellement à l'étalement de la source. Au final, la résolution relative définie par la largeur à mi-hauteur des pics n'est pas détériorée et la résolution absolue définie par la taille de l'image est fortement améliorée. Ces résultats ont donc motivé la conception de notre « microscope de photoionisation » dont les premiers tests sont en cours.

d) Imagerie résolue en temps

Nous avons équipé notre spectromètre à imagerie d'un dispositif de détection en temps permettant de suivre l'évolution du signal sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de nanosecondes à la centaine de microseconde [19]. Pour cela, une impulsion haute tension est envoyée simultanément sur les galettes et l'écran phosphorescent ne rendant la détection efficace que pendant la durée de l'impulsion (cf. figure 20). Afin de générer ce saut de tension très bref, nous utilisons un module Behlke (réf. GSM 31) couplé à un ensemble de capacités et déclenché par un générateur de délais (Stanford, Model DG 535). Ce dernier contrôle la durée et la position de la fenêtre de détection par rapport au tir laser qui est le temps zéro du dispositif. Le module va agir comme un interrupteur et permettre le passage rapide d'une tension U_{min} réglée juste en dessous du seuil de détection des galettes (~800V) à une tension U_{max} suffisamment élevée pour obtenir un signal intense (~1800V).

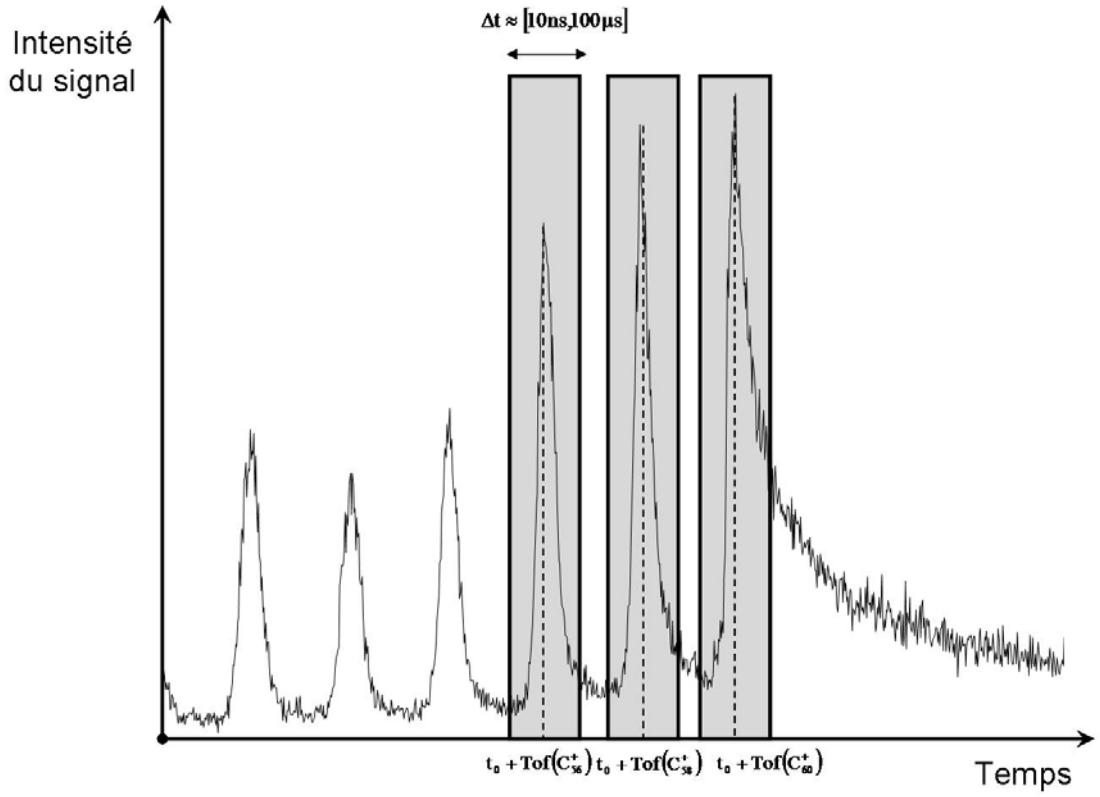


Figure 20 : Principe de la résolution temporelle de l'imageur. Une impulsion haute tension ne rend efficace la détection que pendant un court laps de temps. Nous positionnons la fenêtre de détection sur l'événement à observer en tenant compte du temps de vol des ions ou des électrons par rapport à l'impulsion laser, t_0.

Pour la clarté de la figure 20, nous avons utilisé un spectre de temps de vol enregistré avec le Wiley-McLaren. Le spectre de temps de vol obtenu avec l'imageur (cf. figure 22) est moins bien résolu car ce type de spectromètre est plus court. Toutefois, la séparation en masse avec l'imageur reste suffisante pour faire l'acquisition d'images des différentes tailles d'ions.

e) Les configurations « photoélectrons », « temps de vol » et « photoions »

Finalement, notre spectromètre à imagerie peut être utilisé sous trois configurations : l'imagerie de photoélectrons, l'imagerie de photoions et la configuration temps de vol. Les configurations photoélectrons et photoions permettent de faire des images résolues en temps des électrons ou des ions émis par un système, suivant le procédé décrit précédemment. Elles sont en tout point identiques, excepté pour la polarisation des tensions. En effet, notre dispositif est conçu pour étudier un jet atomique ou moléculaire neutre, donc après excitation laser nous produisons des électrons et des cations. Pour observer les électrons, nous utilisons des hautes tensions négatives (typiquement U_1 = -600V et U_2 = -440V) et pour les ions nous utilisons des hautes tension positives (typiquement U_1=1000V et U_2=730V). Les potentiels sont optimisés pour que l'image occupe la plus grande surface possible du détecteur tout en gardant une efficacité de détection et un niveau de signal suffisant. Il est bien entendu possible de modifier ces tensions pour influer sur la taille ou l'intensité des images mais il faut toujours que le rapport U_1/U_2 soit proche de 0.72 afin de garder les caractéristiques de focalisation du Velocity-Map (cf. I-D-3-b). Notons enfin que les ions ont une énergie cinétique transversale liée à leur vitesse dans le jet. Par conséquent il est nécessaire d'élever les tensions pour incurver leur trajectoire et ainsi rester sur le détecteur. En contrepartie, la taille des images est légèrement diminuée entraînant une baisse de la résolution. Notons enfin que la détection des ions impose un niveau minimum de la tension d'accélération (U_{acc}) supérieure à celle des électrons.

La figure 21 montre deux images obtenues avec notre spectromètre à imagerie : à gauche, nous avons une image brute des électrons thermoïoniques de C_{60} obtenue 500 ns après l'impulsion laser (configuration photoélectrons avec une fenêtre de détection de 100 ns) et à droite, nous avons une image brute des ions C_{50}^+ issus de la photodissociation de C_{60} (configuration photoions avec une fenêtre de détection de 100 ns).

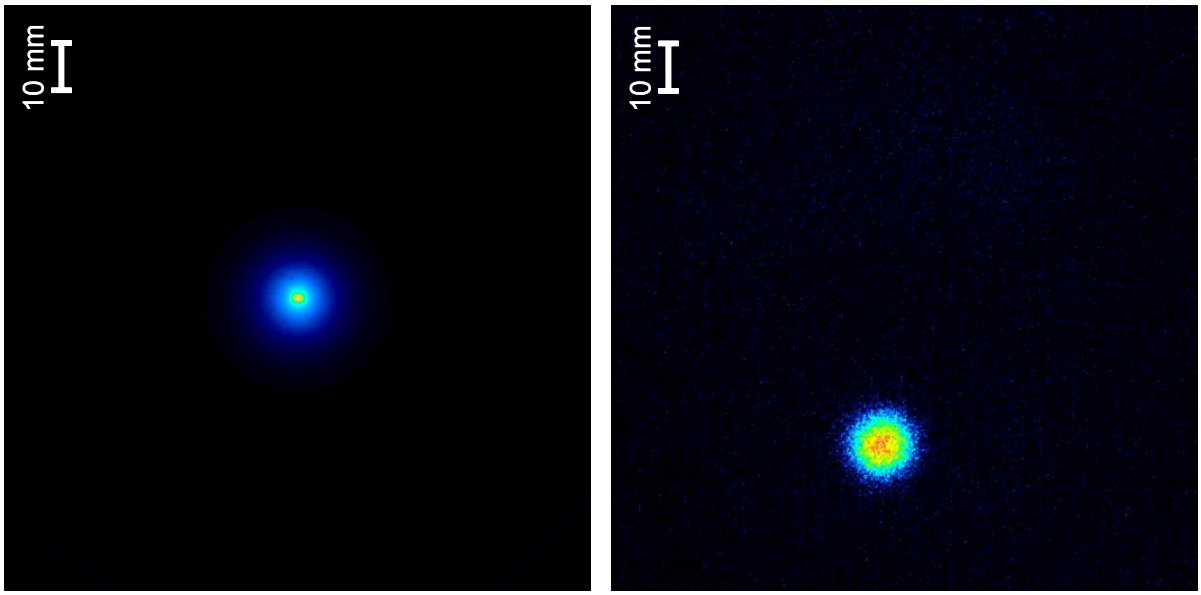
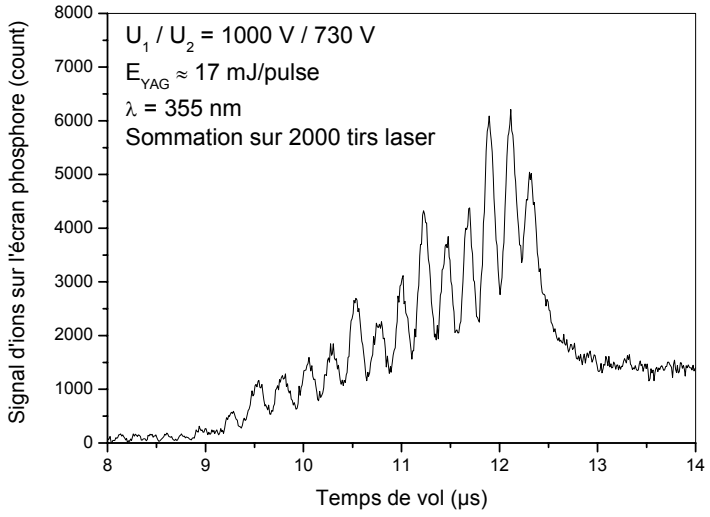


Figure 21 : A gauche (configuration photoélectrons), image des électrons thermoïoniques de C_{60} (t = 500 ns après l'impulsion laser et Δt = 100 ns de durée de détection). A droite (configuration photoions), image des ions C_{50}^{+} issus de la photodissociation de C_{60} (t = 11.24 µs après le pulse laser et Δt = 100 ns de durée de détection).

Après une excitation laser des agrégats du jet, les processus de dissociation et d'ionisation peuvent engendrer un grand nombre de fragments de masse et de charge différentes. Nous avons vu qu'un imageur Velocity-Map possède les mêmes propriétés qu'un temps de vol classique. De ce fait, en ouvrant la fenêtre de détection en temps au maximum pour détecter l'intégralité du signal, il est possible d'enregistrer un spectre de masse des ions. Il ne s'agit plus, dans cette configuration temps de vol, de photographier l'écran phosphorescent via la CCD mais de transférer le signal vers l'oscilloscope au moyen d'un boîtier de dérivation pour déterminer les temps d'arrivée de chaque espèce (cf. figure 22). Une fois les délais repérés, nous pouvons passer en configuration imagerie et utiliser la fenêtre réduite de détection en temps sur un ion précis pour enregistrer un spectre en vitesse.



Temps de vol dans l'imageur des cations issus de la photo-ionisation et de la photo-dissociation de C_{60} :

$t[C_{60}]$ = 12.32 µs
$t[C_{58}]$ = 12.11 µs
$t[C_{56}]$ = 11.89 µs
$t[C_{54}]$ = 11.68 µs
$t[C_{52}]$ = 11.47 µs
$t[C_{50}]$ = 11.22 µs
$t[C_{48}]$ = 11.01 µs
$t[C_{46}]$ = 10.76 µs
$t[C_{44}]$ = 10.53 µs

Figure 22 : Spectre de temps de vol, enregistré via l'imageur, des fragments ioniques de C_{60} excité par absorption multiphotonique. La position en temps de chaque ion permet de déterminer l'instant de déclenchement de l'impulsion haute tension en configuration imagerie pour détecter un ion précis.

Nous pouvons remarquer sur la figure 22 que le recouvrement des pics est plus important avec l'imageur en configuration temps de vol qu'avec le temps de vol Wiley-McLaren classique. Cela est dû principalement à la petite taille du tube de temps de vol qui limite le temps de séparation des différentes masses. Toutefois, la rapide décroissance des pics fait qu'avec une fenêtre de détection étroite (~100 ns), seule une petite partie des masses adjacentes pollue le signal observé. Par conséquent, nous pouvons considérer que les images que nous enregistrons en configuration imagerie d'ion correspondent bien à une taille unique de fragment.

4. Traitement et Calibration des images

Avant inversion, la plupart des images brutes subissent un traitement numérique permettant de corriger certains défauts inhérents à l'acquisition. Il faut rappeler que l'imageur n'est initialement pas calibré puisque le rayon des images, proportionnel à l'énergie des particules émises, dépend des hautes tensions d'extraction et d'accélération. Dans cette partie, nous expliquerons comment s'effectue le traitement numérique et la calibration de l'imageur.

L'ensemble de ces tâches s'effectue avec un programme unique développé dans notre équipe par C. Bordas et B. Baguenard.

a) Traitements numériques

Avec notre dispositif, la plupart des images brutes enregistrées sont bruitées à différents niveaux : la barrette CCD de la caméra peut comporter quelques défauts sur un ou plusieurs pixels, la source peut produire des agrégats suffisamment excités qui s'ionisent dans la zone d'analyse sans excitation laser supplémentaire, le laser d'excitation peut ioniser des éléments du jet ou du vide résiduel autres que ceux étudiés, etc. Il est donc primordial d'éliminer le bruit de fond afin d'obtenir des images exploitables. Pour cela, on soustrait à chaque image du signal, une image du bruit de fond acquise avec les mêmes les paramètres expérimentaux sans le jet de C_{60}. Il suffit de couper le jet lorsqu'on utilise le four ou de couper le laser de désorption lorsqu'on utilise la source pulsée. Cette technique permet d'éliminer une bonne partie des défauts liés à la camera ainsi que l'ionisation de vide résiduel (par exemple les huiles de pompe), mais elle ne fait pas disparaître les polluants issus de la source. Néanmoins, elle reste parfaitement adaptée à notre étude puisque les sources de production utilisées créent un jet de C_{60} très pur. En réalité, il n'existe pas de méthode permettant de supprimer toutes les sources de bruit simultanément et c'est expérimentalement que le choix est fait afin d'en éliminer le plus possible.

Une fois le bruit de fond retiré, il faut déterminer avec précision le centre de l'image pour que la procédure d'inversion puisse fonctionner. Dans le cas contraire, la distribution en énergie serait faussée puisque le centre du signal ne correspondrait pas au zéro de l'énergie cinétique. Bien que le Velocity-Map compense très bien un léger décalage initial et même si l'alignement du jet moléculaire et du faisceau laser dans la zone d'analyse est très bon, le signal n'est jamais parfaitement au centre de l'image. Notamment celui des ions qui est par nature fortement excentré à cause de l'énergie cinétique acquise dans le jet. Enfin, la position de la caméra est variable ce qui augmente un peu plus le décentrage puisque l'alignement avec le détecteur est relativement grossier. Il existe des procédures qui recherchent automatiquement le centre du signal mais la méthode la plus efficace pour nous, reste le centrage manuel. En effet, les distributions que nous observons sont très piquées au centre et très symétriques, il est donc aisé en grandissant un peu les images de repérer leur centre.

En principe, l'image est maintenant prête à être inversée mais il est préférable de la symétriser par rapport à l'axe vertical et horizontal pour augmenter la statistique dans chaque quadrant. Cela rend l'image plus homogène et l'inversion plus propre. La symétrisation n'a de sens que si le signal détecté est lui-même symétrique suivant ces axes.

b) Calibration en énergie

Une fois l'image brute traitée puis inversée, nous pouvons en extraire la distribution en vitesse ou, par un simple changement de variable, la distribution en énergie. Mais à ce stade, il faut encore calibrer le système puisque l'échelle reste exprimée en pixel. Nous avons vu précédemment que l'énergie cinétique ε d'une particule est reliée à sa position r par la relation $\varepsilon = kr^2$ (cf. I-D-2-a). Afin de connaître la valeur du coefficient de proportionnalité k et déterminer les énergies cinétique en unité absolue, nous allons enregistrer une image d'électrons dont l'énergie cinétique est connue. Une telle calibration est possible grâce aux expériences de REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) sur les atomes. Nous avons choisi pour des raisons pratiques une ionisation à (3+1) photons de l'atome de xénon avec $\lambda = 357.609\text{nm}$ (cf. figure 23). Avec nos types de laser (Excimer + colorant DMQ), c'est une gamme de longueur d'onde facilement accessible et efficace.

Les trois premiers photons vont exciter l'atome de xénon de l'état fondamental $5p^6\,{}^1S_0$ vers le niveau $5d\left[3/2\right]_{j=1}$. Le quatrième photon apporte l'énergie permettant de franchir le seuil d'ionisation de l'atome (IP=12.13eV). L'électron est éjecté laissant le cœur ionique dans deux états quantiques possibles : ${}^2P_{1/2}$ ou ${}^2P_{3/2}$. Les électrons peuvent donc avoir deux énergies cinétiques. Les différents niveaux d'énergie de l'atome de xénon sont connus très précisément. Dans nos conditions, le calcul des énergies des électrons donne ε_1=0.43 eV et ε_2=1.74 eV.

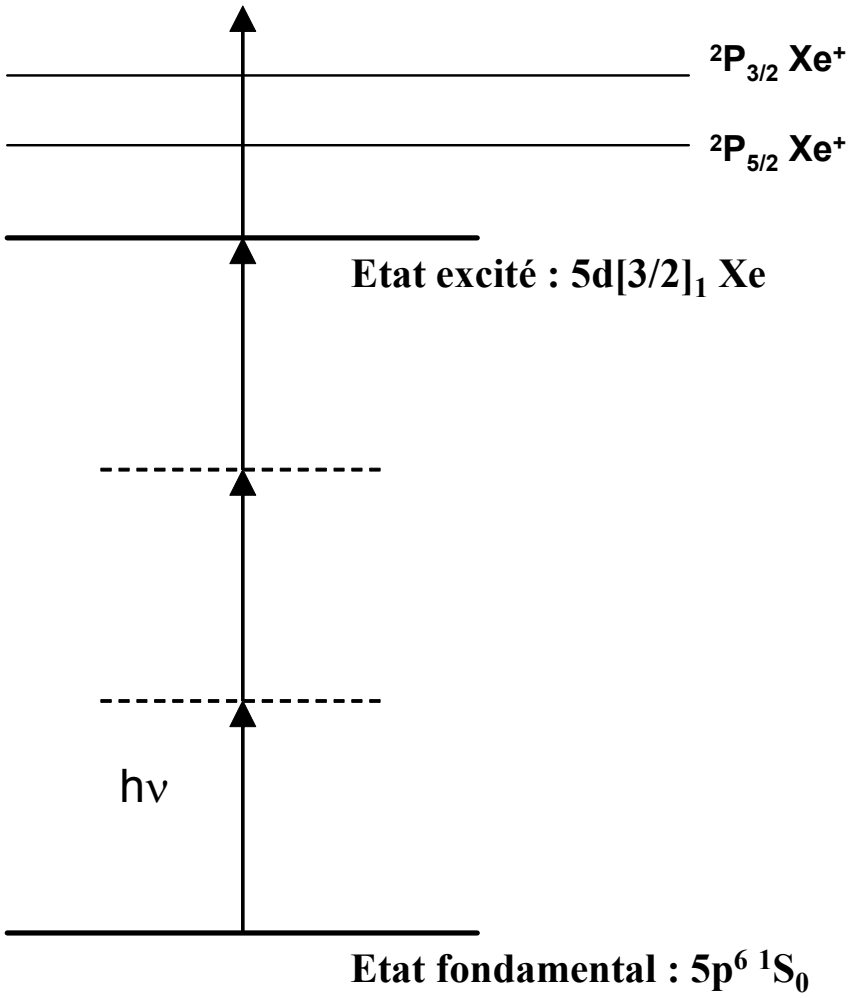


Figure 23 : Schéma d'excitation REMPI (3+1) photons sur l'atome de xénon. La longueur d'onde utilisée est 357.609 nm.

L'image obtenue possède deux structures concentriques correspondant aux deux énergies cinétiques accessibles par les électrons issus de l'ionisation du xénon (figure 24). Après inversion de l'image, nous pouvons extraire la distribution radiale du signal puis déterminer le coefficient de proportionnalité, k, reliant la position sur le détecteur à l'énergie. Il ne reste plus qu'à multiplier par k l'axe des énergies cinétiques de chaque spectre obtenu au cours de nos expériences dans les mêmes conditions et ainsi convertir les pixels en électronvolt.

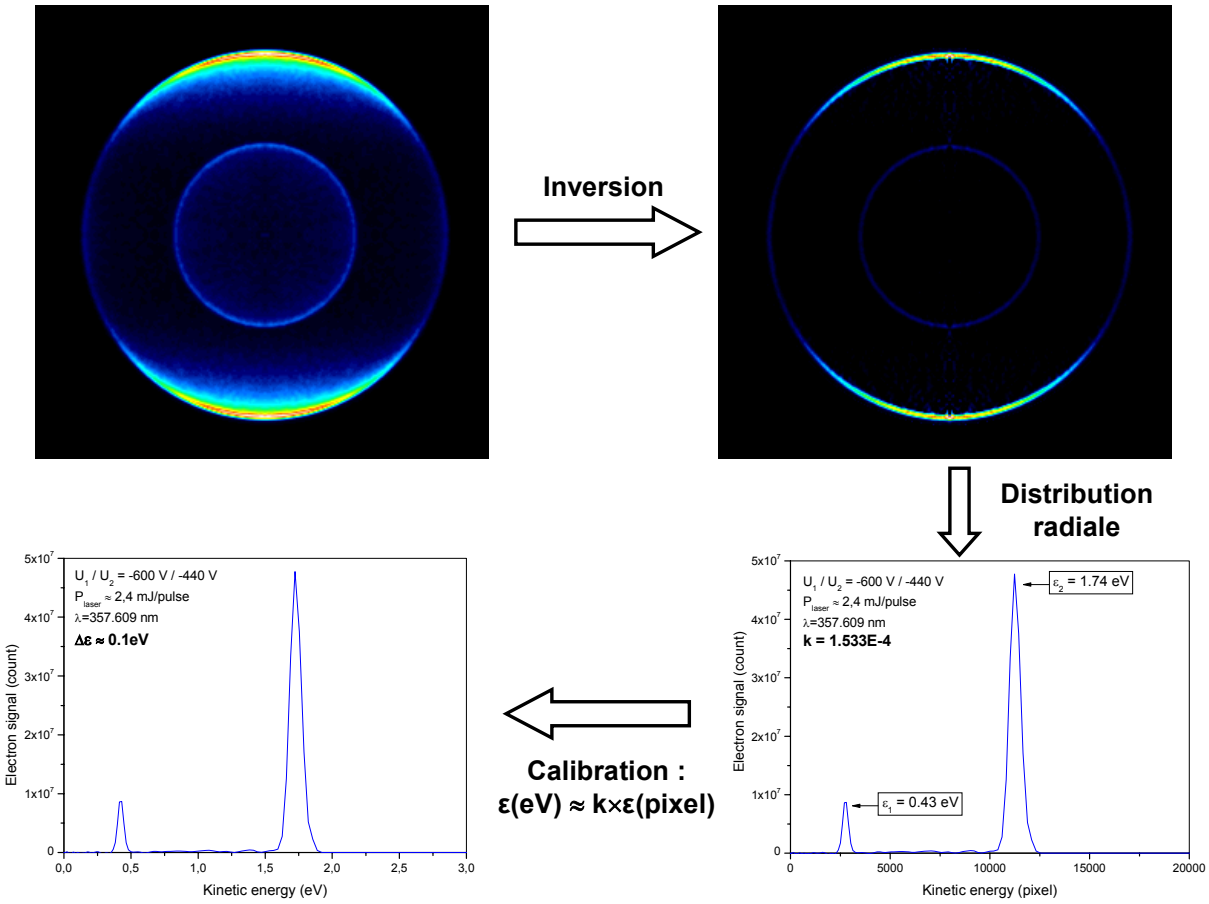


Figure 24 : A gauche, image obtenue en REMPI (3+1) photons sur l'atome de xénon. A droite, l'image inversée. On distingue deux anneaux associés aux deux états accessibles des électrons. De l'image inversée on extrait la distribution radiale du signal puis la distribution calibrée en eV.

Le principe de fonctionnement de l'imageur assure une résolution en vitesse constante pour tous les rayons. L'énergie étant proportionnelle au carré du rayon, nous pouvons en déduire que la résolution en énergie est plus faible aux grandes énergies. Pour une énergie de 0.5 eV la résolution peut atteindre 10 meV.

Chapitre II : Description statistique des processus de relaxation des agrégats

Chapitre II : Description statistique des processus de relaxation des agrégats 59

A. Introduction 61

B. Le modèle de la balance détaillée 63

1. Postulat statistique d'évolution 63

2. Application à l'émission d'une particule 64

3. Température microcanonique. 66

4. Correction du bain thermique fini 68

C. Application à l'ionisation et à la dissociation des agrégats 73

1. Potentiels d'interaction et sections efficaces 73

2. Ionisation retardée des agrégats. 80

3. Emission d'un fragment neutre par un agrégat chargé 82

4. Emission d'un fragment neutre par un agrégat neutre 84

5. En résumé 86

D. Déclin du système en fonction du temps 88

1. Spectre en énergie cinétique dépendant du temps 89

2. Intensité totale 90

3. Distribution en énergie interne des agrégats 91

A. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter le modèle théorique que nous utilisons pour décrire l'émission de particules ou de fragments par un agrégat neutre ou chargé. L'intérêt porté aux agrégats est, en partie, dû au fait que leur taille finie leur procure des propriétés très particulières qui peuvent notamment changer radicalement par l'ajout ou le retrait d'un seul atome. Pour une partie des études réalisées dans ce domaine, il s'agit de faire le lien entre le comportement atomique (ou moléculaire) et les propriétés du solide massif (ou du gaz).

La description exacte de la transition du comportement de l'atome à celui du solide est évidemment impossible puisqu'il faudrait prendre en compte l'interaction entre un nombre très grand de particules. Cependant, le développement de la mécanique statistique a permis de comprendre l'essence microscopique des effets macroscopiques sans connaître le détail des phénomènes quantiques sous-jacents. L'extension des concepts statistiques à des systèmes de taille finie est par conséquent très intéressante puisqu'elle permet de savoir dans quelle mesure on peut utiliser ces concepts pour décrire les processus intervenant à l'échelle de quelques dizaines d'atomes. En ce sens, l'étude des agrégats constitue un véritable pont entre ce qui intervient à l'échelle quantique et les phénomènes macroscopiques.

Les modèles statistiques utilisés pour décrire les phénomènes de déclins des agrégats sont très variés tant au niveau des concepts qu'au niveau de la complexité. D'un point de vu général, nous nous intéressons ici à une description statistique de phénomènes qui permettent à un agrégat excité au delà de son seuil d'émission de se refroidir.

La première description fut introduite en 1926 par O.K. Rice, H.C. Ramsperger [20], et indépendamment par L.S. Kassel [21] sous le nom de théorie RRK. Ce modèle relativement simple est basé sur la décroissance unimoléculaire d'un agrégat constitué de n degrés de liberté semblables à des oscillateurs harmoniques fortement couplés. Si un des oscillateurs accumule une énergie supérieure à une énergie d'activation spécifique E_a, alors une réaction de désexcitation se produit. La probabilité de la réaction est estimée par le rapport du nombre de

façon de distribuer l'énergie initiale sur l'ensemble des oscillateurs avec une énergie supérieure à E_a sur un oscillateur, par le nombre de façon d'arranger l'énergie initiale parmi tous les oscillateurs. Du calcul de la probabilité, on détermine un taux de réaction qui caractérise le processus de déclin. Enfin, on montre que le taux peut se mettre sous la forme d'une loi d'Arrhenius.

La théorie RRK est simple et très utilisée en physique moléculaire mais elle tend à sous estimer fortement les taux de dissociation des agrégats. Une explication évidente est que le traitement des degrés de liberté vibrationnels s'effectue de manière classique. Pour dépasser cette difficulté L.S. Kassel améliora le modèle en développant une version quantique [22].

En 1952, R.A. Marcus introduit le concept d'état de transition afin de rendre compte de l'effet de la surface de potentiel explorée par le système lors de l'émission sur les quantités statistiques estimées. Cette théorie dite RRKM (ou quasi equilibrium theory) est basée sur deux concept majeur :

- Pour une énergie donnée E, tous les états d'énergie E sont accessibles et équiprobables.
- La redistribution de l'énergie sur les états accessibles est plus rapide que l'émission de la particule considérée.

Parallèlement à cette approche moléculaire des processus de déclin, une autre théorie est développée à partir de la description statistique de V. Weisskopf utilisée en physique nucléaire dès 1934 [23]. Il s'agissait pour Weisskopf de caractériser l'émission de neutrons thermiques à partir d'un noyau lourd excité par collision. Dans sa description, il ne considère que l'état initial et l'état final du noyau. Ensuite, il utilise le postulat de micro-réversibilité pour calculer les taux d'émission. Notons que dans ce cas, le problème du choix de l'état de transition ne se pose pas. Par la suite, en raison de sa grande généralité, cette description, dite de la « balance détaillée », a été appliqué à d'autres processus de nature statistiques. En particulier pour le problème qui nous intéresse, P.C. Engelking [24], K. Hansen [25], J.U. Andersen et E. Bonderup [26] ont développé et appliqué ce modèle aux molécules et aux agrégats pour décrire leur relaxation par émission de photons, d'électrons, d'atomes ou de fragments.

Nous avons présenté succinctement les deux principales théories existantes permettant une description simple de la désexcitation des agrégats. Bien entendu, il existe d'autres modèles plus sophistiqués mais qui s'appliquent à des cas de plus en plus précis. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser au modèle de la balance détaillée qui suffit à décrire les processus statistiques qui nous intéressent ; à savoir l'ionisation et la dissociation d'agrégats à l'équilibre thermique.

B. Le modèle de la balance détaillée

1. Postulat statistique d'évolution

Le modèle de la balance détaillée repose sur les principes fondamentaux de la physique statistique. Considérons un système décrit dans l'ensemble microcanonique (système isolé sans échange d'énergie ou de matière) ; nous désignons par (l) ses états microscopiques possibles (états propres de son Hamiltonien H). A un instant t donné, son état est caractérisé par l'ensemble des probabilités $P_l(t)$ pour qu'il se trouve dans chacun des états (l) possibles. Nous noterons k_{lm} la probabilité de transition par unité de temps de l'état (l) vers l'état (m). L'évolution dans le temps des probabilités d'occupation des états microscopiques, $P_l(t)$, est caractérisée par l'équation maîtresse [27] :

$$\frac{dP_l}{dt} = \sum_m \left[k_{lm} P_m(t) - k_{ml} P_l(t)\right] \qquad \textbf{II-1}$$

Si nous considérons le système à l'équilibre, alors la probabilité de le trouver dans un état (l) donné est indépendante du temps :

$$\frac{dP_l}{dt} = 0 \qquad \textbf{II-2}$$

Les solutions d'équilibre de l'équation maîtresse, $\{P_l^e\}$, sont données par les équations d'équilibres suivantes :

$$\sum_m \left[k_{lm} P_m^e - k_{ml} P_l^e\right] = 0 \qquad \textbf{II-3}$$

Ces équations s'interprètent de façon très simple : à l'équilibre, la probabilité d'un état donné est indépendante du temps non pas parce que le système reste constamment dans le même état microscopique, mais parce que la population totale de l'état pendant l'intervalle de temps dt est exactement compensé par son dépeuplement total pendant le même intervalle de temps.

Dans le cas d'un système isolé dont l'énergie est fixée et égale à E, tous les états d'énergie comprise entre E et E+dE sont équiprobables ($P_l = P_m$). D'autre part, le caractère microscopique du phénomène assure la micro-réversibilité, c'est à dire l'invariance des lois physiques par renversement du temps ($k_{lm} = k_{ml}$). Ceci conduit au fait que chacun des termes de l'équation II-3 est séparément nul et donc que :

$$k_{lm} P_m = k_{ml} P_l \qquad \textbf{II-4}$$

L'équation II-4 porte le nom de relation du bilan détaillé et s'interprète comme l'équation II-3 mais de manière plus « détaillée ». En effet, à un instant t, la population d'un état (l) à partir d'un état (m) est exactement compensé par son dépeuplement vers ce même état.

2. Application à l'émission d'une particule

Dans notre cas, nous nous intéressons aux réactions du type :

$$\text{père} \xrightarrow{k} \text{fils} + \text{particule} \qquad \textbf{II-5}$$

L'état (l) est associé à un des états du « père » et l'état (m) à celui d'un des états de « fils+particule ». Nous voulons calculer k(E,ε)dε qui est le taux d'émission du processus défini comme la probabilité par unité de temps que le système « père » d'énergie comprise entre E et E+dE émette une particule d'énergie cinétique comprise entre ε et ε+dε. Si nous appelons E_b l'énergie de liaison de la particule alors l'énergie E' qu'il reste dans le système « fils » est :

$$E' = E - E_b - \varepsilon - \varepsilon^* \qquad \textbf{II-6}$$

Où nous introduisons l'énergie interne, ε*, emportée par la particule émise. Cette dernière est la somme de son énergie de rotation et de son énergie de vibration.

Pour extraire une information statistique d'un tel processus, il faut qu'il y ait de nombreuses transitions possibles entre l'état initial et l'état final. L'intervalle d'énergie dE est donc choisi suffisamment grand pour respecter cette condition. De ce fait, le taux d'émission doit être interprété comme une moyenne des probabilités sur tous les états accessibles dont l'énergie est proche de E. Ainsi, l'équation du bilan détaillé (cf. équation II-4) est sommée sur un ensemble d'états finaux puis moyennée sur un ensemble d'états initiaux ce qui conduit à l'expression suivante [23] :

$$k_{\text{émission}}\rho_{\text{père}} = k_{\text{formation}}\rho_{\text{produits}} \qquad \textbf{II-7}$$

Où k désignent les taux différentiels et ρ les densités d'états.

Pour une particule de masse m, d'énergie cinétique ε se déplaçant dans un volume V, le taux de formation caractérisant la collision avec le système « fils » dépend essentiellement de la section efficace de capture σ(ε) et est défini par :

$$k_{\text{formation}}(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon)\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}\frac{1}{V} \qquad \textbf{II-8}$$

La densité d'états des produits, $\rho_{produit}$, peut être décomposée en un produit de la densité d'états du système « fils » par la densité d'états de la particule. Cette dernière peut elle même être décomposée sur la densité d'état de ses différents degrés de liberté :

$$\rho_{produit} = \rho_{fils}\rho_{cinétique}\rho_{particule} \qquad \textbf{II-9}$$

La densité d'états liée à la translation est celle d'une particule d'énergie cinétique ε dans un volume V :

$$\rho_{cinétique}(\varepsilon) = \frac{g\sqrt{2}\,V}{2\pi^2\hbar^3} m^{3/2}\,\varepsilon^{1/2} \qquad \textbf{II-10}$$

Où g est la dégénérescence de spin et ħ la constante de Planck.

En appliquant les équations II-8, II-9 et II-10 dans l'équation II-7, nous obtenons une formulation très générale du taux différentiel d'émission d'un système isolé :

$$k_{émission}(E, \varepsilon, \varepsilon^*) = \frac{gm}{\pi^2\hbar^3}\varepsilon\sigma(\varepsilon)\frac{\rho_{fils}(E - E_b - \varepsilon - \varepsilon^*)\rho_{particule}(\varepsilon^*)}{\rho_{père}(E)} \qquad \textbf{II-11}$$

3. Température microcanonique.

Dans un ensemble microcanonique d'énergie interne E, si on note Ω le nombre d'états microscopiques accessibles, alors l'entropie statistique S_m est simplement donnée par :

$$S_m = k_b \ln\Omega \qquad \textbf{II-12}$$

Où k_b est la constante de Boltzmann.

Pour un système de taille macroscopique, le nombre d'états microscopiques accessibles dont l'énergie est comprise entre E et E+δE est très grand et de la forme :

$$\Omega(E) = \rho(E)\delta E \qquad \textbf{II-13}$$

Où $\rho(E)$ est la densité d'états du système considéré.

En prenant le logarithme de cette expression, nous obtenons :

$$\ln\Omega(E) = \ln\rho(E) + \ln\delta E \qquad \textbf{II-14}$$

On montre [27] que le logarithme de la densité d'état d'un système macroscopique est de l'ordre du nombre d'Avogadro. Dans ce cas, l'incertitude sur l'énergie est systématiquement négligée car elle n'est jamais mesurée par un nombre si grand que son logarithme puisse s'approcher du nombre d'Avogadro.

A partir de la formule fondamentale II-12, l'entropie microcanonique peut donc s'écrire :

$$S_m(E) = k_b \ln\rho(E) \qquad \textbf{II-15}$$

Précisons que le changement d'unité de S_m provoqué par la suppression de δE est totalement inappréciable. De ce fait, l'entropie garde les dimensions de k_b.

La température microcanonique T_m est, quant à elle, définie par :

$$\frac{1}{T_m(E)} = \left.\frac{dS_m(x)}{dx}\right|_{x=E} \qquad \textbf{II-16}$$

Finalement, dans l'approximation d'un grand nombre de particules constituant le système observé, nous pouvons redéfinir la température microcanonique en introduisant l'équation II-15 dans l'équation II-16 :

$$\frac{1}{k_b T_m(E)} = \left.\frac{d\ln[\rho(x)]}{dx}\right|_{x=E} \qquad \textbf{II-17}$$

Dans le cas de la photoionisation et de la photodissociation de C_{60}, les agrégats étudiés ne sont composés que de quelques dizaines d'atomes. Le nombre de particules est donc très inférieur au nombre d'Avogadro rendant l'approximation faite dans ce paragraphe pour les systèmes macroscopiques peu évidente. Cependant, nous gardons cette définition de la température microcanonique parce qu'elle permet une approche statistique simple des processus que nous souhaitons décrire.

4. Correction du bain thermique fini

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons uniquement au cas des systèmes de taille finie. Contrairement au solide macroscopique, l'énergie E que l'on peut déposer dans ces petits systèmes, n'est pas très supérieure aux énergies de liaison E_b. Néanmoins, l'énergie totale emportée par la particule reste petite devant l'énergie en excès du système ($E - E_b >> \varepsilon + \varepsilon^*$). Par conséquent, il est possible de faire un développement limité au premier ordre en $\varepsilon + \varepsilon^*$ de la densité d'état du système « fils » autour de $E\text{-}E_b$ sans commettre d'erreurs importantes :

$$\ln[\rho_{fils}(E - E_b - \varepsilon - \varepsilon^*)] \approx \ln[\rho_{fils}(E - E_b)] - \varepsilon \left.\frac{d\ln[\rho_{fils}(x)]}{dx}\right|_{x=E-E_b} - \varepsilon^* \left.\frac{d\ln[\rho_{fils}(x)]}{dx}\right|_{x=E-E_b} \qquad \textbf{II-18}$$

En remplaçant la densité d'état du « fils » de l'équation II-11 par son expression dans l'équation II-18 et en introduisant la température définie par l'équation II-17, nous obtenons l'expression suivante du taux :

$$k_{émission}(E, \varepsilon, \varepsilon^*) = \frac{gm}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon \sigma(\varepsilon) \frac{\rho_{fils}(E - E_b)\rho_{particule}(\varepsilon^*)}{\rho_{père}(E)} \times \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_b T_d}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon^*}{k_b T_d}\right) \qquad \textbf{II-19}$$

Où T_d est la température du système « fils » reliée à la température microcanonique par la relation :

$$T_d = T_m^{fils}(E - E_b) \qquad \textbf{II-20}$$

L'introduction du concept de température microcanonique montre qu'il n'est pas nécessaire de connaître le détail de la densité d'état du système pour en estimer ses propriétés statistiques. La température est ici une autre manière de caractériser l'énergie interne d'un système donné.

La distribution en énergie cinétique de la particule éjectée par le système « père » d'énergie interne E est donc donnée par :

$$P(\varepsilon) \propto \varepsilon\sigma(\varepsilon)\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T_d}\right) \qquad \textbf{II-21}$$

Ce résultat est remarquable parce qu'il montre qu'à partir d'une mesure de spectre en énergie cinétique des particules émises, il est possible de déterminer la température du système « fils ». Ceci traduit le fait que la perte d'une particule par le système provoque une perte d'énergie non négligeable ; la conservation de l'énergie du système impose la correspondance entre la distribution d'énergie des particules et la température du système après émission.

Par ailleurs, on constate que le spectre dépend explicitement de la section efficace de formation qui elle même dépend du potentiel d'interaction entre la particule et le système « fils » et donc de ε. Ceci traduit le fait qu'une particule émise par un système de taille finie est influencée par l'interaction avec le système « fils ».

Notons enfin que nous pouvons également définir la température, T_p, du système « père » par la relation :

$$T_p = T_m^{père}(E) \qquad \textbf{II-22}$$

Précisons que les densités d'états du « père » et du « fils » sont a priori distinctes. Par conséquent, la température microcanonique associée au « père » évolue différemment de celle associée au « fils ».

Nous avons fait plus haut un développement limité de la densité d'états du « fils » sur les termes ε et ε*. De la même manière, nous allons maintenant faire un développement limité autour de E en E_b. Introduisons d'abord la capacité calorifique à volume constant C_v. Il s'agit d'une quantité microcanonique définie par :

$$C_v(T_m) = \frac{\partial E(T_m)}{\partial T_m} \qquad \textbf{II-23}$$

Développons ensuite, au second ordre, la densité d'état du « fils » de l'équation II-19 autour de l'énergie interne E :

$$\rho_{fils}(E - E_b) \approx \rho_{fils}(E)\exp\left[-\frac{E_b}{k_b T_m^{fils}(E)} - \frac{E_b^{\,2}}{2!}\frac{1}{k_b C_v(E) T_m^{fils}(E)^2}\right] \qquad \textbf{II-24}$$

Cette expression peut être réécrite, sous la forme [28] :

$$\rho_{fils}(E - E_b) \approx \rho_{fils}(E)\exp\left[-\frac{E_b}{k_b\left(T_m^{fils}(E) - \frac{E_b}{2C_v(E)}\right)}\right] \qquad \textbf{II-25}$$

L'interprétation physique est simple : l'exponentielle est le facteur de Boltzmann évalué à une température $T_e = T_m^{fils}(E) - \frac{E_b}{2C_v(E)}$ qui est une température moyenne entre la valeur initiale $T_m^{fils}(E)$ et la valeur finale $T_m^{fils}(E - E_b)$. En fait, nous approximons la variation de la densité d'état par la dérivée en un point au milieu de l'intervalle d'énergie E_b. T_e est généralement

appelée température d'émission et le second terme de cette température, $\delta T = \frac{E_b}{2C_v(E)}$, désigne la correction du bain thermique fini. Bien entendu, plus l'énergie de liaison sera grande (ou la capacité calorifique petite), plus la correction sera importante et nécessitera la prise en compte d'ordres supérieurs. Cette formulation [28] semble plus transparente que celle exposée par Klots dans sa théorie du bain thermique fini [29]. La version originale n'opère pas avec les températures microcanoniques et utilise plutôt une température canonique appelée température iso-cinétique, notée T_{iso}. Cette dernière est définie, pour une décroissance unimoléculaire dans l'ensemble canonique, comme la température donnant un taux d'émission total égal à celui considéré dans l'ensemble microcanonique ; c'est à dire $K(T_{iso}) = K(E)$. La température obtenue est celle du système initial corrigée par un terme lié au bain thermique fini. A l'ordre considéré dans notre développement, les températures d'émission et iso-cinétique sont équivalentes.

En remplaçant la densité d'état du système « fils » de l'équation II-19 par son expression donnée dans l'équation II-25, le taux différentiel d'émission devient :

$$k_{\text{émission}}(E,\varepsilon,\varepsilon^*) = \frac{gm}{\pi^2\hbar^3}\varepsilon\sigma(\varepsilon)\frac{\rho_{\text{fils}}(E)\rho_{\text{particule}}(\varepsilon^*)}{\rho_{\text{père}}(E)} \times \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_b T_d}\right)\exp\left(\frac{-\varepsilon^*}{k_b T_d}\right)\exp\left(\frac{-E_b}{k_b T_e}\right) \qquad \textbf{II-26}$$

Au premier ordre, la température d'émission peut également s'écrire :

$$T_e \approx T_m^{\text{fils}}\left(E - \frac{E_b}{2}\right) \qquad \textbf{II-27}$$

Le taux différentiel d'émission obtenu ci-dessus (cf. équation II-26), caractérisant l'émission d'une particule par un système de taille finie, est le résultat fondamental de notre développement. C'est à partir de cette expression que nous distinguerons les taux des différents processus mis en jeu dans la désexcitation des agrégats. Notons d'ores et déjà que le type

d'interaction mis en jeu, caractérisée par la section efficace $\sigma(\varepsilon)$, est le principal paramètre influant sur le profil des distributions en énergie cinétique que nous étudierons.

Définissons maintenant le taux d'émission, $K_{émission}$, comme la probabilité par unité de temps qu'un système d'énergie interne E émette une particule (indépendamment de son énergie cinétique). Il est donné par :

$$K_{émission}(E) = \iint k_{émission}(E, \varepsilon, \varepsilon^*)\, d\varepsilon\, d\varepsilon^* \qquad \textbf{II-28}$$

En introduisant la fonction de partition canonique, Z, caractérisant la probabilité des divers états microscopiques de la particule émise en équilibre thermique avec l'agrégat « fils » à la température T_d :

$$Z(T_d) = \int_0^{+\infty} \rho_{particule}(\varepsilon^*) \exp\left(\frac{-\varepsilon^*}{k_b T_d}\right) d\varepsilon^* \qquad \textbf{II-29}$$

Nous pouvons écrire le taux d'émission d'un processus sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$K_{émission}(E) = \omega_{émission}(E) \exp\left(\frac{-E_b}{k_b T_e}\right) \qquad \textbf{II-30}$$

Où le préfacteur $\omega_{émission}$ vaut :

$$\omega_{émission}(E) = \left[\frac{gm}{\pi^2 \hbar^3} \frac{\rho_{fils}(E)}{\rho_{père}(E)} Z(T_d)\right] \times \int_0^{+\infty} \varepsilon \sigma(\varepsilon) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_b T_d}\right) d\varepsilon \qquad \textbf{II-31}$$

Le taux d'émission dépend explicitement de la température d'émission. Comme cette température évolue quasi linéairement avec l'énergie, le terme exponentiel va avoir une variation extrêmement rapide. Le préfacteur varie beaucoup plus lentement avec l'énergie ce qui conduit souvent à le considérer comme constant. Ces remarques sont très générales et

gouvernent un grand nombre de phénomènes dont la dynamique peut-être décrite par une telle loi. Nous verrons dans notre étude de C_{60} (cf. chapitre III) que les températures que nous mesurons se situent dans une gamme de valeur (de 2000 K à 4000 K) où cette approximation est justifiée. Toutefois, dans la suite de ce chapitre nous garderons cette expression générale et nous verrons que certaines simplifications sont possibles. Par exemple, dans le cas de l'émission d'une particule ponctuelle, la fonction de partition est égale à 1 puisqu'il n'y a pas de degré de liberté interne. De ce fait, on peut considérer que la densité d'états du « fils » est la même que celle du « père », car l'émission ne modifie pas le nombre de degré de liberté du système. Le rapport des densités d'état de l'équation II-31 peut donc se simplifier.

C. Application à l'ionisation et à la dissociation des agrégats.

Nous souhaitons déterminer à partir de l'expression générale du taux différentiel d'émission (cf. équation II-26) les taux pertinents intervenant dans la relaxation des agrégats. Les processus observés sont nombreux (ionisation retardée, multi-ionisation, multi-dissociation, fission, explosion coulombienne, émission radiative, ...) et chacun peut entrer en compétition avec les autres suivant l'agrégat considéré, l'énergie déposée et les délais d'observation. Nous ne nous intéresserons dans la suite qu'à l'ionisation retardée et à l'émission de fragments neutres. Ce choix vient en partie du fait qu'aux échelles de temps et d'énergie dont nous disposons expérimentalement, lors d'une étude sur C_{60}, ces processus sont prédominants.

1. Potentiels d'interaction et sections efficaces

Avant de pouvoir donner une expression précise des taux différentiels d'ionisation et de dissociation, il est important de définir les potentiels d'interaction mis en jeu dans chacun des processus et ainsi déterminer les sections efficaces de capture correspondantes. En symétrie sphérique, le potentiel effectif, $V^{eff}(r)$, entre deux systèmes distants d'un rayon r, peut s'écrire comme la somme d'un potentiel d'interaction, $V(r)$, et d'un potentiel centrifuge lié à la composante angulaire du mouvement :

$$V^{eff}(r) = \frac{\varepsilon b^2}{r^2} + V(r) \qquad \textbf{II-32}$$

Où b est le paramètre d'impact de l'interaction et ε l'énergie cinétique du système incident.

La capture n'est possible que si l'énergie cinétique est supérieure à la barrière de potentiel effective. De ce critère, nous pouvons déterminer la valeur du paramètre d'impact, b_{max}, entre un agrégat et un fragment, puis en déduire la section efficace classique donnée par :

$$\sigma = \pi b_{max}^2 \qquad \textbf{II-33}$$

Nous allons examiner trois situations :

L'interaction entre une charge positive et une charge négative.

L'interaction entre une charge et un dipôle induit.

L'interaction entre deux dipôles induits.

Dans les cas des dipôles induits, nous considérons des systèmes neutres. Des solutions analytiques existent pour décrire ces interactions [30-32].

- Lors d'une collision entre une charge ponctuelle et une sphère de charge opposée et de rayon R_0, l'interaction est de type coulombienne. Le potentiel correspondant pourra s'écrire sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{si} \quad r < R_0 \\ \dfrac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} & \text{si} \quad r \geq R_0 \end{cases} \qquad \textbf{II-34}$$

Où ε_0 est la permittivité du vide et e la charge élémentaire.

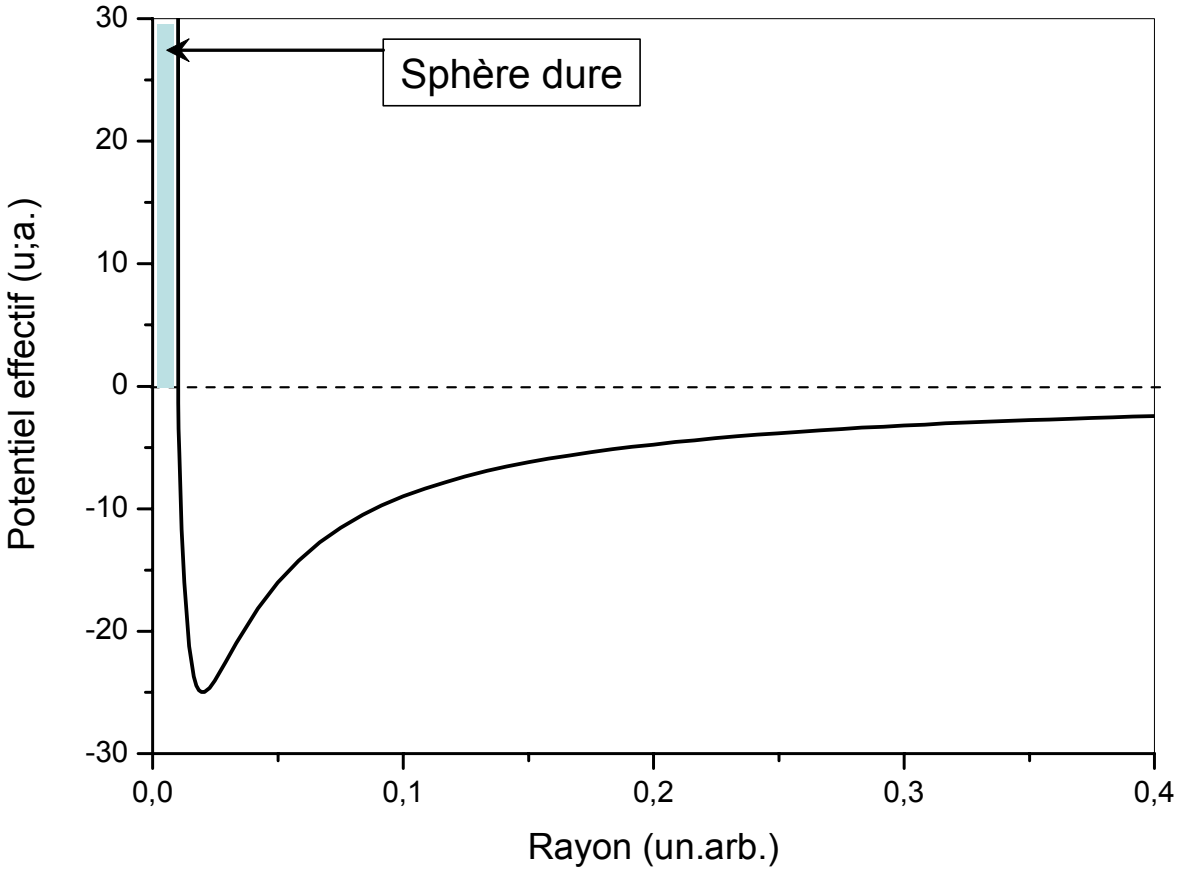


Figure 25 : Potentiel effectif dans le cas du potentiel d'interaction coulombien (équation II-32 + équation II-34) entre une sphère chargée et une particule de charge opposée et d'énergie cinétique ε.

Dans ce cas, il n'y a pas de barrière de potentiel et on suppose que la particule doit être suffisamment proche de la surface de l'agrégat pour être capturée (cf. figure 25). De ce fait, le potentiel effectif ressenti est donné par :

$$V_{coul}^{eff}(R_0) = \frac{\varepsilon b^2}{R_0^2} - V(R_0) \qquad \textbf{II-35}$$

La capture n'est possible que si l'énergie cinétique de la particule est supérieure à cette énergie effective ; ceci permet d'extraire le paramètre d'impact b_{max} :

$$b_{max}^2 = R_0^2\left(1+\frac{|V(R_0)|}{\varepsilon}\right) \qquad \textbf{II-36}$$

La section efficace classique (cf. équation II-33) apparaît alors comme la somme d'une contribution liée à la sphère dure (section efficace géométrique) et d'une contribution liée au potentiel coulombien (en $1/\varepsilon$) :

$$\sigma_{coul}(\varepsilon) = \pi R_0^2 + \left(\frac{e^2 R_0}{4\varepsilon_0}\right)\frac{1}{\varepsilon} \qquad \textbf{II-37}$$

- Lors d'une collision entre une charge ponctuelle et une sphère neutre de rayon R_0, l'interaction peut être décrite par un potentiel de Langevin :

$$V(r) = -\frac{\alpha e^2}{8\pi\varepsilon_0 r^4} \qquad \textbf{II-38}$$

Où α est la polarisabilité de la molécule de constante diélectrique k :

$$\alpha = \left(\frac{k-1}{k+1}\right)R_0^3 \qquad \textbf{II-39}$$

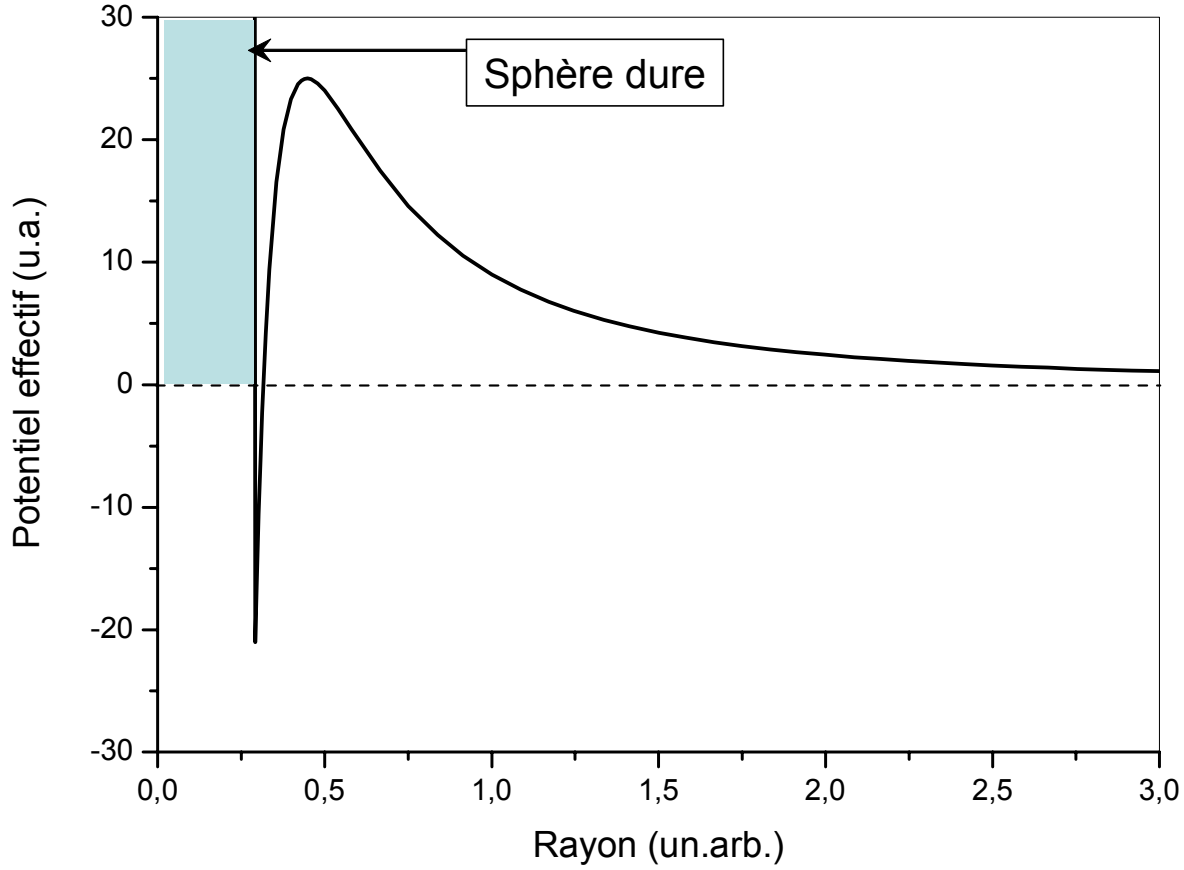


Figure 26 : Potentiel effectif dans le cas du potentiel de Langevin (équation II-32 + équation II-38) entre un système neutre et une particule chargée et d'énergie cinétique ε.

Le potentiel effectif comporte une barrière que doit franchir le système incident pour être capturée (cf. figure 26). La position du maximum de la barrière est obtenue par dérivation du potentiel effectif :

$$r_{max}^2 = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 b^2 \varepsilon} \qquad \textbf{II-40}$$

L'énergie cinétique de la particule doit alors être au moins égale à $V_{lang}^{eff}(r_{max})$; nous pouvons extraire de cette condition le paramètre d'impact b_{max} :

$$b_{max}^2 = \sqrt{\frac{2\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}} \qquad \textbf{II-41}$$

En introduisant la section efficace géométrique, on obtient la section efficace caractérisant l'interaction « dipôle induit – charge ponctuelle » :

$$\sigma_{lang}(\varepsilon) = \pi R_0^2 + \sqrt{\frac{\alpha\pi e^2}{2\varepsilon_0}}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \qquad \textbf{II-42}$$

Contrairement au cas de la section efficace coulombienne (cf. équation II-37), nous remarquons que la contribution liée au potentiel d'interaction est cette fois proportionnelle à $1/\sqrt{\varepsilon}$.

- Lors d'une collision entre deux systèmes neutres, l'interaction est souvent décrite par un potentiel de Van der Waals :

$$V(r) = -\frac{\xi}{r^6} \qquad \textbf{II-43}$$

Où ξ est une constante dépendante des polarisabilités α_1 et α_2 des deux systèmes et de leur potentiel d'ionisation E_i^1 et E_i^2 :

$$\xi = \frac{2\alpha_1\alpha_2 E_i^1 E_i^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2\left(E_i^1 + E_i^2\right)} \qquad \textbf{II-44}$$

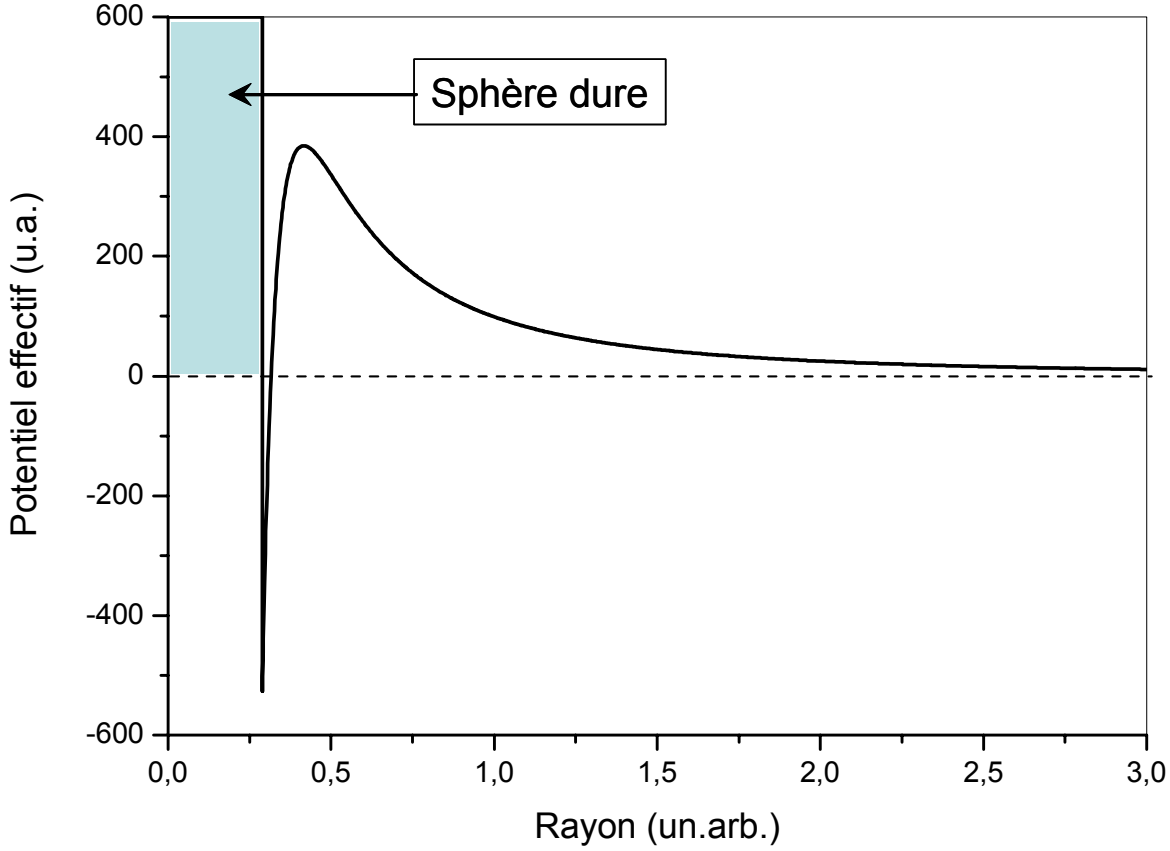


Figure 27 : Potentiel effectif dans le cas du potentiel de Van der Waals (équation II-37 + équation II-48) entre deux systèmes neutres.

Comme dans le cas de l'interaction « dipôle-charge », le potentiel effectif comporte une barrière de potentiel que la particule doit franchir pour être capturée (cf. figure 27). La position de la barrière est donnée par :

$$r_{max}^2 = \sqrt{\frac{3\xi}{\varepsilon b^2}} \qquad \textbf{II-45}$$

L'énergie cinétique devant être au moins supérieure à la barrière de potentiel ($V_{waals}^{eff}(r_{max}) = \varepsilon$), on peut déduire le paramètre d'impact maximal :

$$b_{max}^2 = \left(\frac{27\xi}{4\varepsilon}\right)^{1/3} \qquad \textbf{II-46}$$

Finalement, la section efficace se présente comme la somme d'une section efficace géométrique et d'une section efficace liée à l'interaction « dipôle-dipôle » :

$$\sigma_{waals}(\varepsilon) = \pi R_0^2 + \left(\frac{27\pi^3\xi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{\varepsilon^{1/3}} \qquad \textbf{II-47}$$

On remarque que la contribution liée au potentiel de polarisation est proportionnelle à $\varepsilon^{-1/3}$.

En définitive, chacune des sections efficaces décrites dans ce paragraphe montre une dépendance spécifique vis à vis de l'énergie cinétique de la particule. Nous allons voir maintenant que ces différences vont jouer un rôle primordial dans la description des phénomènes observés. Suivant le processus de déclin considéré, le profil de la section efficace va engendrer des modifications importantes du taux différentiel d'émission et par conséquent, des distributions en énergie cinétique.

2. Ionisation retardée des agrégats.

Dans cette partie, nous cherchons une expression du taux différentiel d'ionisation, $k_i(E,\varepsilon)$, d'une réaction :

$$A_x^* \xrightarrow{k_i} A_x^+ + e^- \qquad \textbf{II-48}$$

L'électron est une particule ponctuelle de spin ½ ce qui implique qu'il n'a pas de degré de liberté interne et un seul état doublement dégénéré ($\varepsilon^*=0$, $\rho_{particule}(\varepsilon^*) = 1$, $Z(T_d) = 1$ et g=2).

Par ailleurs, nous pouvons considérer que le nombre de degrés de liberté interne d'un agrégat de quelques dizaines d'atomes n'est pas modifié par la perte d'un électron. Autrement dit, la densité d'état du « fils » est quasiment identique à celle du « père » ($\frac{\rho_{fils}(E)}{\rho_{père}(E)} \approx 1$).

Dans ce type de réaction, le potentiel d'interaction entre le cation et l'électron est dominé par le terme coulombien. La contribution liée à l'interaction « charge - dipôle induit » est négligeable devant l'interaction coulombienne. Nous pouvons donc utiliser la section efficace coulombienne décrite par l'équation II-37 pour caractériser l'ionisation des agrégats. Notons que si l'énergie cinétique de la particule est faible alors le terme sphère dure est nettement plus petit que le terme coulombien. Dans un premier temps, nous négligerons l'influence de la section efficace géométrique.

En introduisant les considérations précédentes dans l'équation II-26, nous obtenons une formulation simple du taux différentiel d'ionisation des agrégats :

$$k_i(E,\varepsilon) = \left[\frac{me^2 R_0}{2\pi^2 \varepsilon_0 \hbar^3} \exp\left(\frac{-E_i}{k_b T_e} \right) \right] \times \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_b T_d} \right) \qquad \textbf{II-49}$$

Où E_i est le potentiel d'ionisation de l'agrégat.

Pour une énergie interne E fixée, ce taux n'est fonction que de l'énergie cinétique de l'électron émis et suit une décroissance exponentielle. Le spectre en énergie cinétique des électrons éjectés par des agrégats neutres d'énergie interne donnée (cf. équation II-28) et l'énergie cinétique moyenne associée à cette distribution, sont respectivement :

$$P(\varepsilon) \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T_d} \right) \qquad \textbf{II-50}$$

$$\text{Et} \qquad \bar{\varepsilon} = k_b T_d$$

Le taux d'ionisation intégré défini par l'équation II-30, s'écrit :

$$K_i(E) = \omega_i(E) \exp\left(\frac{-E_{ion}}{k_b T_e} \right) \qquad \textbf{II-51}$$

Où le préfacteur d'ionisation ω_i est :

$$\omega_i(E) = \left[\frac{me^2 R_0^2}{2\pi^2 \varepsilon_0 \hbar^3}\right](k_b T_d) \qquad \textbf{II-52}$$

Remarquons que le préfacteur d'ionisation est proportionnel à la température de l'agrégat « fils ». La température étant, en première approximation, linéaire avec l'énergie, le préfacteur évolue lentement avec l'énergie interne de l'agrégat par rapport au terme exponentiel du taux qui évolue beaucoup plus rapidement. En conséquence, sur un intervalle d'énergie donné, on associe souvent le préfacteur à une constante. Si on s'écarte trop de cet intervalle, la valeur du préfacteur doit être redéfinie.

3. Emission d'un fragment neutre par un agrégat chargé.

Nous allons calculer une expression approchée du taux différentiel de dissociation $k_d^+(E,\varepsilon)$ d'une réaction :

$$A_x^{+*} \xrightarrow{k_d^+} A_{x-n}^+ + A_n \qquad \textbf{II-53}$$

L'interaction mise en jeu dans ce processus est du type « charge - dipôle induit ». Elle est par conséquent convenablement décrite par le potentiel de Langevin dont la section efficace est donnée par l'équation II-42. La contribution liée à la sphère dure n'est importante que pour des systèmes ayant une énergie cinétique élevée. Dans notre cas, nous négligerons ce terme devant celui lié au potentiel de polarisation.

Par ailleurs, la perte de n atomes change de manière non négligeable le nombre de degré de liberté de la molécule. Il n'est à priori plus possible de simplifier le rapport des densités d'états ($\frac{\rho_{fils}(E)}{\rho_{père}(E)} \neq 1$). Cependant, l'application de la section efficace de Langevin dans l'expression générale du taux différentiel (cf. équation II-26) permet de préciser le profil du taux différentiel de dissociation d'un cation :

$$k_d^+(E,\varepsilon)=\left[\frac{gm}{\pi^{3/2}\hbar^3}\sqrt{\frac{\alpha e^2}{2\varepsilon_0}}\frac{\rho_{A_{x-n}}(E)}{\rho_{A_n}(E)}Z_{A_n}(T_d)\exp\left(\frac{-E_d^+}{k_bT_e}\right)\right]\times\sqrt{\varepsilon}\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_bT_d}\right) \qquad \textbf{II-54}$$

Où E_d^+ est l'énergie de dissociation de l'agrégat A_x^+. Les quantités ρ_{A_x} et $\rho_{A_{x-n}}$ sont respectivement les densités d'états de l'agrégat avant et après émission du fragment A_n. Enfin, Z_{A_n} est la fonction de partition canonique du fragment émis.

Contrairement au taux différentiel d'ionisation qui, pour E fixée, est proportionnel à $\exp(-\varepsilon/k_bT_d)$, le taux différentiel de dissociation d'un ion est proportionnel à $\sqrt{\varepsilon}\exp(-\varepsilon/k_bT_d)$. Par conséquent, le spectre en énergie cinétique des fragments neutres émis et l'énergie cinétique moyenne associée à cette distribution sont différents du cas précédent :

$$P(\varepsilon)\propto\varepsilon^{1/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_bT_d}\right)$$
$$\text{Et}\qquad \bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}k_bT_d \qquad \textbf{II-55}$$

Nous savons que l'intégration sur ε du taux différentiel donne accès au taux d'émission et que ce dernier peut toujours s'exprimer sous la forme d'une loi d'Arrhenius. Dans le cas de la dissociation d'un ion, nous obtenons :

$$K_d^+(E)=\omega_d^+(E)\exp\left(-\frac{E_d^+}{k_bT_e}\right) \qquad \textbf{II-56}$$

Où le préfacteur de dissociation ω_d^+ s'écrit :

$$\omega_d^+(E)=\left[\frac{gm}{\pi^{3/2}\hbar^3}\sqrt{\frac{\alpha e^2}{2\varepsilon_0}}\frac{\rho_{A_{x-n}}(E)}{\rho_x(E)}Z_{A_n}(T_d)\right](k_bT_d)^{3/2} \qquad \textbf{II-57}$$

Il est difficile de déterminer la valeur du préfacteur de dissociation à partir de la forme ci-dessus car il faut, suivant le système observé, exprimer les densités d'état en fonction des moments d'inertie et des fonctions de partitions canoniques de l'agrégat et du fragment [33]. Toutefois, on remarque que le préfacteur est proportionnel à la puissance 3/2 de la température du système « fils ». Par conséquent, en première approximation, le préfacteur évolue lentement avec l'énergie par rapport au terme exponentiel ; cela nous amène à le considérer constant dans une gamme d'énergie fixée.

4. Emission d'un fragment neutre par un agrégat neutre

Considérons un processus où l'agrégat excité neutre émet un fragment neutre suivant la réaction :

$$A_x^* \xrightarrow{k_d^0} A_{x-n} + A_n \qquad \textbf{II-58}$$

Nous souhaitons déterminer le taux de dissociation, $k_d^0(E,\varepsilon)$, associé à cette réaction. Comme dans la situation précédente, les densités d'états du « père » et du « fils » sont a priori différentes puisque nous émettons un gros système. Nous ne pouvons donc pas simplifier le rapport des densités d'états du taux différentiel d'émission donné par l'équation II-26. L'agrégat et le fragment sont tous deux neutres ; nous avons vu que la section efficace décrivant ce type de réaction est bien représentée par la section efficace de Van der Waals (cf. équation II-47). Dans une première approche et par analogie au cas « charge - dipôle », nous considérons dans la suite que la contribution « sphère dure » est négligeable lorsque l'énergie cinétique des fragments est très petite.

En injectant l'expression de la section efficace de Van der Waals dans l'équation du taux différentiel d'émission, nous obtenons le profil suivant pour le taux de dissociation :

$$k_d^0(E,\varepsilon)=\left[\frac{3gm}{\pi\hbar^3}\left(\frac{\xi}{4}\right)^{1/3}\frac{\rho_{A_{x-n}}(E)}{\rho_{A_x}(E)}Z_{A_n}(T_d)\exp\left(\frac{-E_d^0}{k_bT_e}\right)\right]\times\varepsilon^{2/3}\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_bT_d}\right) \qquad \textbf{II-59}$$

Où E_d^0 est l'énergie de dissociation de l'agrégat neutre. Pour une énergie interne E fixée, le taux différentiel de dissociation d'une réaction ne faisant intervenir que des systèmes neutres est proportionnel à $\varepsilon^{2/3}\exp(-\varepsilon/k_bT_d)$.

Le spectre en énergie cinétique (cf. équation II-21) des fragments neutres émis par des agrégats neutres et l'énergie cinétique moyenne des fragments sont donnés par :

$$P(\varepsilon)\propto\varepsilon^{2/3}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_bT_d}\right)$$
$$\text{Et}\qquad \bar{\varepsilon}=\frac{5}{3}k_bT_d \qquad \textbf{II-60}$$

En intégrant le taux différentiel sur ε nous obtenons le taux d'émission que nous exprimons sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$K_d^0(E)=\omega_d^0(E)\exp\left(-\frac{E_d^0}{k_bT_e}\right) \qquad \textbf{II-61}$$

Où le préfacteur de dissociation ω_d^0 s'écrit :

$$\omega_d^0(E)=\left[\frac{2gm}{\pi\hbar^3}\Gamma\left(2/3\right)\left(\frac{\xi}{4}\right)^{1/3}\frac{\rho_{A_{x-2}}(E)}{\rho_x(E)}Z_{A_2}(T_d)\right](k_bT_d)^{5/3} \qquad \textbf{II-62}$$

$\Gamma(2/3)=1{,}35$ est la fonction gamma.

En première approximation, le préfacteur ω_d^0 est proportionnel à la puissance 5/3 de la température du système fils. Comme dans les cas précédents, le préfacteur évolue lentement

avec l'énergie interne de l'agrégat. Dans une gamme d'énergie donnée, nous le considérons constant par rapport à l'évolution très rapide du terme exponentiel.

5. En résumé

Nous avons décrit dans le cadre du formalisme de Weisskopf, les taux d'émission des trois processus auxquels nous allons nous intéresser dans la suite de ce travail. A savoir, l'ionisation et la dissociation d'agrégats neutres, ainsi que la dissociation d'agrégats chargés. Le tableau ci-dessous est un récapitulatif des sections efficaces calculées pour les différentes réactions considérées. Nous y avons ajouté l'interaction « sphère dure ». A chaque type d'interaction est associé le spectre en énergie cinétique du système émis par l'agrégat :

$$\sigma_{\text{géom}}(\varepsilon) = \pi R_0^2 \quad \Rightarrow \quad P(\varepsilon) \propto \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T_d}\right)$$

$$\sigma_{\text{coul}}(\varepsilon) = \frac{e^2 R_0}{4\varepsilon_0}\frac{1}{\varepsilon} \quad \Rightarrow \quad P(\varepsilon) \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T_d}\right)$$

$$\sigma_{\text{lang}}(\varepsilon) = \sqrt{\frac{\alpha \pi e^2}{2\varepsilon_0}}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \quad \Rightarrow \quad P(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T_d}\right)$$

$$\sigma_{\text{waals}}(\varepsilon) = \left(\frac{27\pi^3\xi}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{\varepsilon^{1/3}} \quad \Rightarrow \quad P(\varepsilon) \propto \varepsilon^{2/3} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T_d}\right)$$

Suivant l'interaction mise en jeu, les profils des spectres en énergie cinétique peuvent être très différents. Chaque profil, exposé sur la figure 28, est dépendant de la température du système après émission (T_d). Nous verrons qu'à partir de ces expressions, il est possible d'ajuster les spectres expérimentaux en laissant T_d libre. Nous utiliserons cette procédure pour comparer les températures mesurées expérimentalement et celles prédites dans le cadre de différentes approximations.

Dans le cas où la section efficace est simplement associée à une sphère dure, nous retrouvons la distribution de Dushman-Richardson qui caractérise l'émission thermoïonique d'un système macroscopique.

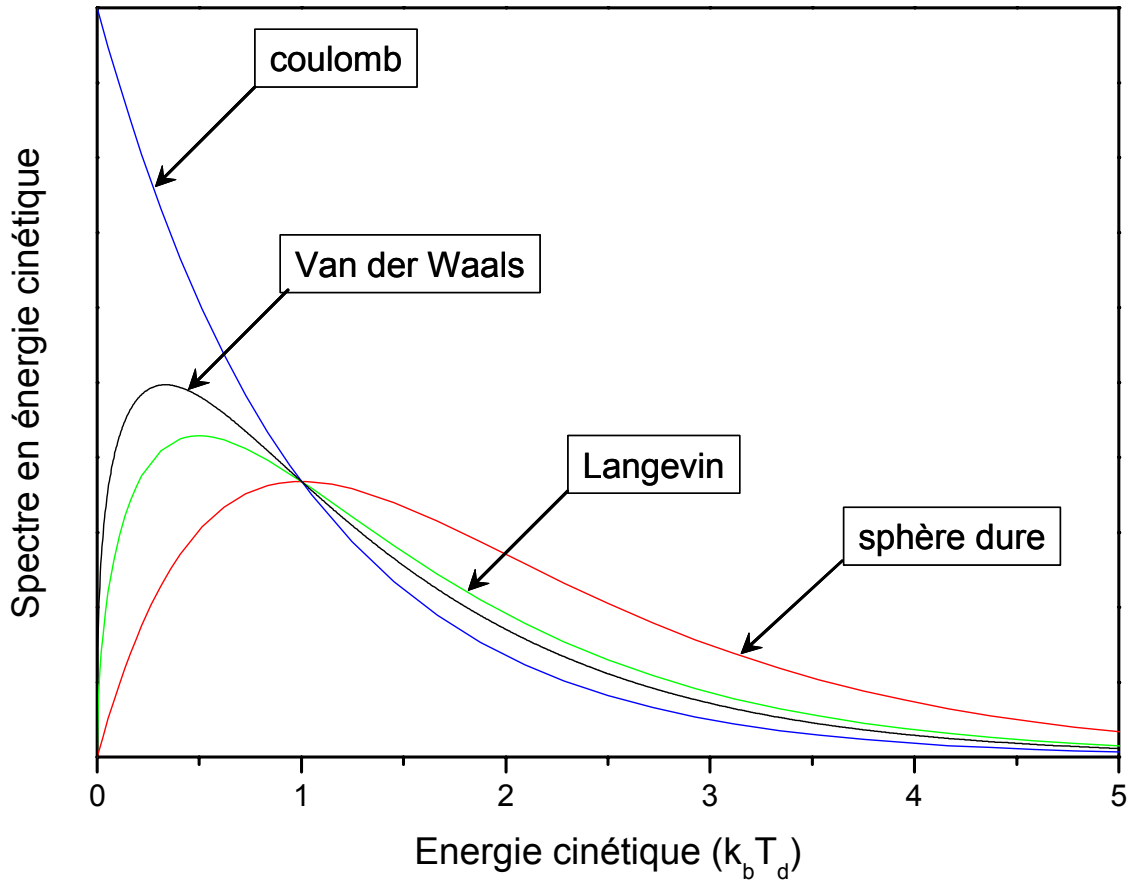


Figure 28 : Profil des spectres en énergie cinétique d'ionisation (potentiel de Coulomb), de dissociation « dipôle-dipôle » (potentiel Van der Waals), de dissociation « ion-dipôle » (potentiel de Langevin) comparés au cas simple d'un potentiel sphère dure caractérisant la limite solide.

Remarquons finalement que les distributions en énergie cinétique peuvent se présenter sous une forme tout à fait générale :

$$P(\varepsilon) = \varepsilon^{\gamma} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T_d}\right)$$
$$\bar{\varepsilon} = (\gamma + 1) k_b T_d \qquad \textbf{II-63}$$

Le paramètre γ, introduit dans l'équation II-63, caractérise le potentiel d'interaction entre l'agrégat et la particule. $\gamma = 0$ dans le cas d'une interaction « charge-charge », $\gamma = 1$ dans le cas de la limite solide (section efficace géométrique), $\gamma = 3/2$ si l'interaction est du type « charge-dipôle » et $\gamma = 2/3$ si l'interaction est du type « dipôle-dipôle ».

D. Déclin du système en fonction du temps

Le refroidissement d'un agrégat passe par l'émission de différentes particules caractérisées chacune par un taux de décroissance. Si nous voulons étudier l'évolution dans le temps d'un processus particulier, il est indispensable de tenir compte de toutes les autres voies de décroissance. Pour cela, nous définissons le taux total d'émission, K_{total}, comme la somme des n taux d'émission correspondant à l'ensemble des voies de déclin ouvertes, accessibles au système d'énergie initiale E fixée :

$$K_{total}(E) = \sum_n K_n(E) \qquad \textbf{II-64}$$

De cette définition, nous pouvons introduire la durée de vie, t*, d'un agrégat excité indépendamment du type de particule émise :

$$t^* = \frac{1}{K_{total}(E^*)} \qquad \textbf{II-65}$$

Les taux d'émission croissent avec l'énergie interne. De ce fait, lorsque nous observons un ensemble d'agrégats à un temps t*, tous ceux qui ont une énergie interne supérieure à E* se sont déjà désexcités.

1. Spectre en énergie cinétique dépendant du temps

Soit un processus x, la probabilité qu'un agrégat d'énergie interne E émette une particule d'énergie cinétique ε au temps t est donnée par :

$$P_x(E,\varepsilon,t) = k_x(E,\varepsilon)\exp[-K_{total}(E)t] \qquad \textbf{II-66}$$

Cette expression détermine le spectre en énergie cinétique dépendant du temps. Le profil du spectre est directement donné par le profil du taux différentiel d'émission. La présence des différents canaux n'influe que sur la diminution de l'intensité du spectre au cours du temps.

Considérons le cas plus général où il existe une distribution d'énergie interne. On note g(E) cette distribution à l'instant initial t=0. Le spectre que l'on mesure est donc une superposition de spectres associés à chaque énergie. Finalement, nous définissons le spectre en énergie cinétique d'une particule émise par un agrégat au temps t par :

$$P_x(\varepsilon,t) = \int_0^{+\infty} g(E)k_x(E,\varepsilon)\exp[-K_{total}(E)t]dE \qquad \textbf{II-67}$$

Le spectre d'énergie évolue au cours du temps parce qu'à un instant t donné, les systèmes dont la durée de vie est inférieure à t se sont déjà désexcités. C'est donc le profil de la distribution d'énergie initiale qui va induire l'évolution au cours du temps de la température et par conséquent du spectre lui-même.

Concrètement, nous ne pouvons mesurer les spectres en énergie cinétique que dans une fenêtre de temps dont la durée accessible dépend de l'électronique utilisée (typiquement 10 ns à 100 µs). Finalement, c'est à une moyenne temporelle que nous avons accès ; elle est donnée par :

$$\overline{P}_x(\varepsilon,t_1,t_2) = \int_0^{\infty} g(E)\frac{k_x(E,\varepsilon)}{K_{total}(E)}\left[\exp(-K_{total}(E)t_1) - \exp(-K_{total}(E)t_2)\right]dE \qquad \textbf{II-68}$$

2. Intensité totale

Lorsque la distribution d'énergie interne g(E) est de largeur non nulle, le spectre d'énergie est la superposition de spectre correspondant chacun à des systèmes décrit dans l'ensemble microcanonique. Le déclin de l'intensité du signal est donné par l'intégrale sur l'énergie cinétique du spectre d'énergie (cf. équation II-67). Pour un canal de déclin donné, noté x, on a :

$$P_x(t) = \int_0^{+\infty} g(E) K_x(E) \exp[-K_{total}(E)t] dE \qquad \textbf{II-69}$$

Pour une énergie interne fixée ($g(E) = \delta(E)$), l'intensité du signal suit une décroissance exponentielle. En revanche, si la distribution g(E) est suffisamment large, alors ce déclin correspondra à la superposition de termes exponentiels et on montre que le déclin tend vers une loi de puissance [34] :

$$P_x(t) \propto t^{-p} \qquad \textbf{II-70}$$

S'il n'existe qu'un seul canal de déclin, alors p = 1. Au contraire, si l'on tient compte de tous les processus de désexcitation, alors la puissance p est dépendante du détail des canaux en compétition.

La grande majorité des études faites sur le déclin des agrégats passent par la mesure de l'intensité du signal. Mais dans le cas d'une distribution d'énergie initiale large, puisque le déclin suit une loi de puissance, cette grandeur ne permet pas d'obtenir d'informations sur le taux $K_i(E)$. De ce fait, la mesure des températures en fonction du temps, à partir des spectres en énergie cinétique, est une technique complémentaire donnant accès à de nombreuses informations intéressantes permettant de caractériser le déclin des agrégats.

Notons enfin qu'une distribution d'énergie étroite implique une sommation des termes exponentiels sur un intervalle plus petit. Cette propriété tend à conserver la décroissance exponentielle du déclin. Ainsi, si l'on peut travailler avec une résolution en énergie suffisante, il semble possible de déterminer de manière directe le taux de décroissance total d'un agrégat excité.

3. Distribution en énergie interne des agrégats

Lors d'une expérience de photodissociation ou de photoionisation d'agrégats, l'excitation s'effectue par absorption de plusieurs photons d'énergie $h\nu$. Chaque absorption étant considérée comme équiprobable, la distribution du nombre de photons absorbés est généralement représentée par une distribution statistique de Poisson, notée P_n. En supposant que la section efficace d'absorption σ et l'intensité laser F sont constantes, la probabilité d'absorber n photons est donnée par :

$$P_n = e^{-N} \frac{N^n}{n!} \qquad \textbf{II-71}$$

Où $N = \sigma F / h\nu$ est le nombre moyen de photons absorbés.

Dans notre étude de la désexcitation des agrégats, nous avons souligné le rôle important que joue la distribution d'énergie initiale sur le profil des spectres en énergie cinétique des particules émises, ainsi que sur le profil de l'intensité totale des processus en compétition (cf. chapitre II-D-1 et II-D-2). Or, la distribution de Poisson décrit l'absorption lorsque l'intensité laser est une constante. Cette hypothèse n'est pas vérifiée dans notre montage expérimental.

Afin d'utiliser une distribution d'énergie interne pertinente dans l'ensemble des simulations que nous avons effectué pour décrire le déclin du fullerène C_{60} (cf. chapitre III-B), nous nous sommes intéressés à un calcul proposé par K. Mehlig et al. [35].

Supposons dans un premier temps, le cas simple d'un faisceau laser parallèle de profil gaussien. On suppose également que la densité du jet est constante. Le nombre moyen de photons absorbés est alors donné par :

$$N(r) = N_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{w_0^2} \right) \qquad \textbf{II-72}$$

Où r est la distance radiale par rapport au centre du faisceau laser, w_0 est la largeur du faisceau laser et N_0 le nombre moyen maximal de photons absorbés.

En introduisant N(r) dans l'expression de P_n et en intégrant sur r, on obtient le nombre total d'agrégats ayant absorbés n photons :

$$\begin{aligned} I_n &\propto \int_0^{\infty} P_n r dr \\ &= \int_0^{\infty} e^{-N(r)} \frac{N(r)^n}{n!} r dr \end{aligned} \qquad \textbf{II-73}$$

En posant $U = N(r)$ on obtient :

$$I_n = \int_0^{N_0} e^{-U} \frac{U^{n-1}}{n!} dU \qquad \textbf{II-74}$$

L'étude de cette expression montre que pour les hautes intensité laser ($N_0 \to \infty$), I_n tend vers n^{-1}. Pour des intensités laser moindre, I_n est toujours proportionnelle à n^{-1} mais seulement jusqu'au nombre moyen maximal de photons absorbés, N_0. Pour $n > N_0$, il y a une chute brutale du nombre de photons absorbés qui suit une distribution de Poisson, comme donnée par l'équation II-71 avec $N=N_0$. La figure 29 illustre le profil de la distribution de photons dans le cas où le jet moléculaire et le faisceau laser ont des diamètres du même ordre de grandeur. Les molécules sont soumises à différentes intensités laser en fonction de leur position spatial dans le faisceau.

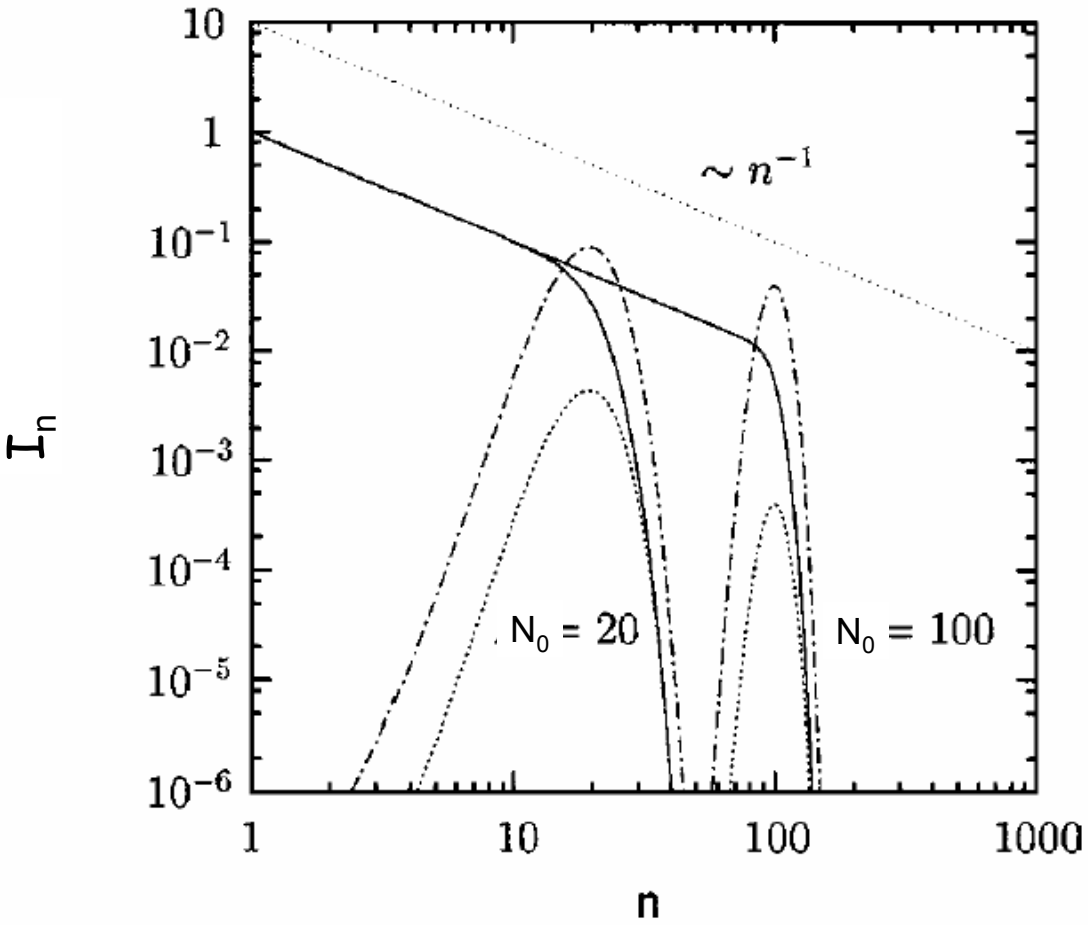


Figure 29 : Probabilité d'absorber n photons dans le cas d'un faisceau laser gaussien parallèle (lignes continues). Les lignes discontinues correspondent aux distributions de Poisson de valeur moyenne N_0. Pour n petits ($n<N_0$), la distribution suit une loi en n^{-1} (ligne pointillée). Pour les hautes valeurs de n ($n>N_0$), la distribution est décrite par une loi de Poisson. La figure est adaptée de la référence [35].

Le résultat ci-dessus ne prend pas en compte la taille finie du jet moléculaire ni le fait que la largeur du faisceau varie le long de l'axe de propagation. K. Mehlig et al. ont effectué un calcul en introduisant ces contraintes. Ils se sont placés dans une configuration où le faisceau laser et le jet moléculaire sont orthogonaux. Ils trouvent alors que la distribution en nombre de photons absorbés, g(n), suit une loi de puissance avec un exposant p compris entre 1 et 2.5 pour n inférieur à un nombre limite N. Pour $n \geq N$, g(n) suit une loi de Poisson avec une moyenne égale à N :

$$\begin{cases} g(n) = \dfrac{1}{n^p} & \text{si} \quad n < N \\ g(n) = A\dfrac{N^n}{n!}\exp(-N) & \text{si} \quad n \geq N \end{cases} \qquad \textbf{II-75}$$

Avec $p \in \left[1 \ ; \ 2.5\right]$. A est un facteur pour assurer la continuité de g(n) en N.

Le développement du calcul, présenté en détail dans la référence [35], montre que la valeur du paramètre p dépend directement de la divergence du faisceau laser. Si ce dernier est peu divergent, c'est à dire si la longueur de Rayleigh est grande devant le rayon caractéristique du jet moléculaire, alors on se retrouve dans le cas d'un faisceau parallèle et p tendra vers 1. Dans le cas contraire, si le faisceau est très divergent, p tendra vers 2.5.

La valeur moyenne N est fonction de la position du centre du jet moléculaire (notée z) par rapport au plan focal du faisceau laser (situé en z = 0) :

$$N = \frac{N_0}{1 + z^2 / z_R^2} \qquad \textbf{II-76}$$

Où z_R est la longueur de Rayleigh et N_0 est le nombre maximal de photons absorbée au niveau du plan focal.

Lorsque nous faisons de l'imagerie de photoélectrons ou de photoions, il est indispensable de limiter la taille de la zone d'interaction pour ne pas diminuer la résolution des images (cf. chapitre I). Ceci conduit au fait que le plan focal doit passer le plus proprement possible par le centre du jet moléculaire. De cette condition, nous allons supposer que le centre du jet est sur le plan focal (z=0 dans l'équation II-76). Conformément au modèle développé ci-dessus, qui est adapté à la géométrie de notre dispositif expérimental, la distribution en nombre de photons absorbés g(n) que nous utiliserons pour décrire l'excitation initiale devra être comprise entre $\approx n^{-1}$ et $\approx n^{-2.5}$, pour un nombre moyen de photons absorbés inférieur à N_0. Si $n \geq N_0$, le profil suivra une loi de Poisson. La figure 30 illustre les deux cas limites discutés ci-dessus avec N_0=20.

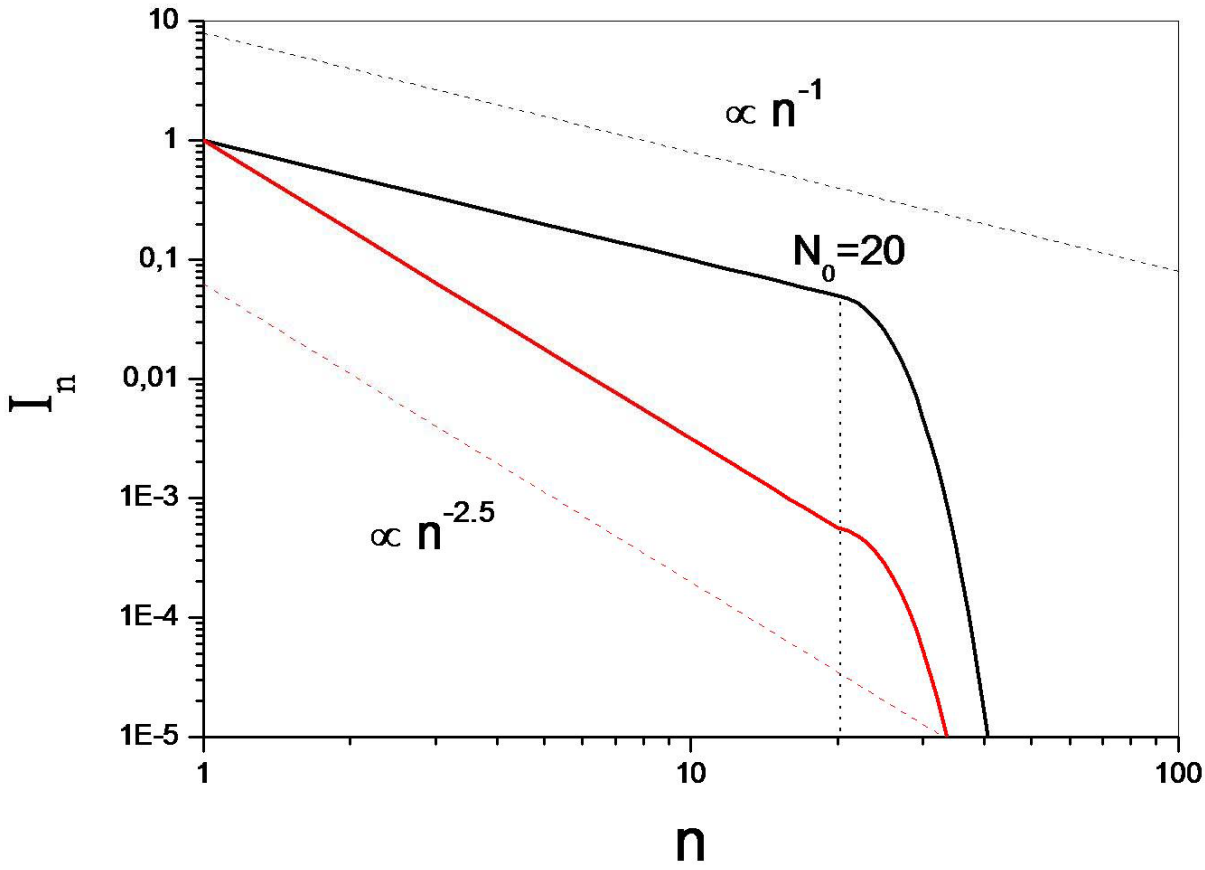


Figure 30 : Probabilité d'absorber n photons, moyennée sur l'interaction de volume entre un laser et un jet moléculaire. Si $n > N_0$, alors la distribution du nombre de photons absorbés tend vers une loi de Poisson. Si $n<N_0$, alors la distribution tend vers une loi en n^{-1} pour un faisceau peu divergent (trait noir) ou vers une loi en $n^{-2.5}$ pour un faisceau très divergent (trait rouge).

Chapitre III : Résultats expérimentaux et simulations

Chapitre III : Résultats expérimentaux et simulations 97

A. C_{60} : un système modèle 99

1. Excitation et relaxation des fullerènes 100

2. La fragmentation de C_{60} 101

3. L'ionisation retardée de C_{60} 105

4. Taux d'ionisation et de dissociation de C_{60} et de ses fragments 109

5. Energies et préfacteurs d'ionisation et de dissociation 113

B. Etude d'un spectre de temps de vol de C_{60} au moyen de simulations Monte Carlo... 118

1. Base de l'algorithme 119

2. Principaux résultats 126

3. Synthèse 133

C. Etude par imagerie résolue en temps de l'ionisation retardée de C_{60} 134

1. Propriétés générales des spectres de photoélectrons 134

2. Spectres en énergie cinétique expérimentaux 141

3. Synthèse 149

D. Etude par imagerie de la photodissociation de C_{60} 150

1. Spectres en énergie cinétique expérimentaux des fragments ioniques de C_{60} .. 150

2. Calcul de l'énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire 155

3. Propriétés générales sur la dissociation d'un agrégat 158

4. Ajustement des spectres en énergie cinétique des photoions de C_{60}. 164

5. Synthèse 167

A. C_{60} : un système modèle

C'est en 1985, en focalisant un laser pulsé Nd:YAG sur un disque de graphite plongé dans un flux d'hélium, que H.W. Kroto, R.E. Smalley et R.F. Curl découvrirent les fullerènes [36]. Parmi les nombreux agrégats de carbone formés au cours de cette expérience, l'un d'eux, constitué de 60 atomes, paraissait particulièrement stable. H.W. Kroto et ses collaborateurs montrèrent que la grande stabilité de cette molécule était due à sa géométrie en forme de polygone constitué de 60 arêtes et 32 faces dont 12 sont des pentagones et 20 des hexagones (cf. figure 31).

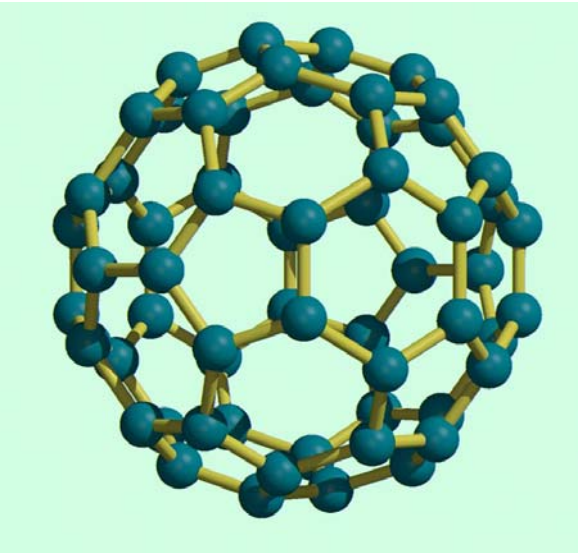


Figure 31 : Structure du Buckminsterfullerene C_{60}.

Les premières études faites sur C_{60} ont rapidement révélé des propriétés remarquables. En raison de sa structure géométrique et électronique bien particulière, il constitue une réserve de phénomènes fondamentaux le faisant paraître tantôt comme une molécule tantôt comme un agrégat.

En 1990, W. Krätschmer et al. furent les premiers à produire du C_{60} pur ($\geq 95\%$) en quantité macroscopique [37]. La matière était obtenue par évaporation d'un barreau de graphite dans une atmosphère d'hélium. Une poudre noire était alors récupérée, puis dissoute dans du benzène. Finalement, le solvant était séché par un chauffage modéré pour ne garder que le C_{60}.

Aujourd'hui, on trouve dans le commerce de la poudre de C_{60} (ou d'autres fullerènes) avec une pureté supérieure à 99%.

D'un point de vue expérimental, le C_{60} est devenu un système neutre de référence car sa production en quantité macroscopique permet l'obtention d'un jet pur donnant accès à de multiples analyses.

1. Excitation et relaxation des fullerènes

Nous ne pouvons évidemment pas décrire toutes les expériences menées sur C_{60}. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser uniquement à son comportement après une excitation multiphotonique. C_{60} est un agrégat hautement symétrique et exceptionnellement rigide ; de ce fait, il permet l'étude de phénomènes photo-physiques inaccessibles avec de nombreux autres systèmes. En effet, cet agrégat est capable d'absorber plusieurs photons jusqu'à atteindre des énergies (> 50 eV) dépassant largement ses potentiels ionisation ou de dissociation sans engendrer d'émissions directes. Le tableau de la figure 32, inspiré de la référence [38], est un récapitulatif des processus les plus importants observés lors de la désexcitation de C_{60}.

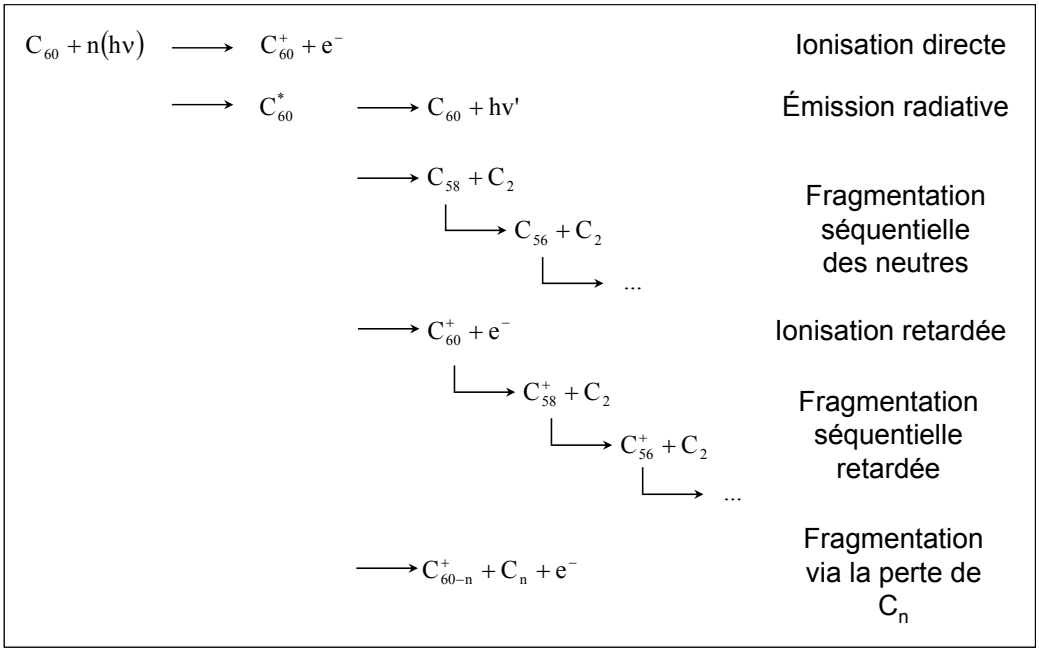


Figure 32 : Liste des processus les plus importants apparaissant après une excitation multiphotonique de C_{60}. La figure est adaptée de la référence [38].

Les voies de désexcitation sont nombreuses (fragmentation, ionisation directe, …) et peuvent entrer en compétition les unes avec les autres. Cela rend les mécanismes de refroidissement des agrégats complexes et, à ce jour, pas toujours bien déterminés. Précisons que l'étude des différents processus est fortement dépendante de la fenêtre d'observation et des caractéristiques de l'excitation. En fonction de ces paramètres, nous allons voir que certaines voies deviennent prépondérantes alors que d'autres seront inexistantes.

2. La fragmentation de C_{60}

Les premières études en spectrométrie de masses faites sur C_{60} en phase gazeuse ionisé par une impulsion laser nanoseconde [39] montrent une figure de fragmentation bimodale complexe. Un spectre de temps de vol que nous avons réalisé à 355 nm avec 1.5 J/cm² (cf. figure 33) révèle une contribution constituée d'agrégats possédant un nombre élevé d'atomes de carbone ($32 \leq N \leq 60$) et une autre constituée d'agrégats plus légers ($N \leq 20$). Remarquons, également, le profil nettement asymétrique du pic C_{60}^{+}. Cet effet a été mis en évidence par E.E.B. Campbell et al. en 1991 [40]. Il est la conséquence, dans le régime nanoseconde, d'une ionisation retardée de C_{60}. Nous expliquerons ce processus de désexcitation plus précisément dans la section suivante (cf. Chapitre III-A-3).

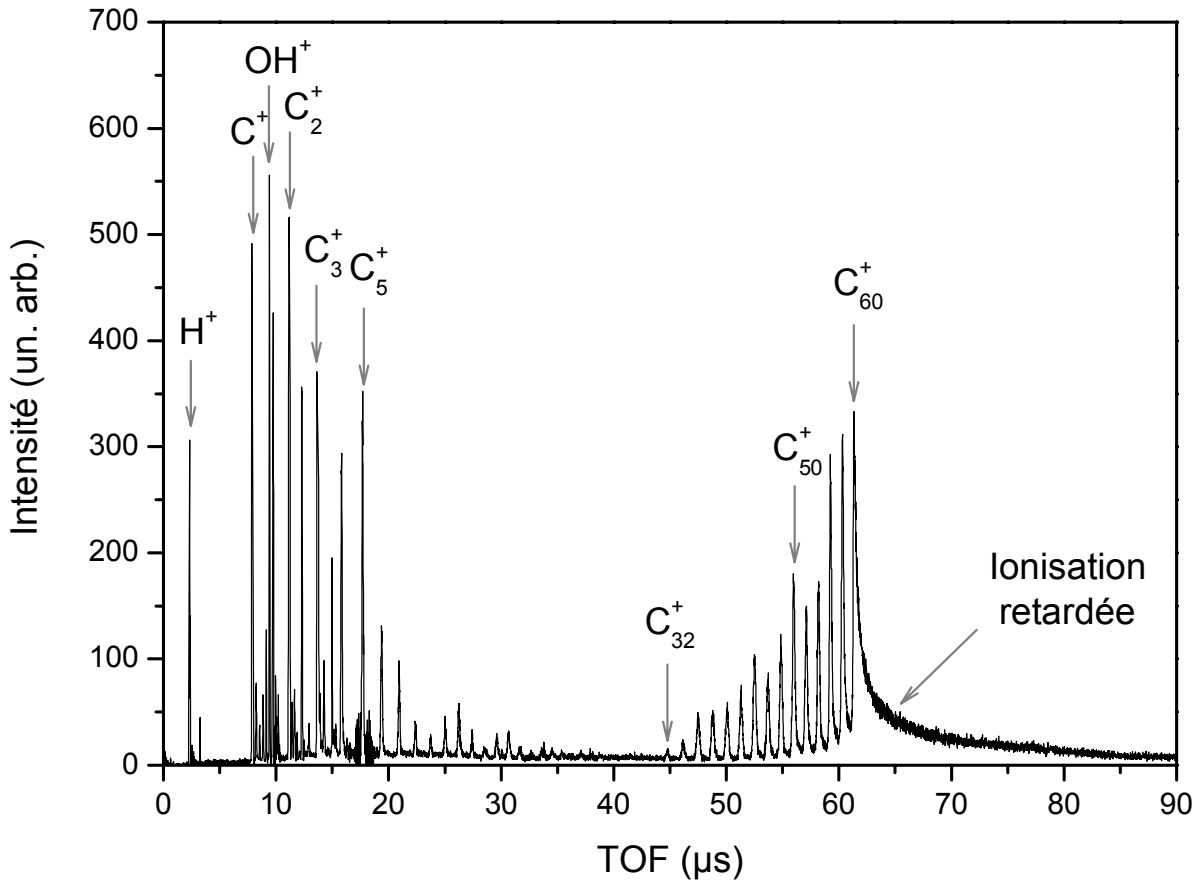


Figure 33 : Spectre de temps de vol typique de C_{60} obtenu après une excitation laser (λ = 355 nm et F = 500mJ/cm²). Le jet est produit au moyen d'un four à ~ 500 °C et la durée de l'impulsion est ~ 10 ns. Nous voyons apparaître une fragmentation bimodale de l'agrégat et une ionisation retardée (asymétrie du pic C_{60}^+).

S.C. O'Brien, J.R. Heath, R.F. Curl et R.E. Smalley ont montré qu'après une absorption multiphotonique, la fragmentation des fullerènes constitués de 32 à 80 atomes s'effectue par émission de fragments C_N pairs (N=2, 4, 6,…) [41]. Nous constatons sur notre spectre de temps de vol qu'il n'existe effectivement aucun cation impair pour $N \geq 32$. Par ailleurs, M.E. Geusic et al. ont montré que la fragmentation d'agrégats contenant moins de 32 atomes de carbone s'effectue par la perte successive de fragments C_3 [42]. La distinction qui apparaît au niveau de la taille C_{32} vient du fait qu'en dessous de 32 atomes, les agrégats ne présentent plus de structures cages et fragmentent pour produire des anneaux ou des chaînes de 10 à 20 atomes où l'émission de C_2 devient énergétiquement moins favorable. C'est la structure cage des fullerènes qui autorise l'émission successive de petits fragments pairs. O'Brien et ses collaborateurs proposent un mécanisme permettant d'expliquer ce processus (cf. figure 34).

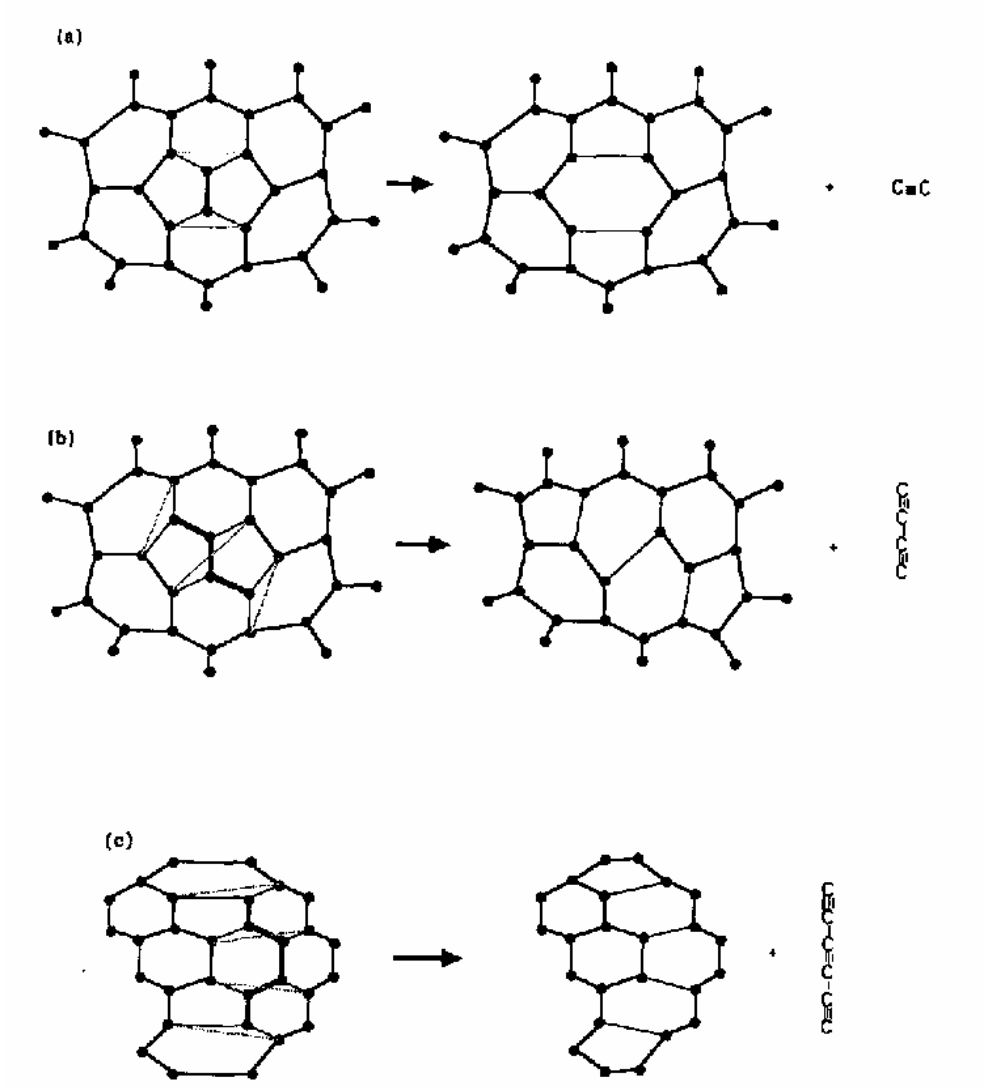


Figure 34 : Mécanismes possibles expliquant la fragmentation des molécules sphériques de carbone (buckminsterfullerene). Le cas (a) montre la perte d'un fragment C_2, le cas (b) montre la perte d'un fragment C_4 et le cas (c) montre la perte d'un fragment C_6. Cette figure est issue de la référence [41].

Partant de l'hypothèse que les fullerènes sont constitués d'hexagones et de pentagones, certains isomères peuvent présenter une géométrie telle que deux pentagones soient adjacents. Dans cette configuration, la perte d'un C_2 permet de reconstituer un hexagone et deux pentagones non adjacents rendant la structure plus stable. L'émission d'un fragment impair (C, C_3, …) ne permet pas la formation d'hexagones et de pentagones et donc la conservation de la structure cage. Notons que le mécanisme de recombinaison rapide des atomes à la surface de l'agrégat peut également s'appliquer à l'émission de fragments pairs plus gros. En fait, ni le chemin de fragmentation ni la dépendance liée à l'intensité laser ne permettent de distinguer l'émission de deux C_2 de l'émission d'un C_4, etc.

K. Melhig et al. proposent une méthode simple pour estimer l'importance de l'émission de C_4 relativement à l'émission de C_2 [35]. D'abord, ils déterminent l'énergie de liaison d'un fragment C_4 dans un fullerène C_N en utilisant un cycle de Born-Haber : $E_{d4}^{N} = E_{d2}^{N} + E_{d2}^{N-2} - E_{d2}^{4}$ (où E_{dn}^{N} est l'énergie de dissociation d'un agrégat C_N qui émet un petit fragment C_n). Pour les tailles allant de C_{60} à C_{50}, ils obtiennent des énergies de liaison C_4 supérieures d'environ 1 eV par rapport aux énergie de liaison C_2. Ensuite, en étudiant le rapport du taux de dissociation C_4 sur le taux de dissociation C_2, ils montrent que sur une gamme de temps allant de 170 ps à 10 µs l'émission de C_4 est négligeable devant l'émission de C_2. A ce jour, il est communément admis que le canal de fragmentation le plus probable de C_{60} est la perte d'unités C_2.

Dans un article publié en 2001 par E.E.B. Campbell, K. Hoffmann et I.V. Hertel [43], une étude de la distribution bimodale du spectre de masse de C_{60} est réalisée en fonction du flux laser. Ils montrent qu'à faible flux, dans le régime nanoseconde, seul le pic C_{60}^{+} est présent. Lorsqu'on augmente le flux, les pics correspondant aux tailles C_{58}^{+}, C_{56}^{+}, C_{54}^{+}, … apparaissent progressivement jusqu'à la taille C_{32}^{+} (cf. figure 35). Le fait d'augmenter encore le flux, ne provoque pas l'extension de cette distribution en taille ; en revanche, les pics correspondant aux masses C^{+}, C_2^{+}, C_3^{+}, … jusqu'à C_{20}^{+} apparaissent. La formation de ces petits cations résulte d'un phénomène de multi-fragmentation où l'énergie déposée dans C_{60} devient si importante qu'elle conduit à la destruction de l'agrégat.

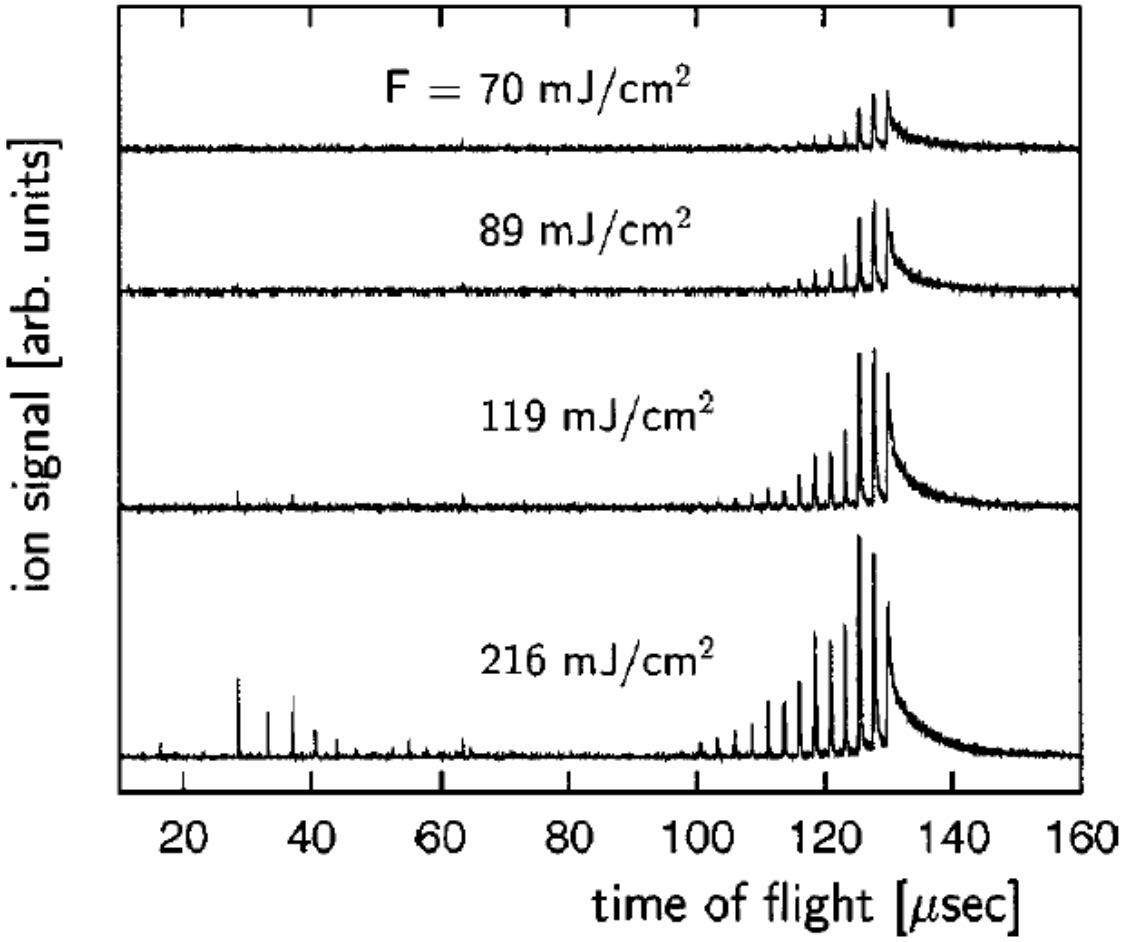


Figure 35 : Mesure des intensités des fragments ioniques obtenues après une excitation multiphotonique de C_{60} en phase gazeuse avec un spectromètre de masse par temps de vol. Plus l'intensité laser est élevée, plus la taille des fragments observables est petite. La taille minimum des molécules cages détectées est C_{32}. En dessous, la structure des molécules cages n'est plus préservée. Pour des intensités supérieures à 100 mJ/cm², des fragments contenant moins de 20 atomes apparaissent. Le pic à 63 µs est dû aux huiles de pompe. Cette figure est issue de la référence [35].

3. L'ionisation retardée de C_{60}

La complexité de la désexcitation de C_{60} suppose de forts couplages électrons/électrons et électrons/vibrations. Pour différencier ces deux couplages, le temps d'observation est un bon indicateur. Plusieurs études portant sur l'influence de la durée de l'impulsion laser initiale ont donc été menées et montrent des modifications importantes de la structure des spectres de temps de vol de C_{60} [9, 10, 43, 44]. Pour des impulsions laser de l'ordre de 25 fs, l'essentiel de

l'énergie déposée reste confinée sur les degrés de liberté électroniques et une ionisation se produit sur toute la durée de l'excitation. Toutefois, une petite partie de l'énergie est transmise aux degrés de libertés vibrationnels permettant la fragmentation des ions multichargés. Dans ce régime nous n'avons pas d'ionisation retardée (cf. figure 36a).

Lorsqu'on augmente la durée de l'impulsion laser (~ 5 ps), tout en gardant l'intensité constante, la quantité d'énergie transférée sur les degrés de libertés vibrationnels devient très importante. Les processus de fragmentation sont accrus tandis que les ions multichargés disparaissent. Dans ce régime, on considère que les agrégats sont « chauffés » par absorption successive de photons et qu'ils vont se ioniser de manière statistique. Cela se traduit sur les spectres de temps de vol par l'apparition d'une ionisation retardée pour chaque fragment. Le phénomène est particulièrement visible sur le pic C_{60}^{+} (cf. figure 36b).

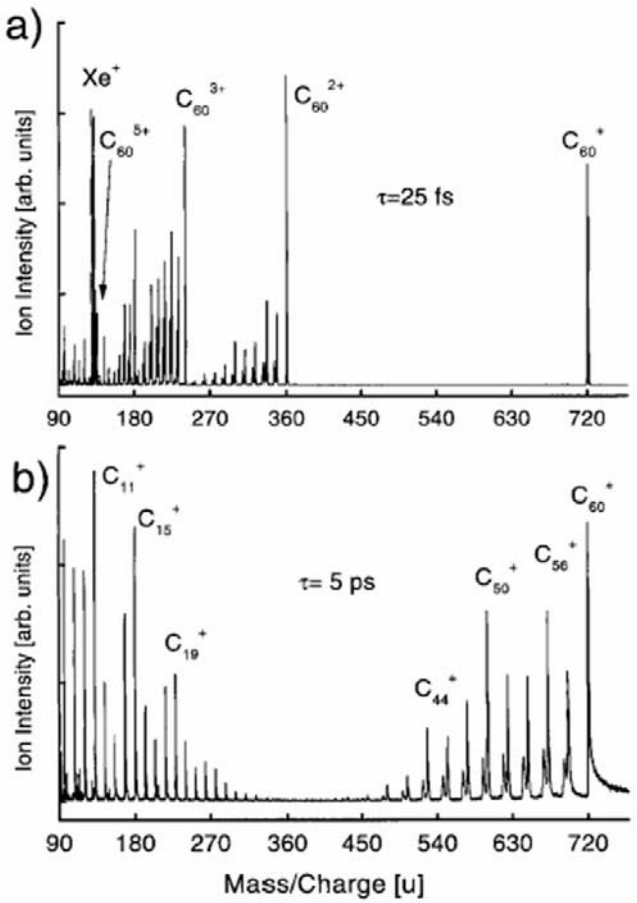


Figure 36 : Spectres de masse de C_{60} enregistrés avec les mêmes intensités laser mais pour différentes durées d'impulsion. (a) 25fs et (b) 5ps. La longueur d'onde utilisée est de 790 nm. Avec 25 fs la multi-ionisation directe domine alors qu'avec 5 ps, c'est l'ionisation retardée qui apparaît. Figure extraite de la référence [43].

En résumé, la quantité d'énergie d'excitation électronique transférée en énergie d'excitation vibrationnelle dépend du temps de couplage électron/vibration (donc de la durée de l'impulsion laser) et de la quantité d'énergie d'excitation totale convertie en énergie d'excitation vibrationnelle (donc de l'intensité laser). Nos études ont été menées avec des impulsions nanosecondes ($\Delta t \sim 10$ ns). Par conséquent, nous sommes dans un régime où les processus de multi-ionisation sont inexistants et seuls les processus de dissociation et d'ionisation retardée apparaissent.

L'étude de la compétition entre l'ionisation retardée et la fragmentation a contribué à estimer la valeur longtemps incertaine de l'énergie de dissociation de C_{60} [45, 46]. Une analyse des spectres de temps de vol de C_{60} en régime nanoseconde a été réalisée par K. Hansen et O. Echt en 1997 [34]. Ils observèrent sur une gamme de temps assez large que l'ionisation retardée suit une loi de puissance de la forme :

$$I(t) = I_0 t^{-p} \qquad \textbf{III-1}$$

Où I est l'intensité du signal d'ion retardés et t le temps écoulé depuis l'excitation laser. Après plusieurs microsecondes la loi de puissance est conservée et fortement découplée de l'excitation. Un ajustement de la décroissance du pic C_{60}^{+} donna $p = 0.64 \pm 0.1$.

Nous avons réalisé le même type d'ajustement sur notre spectre de la figure 33. Le résultat, présenté ci-dessous ($p = 0.63 \pm 0.1$), est en bon accord avec la valeur obtenue par K. Hansen et O. Echt.

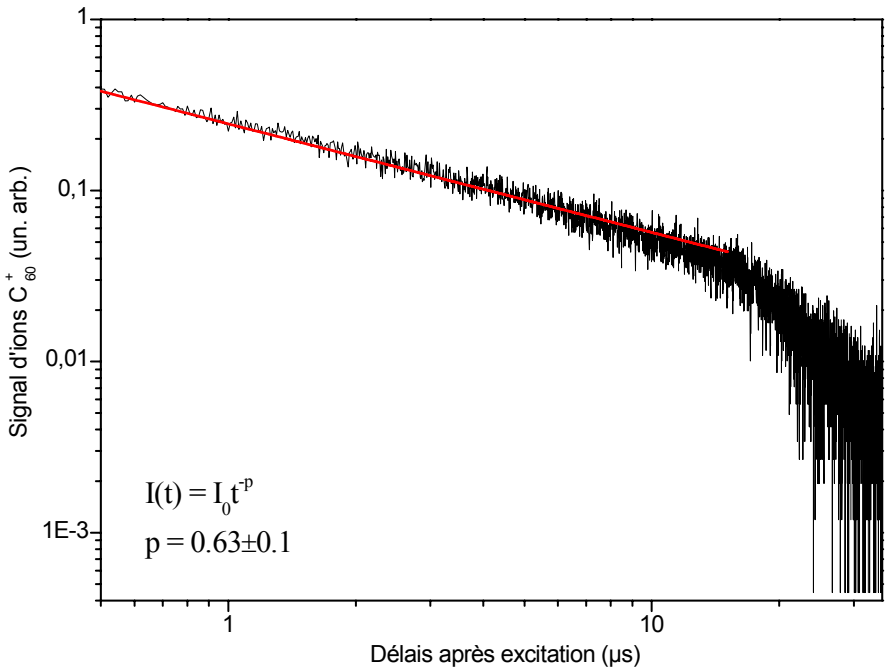


Figure 37 : Ajustement par une loi de puissance, type $I(t)=I_0t^{-p}$, de la décroissance du pic C_{60}^+ visible sur le spectre de temps de vol de la figure 33. La valeur obtenue pour le paramètre p est en bon accord avec celle proposée par K. Hansen et O. Echt dans la référence [34].

Dans une étude antérieure, C. Klots montrait que l'exposant p pouvait s'exprimer sous la forme du rapport de l'énergie d'ionisation de C_{60}, E_i^{60}, sur son énergie de dissociation, E_d^{60}, soit : $p \approx E_i^{60}/E_d^{60}$ [47]. La valeur du potentiel d'ionisation étant connue avec une bonne précision ($E_i^{60} \approx 7.6\text{eV}$), Hansen et Echt évaluèrent l'énergie de dissociation de C_{60} : $E_i^{60} = (11.9 \pm 1.9)\text{eV}$.

Cette méthode a été relativement contestée [48] car elle repose sur le fait que la distribution d'énergie initiale des fullerènes est constante. Or nous savons que cette approximation n'est pas du tout vérifiée (cf. chapitre II-D-3). Des études plus récentes [49-51] montrent qu'il est nécessaire d'ajouter un terme correctif à l'expression de l'exposant p, ci-dessus. De ce fait, la valeur obtenue via les spectres de masse est considérée comme une limite supérieure de l'énergie de dissociation, ce qui rend, aujourd'hui encore, cette énergie très controversée.

Dans le paragraphe III-A-5, nous discuterons plus en détail des énergies d'ionisation et de dissociation des fullerènes calculées ou mesurées par différentes équipes de recherche.

4. Taux d'ionisation et de dissociation de C_{60} et de ses fragments

Dans le cas d'une excitation laser nanoseconde, les processus de déclin sont connus comme étant l'émission d'électrons retardés, la dissociation par la perte de C_2 (on néglige l'émission de fragments de taille supérieure) et l'émission de photons. Ces trois canaux ont une importance relative très différente en fonction de l'énergie interne déposée dans le fullerène.

En ce qui concerne l'émission radiative, nombre de publications montrent que son influence n'est significative que pour des temps supérieurs à plusieurs dizaines de microsecondes [52, 53]. Or, notre dispositif de détection ne nous permet une observation que sur une dizaine de microsecondes après excitation. Par conséquent, la description que nous ferons du déclin de C_{60} ne prendra pas en compte ce canal. Néanmoins, il est possible d'inclure cet effet dans nos simulations en utilisant, par exemple, une expression effective du taux d'émission radiatif proposée par C. Lifshitz [54] : $\log_{10} K_{rad}(E) = 0.082E + 0.744$.

Finalement, nous présentons sur la figure 38, l'ensemble des mécanismes de désexcitation de C_{60} que nous allons considérer tout au long de ce travail.

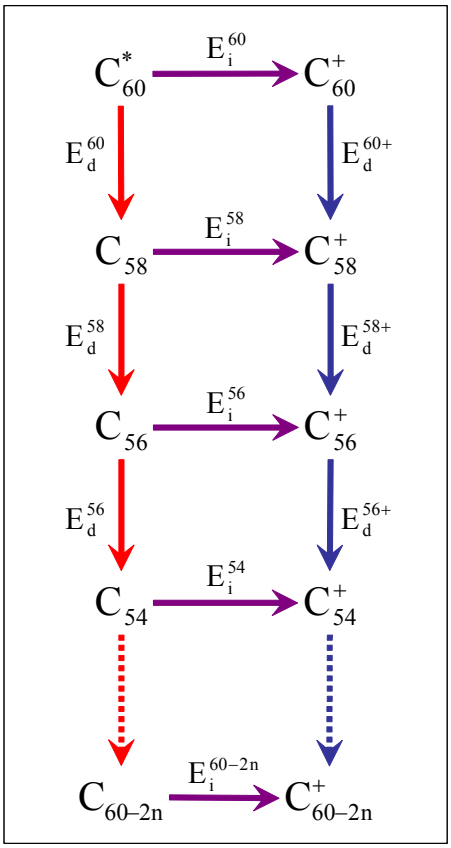


Figure 38 : Voies de désexcitation de C_{60} considérées dans nos travaux. Les énergies d'ionisation et de dissociation sont précisées pour chaque transition.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les processus d'ionisation et de dissociation d'un système de taille finie thermalisé sont caractérisés chacun par un taux d'émission pouvant s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius (cf. Chapitre II-C). Dans le cas d'une molécule cage constituée de N atomes de carbone dont le potentiel d'ionisation sera noté E_i^N et l'énergie de dissociation par émission de C_2 E_d^N (pour les agrégats neutres) ou E_d^{N+} (pour les cations), les taux d'ionisation et de dissociation s'écrivent respectivement :

$$K_i^N(E) = \omega_i^N(E)\exp\left(\frac{-E_i^N}{k_b T_e}\right) \qquad \textbf{III-2}$$

$$K_d^N(E) = \omega_d^N(E)\exp\left(\frac{-E_d^N}{k_b T_e}\right) \qquad \textbf{III-3}$$

$$K_d^{N+}(E) = \omega_d^{N+}(E)\exp\left(\frac{-E_d^{N+}}{k_b T_e}\right) \qquad \textbf{III-4}$$

Nous avons montré que les préfacteurs des taux d'émission évoluent quasi linéairement avec l'énergie interne de l'agrégat. Il en est de même, au premier ordre, pour la température d'émission T_e. Par conséquent, nous sommes souvent amené à considérer le préfacteur constant car sa variation avec l'énergie est très lente devant celle du terme exponentiel qui dépend uniquement de la température d'émission. Dans la section suivante (cf. chapitre III-A-5), nous discuterons précisément des valeurs attribuées aux préfacteurs pour les différentes tailles d'agrégats.

La température d'émission est par définition dépendante du chemin suivi puisqu'elle fait intervenir l'énergie de liaison du processus que nous noterons x (cf. équation II-27) :

$$T_e = T_m^{N'}\left(E - \frac{E_x^N}{2}\right) \qquad \textbf{III-5}$$

Où $T_m^{N'}$ est la température microcanonique du système « fils » ($N' = N$ après une ionisation et $N' = N - 2$ après une dissociation). Rappelons que cette température ne caractérise pas réellement le système « fils » puisqu'elle est calculée pour une énergie moyenne comprise entre l'énergie initiale E et l'énergie finale $E - E_x^N$.

Pour déterminer la température microcanonique de C_{60}, nous utilisons une expression linéaire canonique proposée par B. Tsipinyuk et al. donnant l'énergie vibrationnelle moyenne $\overline{E_c^{60}}$ de C_{60} en contact avec un bain thermique maintenu à la température T_m^{60} [55] :

$$\begin{cases} \overline{E_c^{60}}[eV] = 0.01340\left(T_m^{60} - 1000\right) + 7.47 & \text{si} \quad 1000K < T_m^{60} < 1500K \\ \overline{E_c^{60}}[eV] = 0.01448\left(T_m^{60} - 1500\right) + 14.17 & \text{si} \quad 1500K < T_m^{60} < 4000K \end{cases} \qquad \textbf{III-6}$$

L'énergie canonique moyenne $\overline{E_c}$ et l'énergie interne microcanonique E sont reliées par l'équation $\overline{E_c} \approx E - k_b T_m(E)$ [27]. Les énergies internes mises en jeu dans la désexcitation de C_{60} (plus de 40 eV) et les températures mesurées (de l'ordre de 3500 K) permettent de

considérer la contribution $k_b T_m$ négligeable devant l'énergie interne E. Nous supposerons donc dans la suite que $\overline{E_c} = E$.

Pour les autres tailles de fragment (C_{58}, C_{56}, C_{54}, …), K. Hansen et al. [53] proposent de considérer la même courbe calorifique que celle de C_{60} mais rapportée au nombre de degrés de liberté accessibles (174 pour C_{60}). Il s'agit donc de multiplier l'équation III-6 par le coefficient $(3N-6)/174$. De ce fait, pour caractériser la température microcanonique des agrégats C_N, nous pouvons nous limiter à l'expression suivante (en eV) :

$$E\left(T_m^N\right) = C_V^N T_m^N - E_0^N \qquad \text{pour} \qquad 1500K < T_m^N < 4000K$$

$$\text{avec} \qquad \begin{cases} C_V^N = 0.01448 \times \left(\dfrac{3N-6}{174}\right) \\ E_0^N = 7.55 \times \left(\dfrac{3N-6}{174}\right) \end{cases} \qquad \textbf{III-7}$$

C_V^N est la capacité calorifique de l'agrégat C_N et E_0^N une correction à l'énergie dépendante de la taille du système.

En inversant cette expression et en l'injectant dans l'équation III-5, la température d'émission intervenant dans les taux d'émission d'un agrégat C_N peut être réécrite sous la forme :

$$T_e = \frac{E + E_0^{N'}}{C_V^{N'}} - \frac{E_x^N}{2C_V^{N'}} \qquad \textbf{III-8}$$

De même, nous pouvons d'ores et déjà réécrire la température T_d du système « fils » d'énergie $E - E_x^N$ (cf. équation II-20) :

$$T_d = T_m^{N'}\left(E - E_x^N\right) = \frac{E + E_0^{N'}}{C_V^{N'}} - \frac{E_x^N}{C_V^{N'}} \qquad \textbf{III-9}$$

Rappelons que $N' = N$ après une ionisation et $N' = N - 2$ après une dissociation.

Finalement, pour calculer les taux d'émission des différents fragments en fonction de leur énergie interne, il ne reste qu'à déterminer les énergies de liaisons E_x^N et les préfacteurs $\omega_x^N(E)$ associés au processus d'émission x considéré.

5. Energies et préfacteurs d'ionisation et de dissociation

Les potentiels d'ionisation des fullerènes sont aujourd'hui relativement bien connus ($E_i^{60} = 7.6\text{eV}$, $E_i^{58} = 7.1\text{eV}$, …) [8, 56]. De plus, une forme analytique simple des préfacteurs d'ionisation peut être calculée en fonction de la température du système « fils » via le modèle de la « balance détaillée » (cf. équation II-52). Il n'en est pas de même pour les énergies et préfacteurs de dissociation qui ont donné lieu à de nombreux travaux [54, 57, 58].

La difficulté majeure rencontrée dans l'évaluation des énergies de dissociation C_2 des fullerènes vient du fait qu'aucun processus de dissociation ne présente un seuil d'activation net. Par ailleurs, l'énergie de dissociation ne peut pas être mesurée directement car les produits finaux sont des systèmes neutres. Ce dernier problème peut être contourné en appliquant le principe de la conservation de l'énergie entre les différents chemins accessibles. En effet, les énergies de dissociation des agrégats neutres et des agrégats ioniques sont reliées par le cycle :

$$E_d^N + E_i^{N-2} = E_i^N + E_d^{N+} \qquad \textbf{III-10}$$

En effectuant des mesures sur les énergies de dissociation des ions, il est donc possible de déterminer simplement l'énergie de dissociation du système neutre.

Jusqu'en 1997, comme le montre la figure 39, la plupart des expériences donnaient une valeur inférieure à 7 eV pour l'énergie d'activation de la réaction $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$.

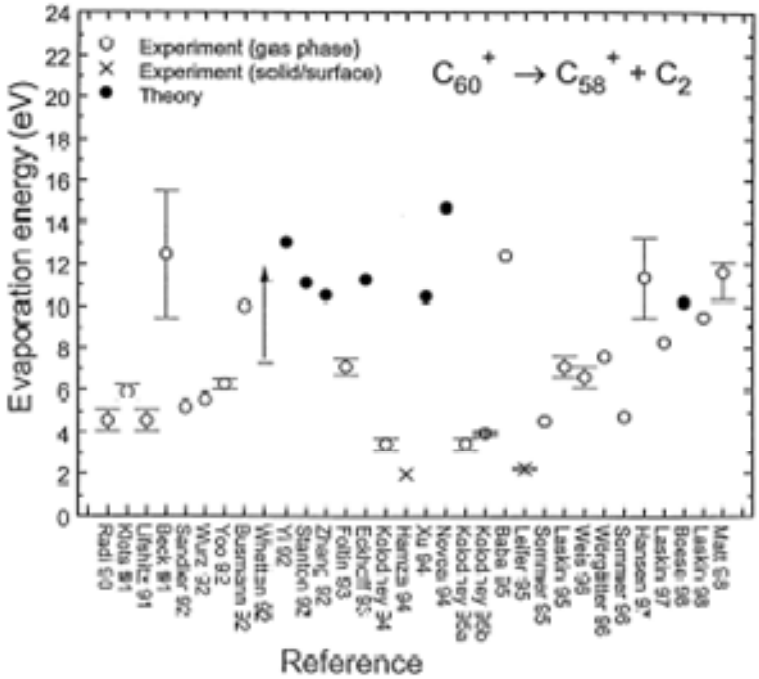


Figure 39 : Compilation des énergies de dissociation par émission d'un fragment C_2 de C_{60}^+. Figure extraite de la référence [58].

Des études théoriques récentes (utilisant des méthodes Hartree-Fock, DFT, …), puis expérimentales (par exemple l'analyse de Hansen/Echt décrite plus haut à propos de l'ionisation retardée) s'accordent actuellement sur des valeurs supérieures à 10 eV.

En complément des recherches sur C_{60}, les énergies de dissociation d'autres fullerènes ont été déterminées par plusieurs équipes (cf. figure 40). On constate des variations de plus de 1 eV suivant la méthode utilisée [8, 59-61].

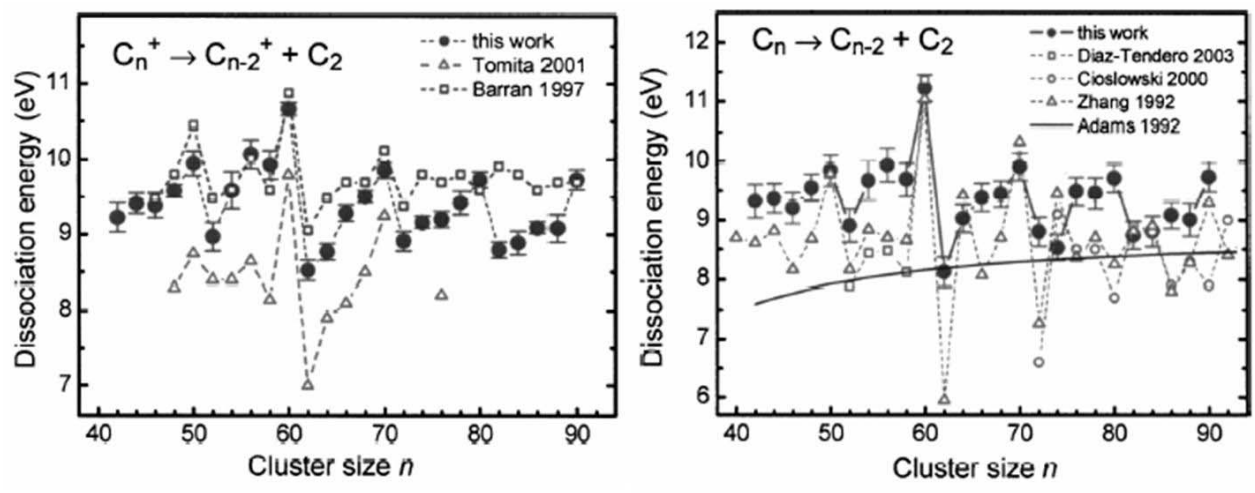


Figure 40 : Energies de dissociation des fullerènes obtenues par différentes équipes de recherche. A gauche, énergies de dissociation C_2 des cations. A droite, énergies de dissociation C_2 des agrégats neutres. Les points noirs sont des mesures effectuées par K. Gluch et al. et publiés dans la référence [57].

L'ensemble des résultats proposés dans les figures 39 et 40 témoigne de la grande difficulté que l'on a, aujourd'hui encore, à mesurer les énergies de dissociation des fullerènes.

Pourtant, c'est l'évaluation des préfacteurs de dissociation qui constitue la principale difficulté de la détermination des taux d'émission. Notons que dans la loi d'Arrhenius, les deux paramètres E_d^N et ω_d^N sont intrinsèquement liés. La modification de l'un engendre une importante modification de l'autre. Il est donc important de toujours considérer un couple de valeurs $\{E_d^N, \omega_d^N\}$ pour rester cohérent avec le modèle. En général, le préfacteur est considéré comme indépendant de l'énergie interne.

En 1995, après une étude de la fragmentation et de l'ionisation de C_{60} induits par impact d'électrons, E. Kolodney et al. [62] proposent les valeurs $E_d^{60} = 4.4\text{eV}$ et $\omega_d^{60} = 2.5 \times 10^{13}\,\text{s}^{-1}$. Il est admis qu'une telle énergie de dissociation pour C_{60} est beaucoup trop basse.

En 2000, C. Lifshitz [54] exprime ω_d^{60} à partir des fonctions de partition et des moments d'inertie des systèmes mis en jeu dans la réaction $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$ et évalue $\omega_d^{60} = 8 \times 10^{20}\,\text{s}^{-1}$ avec $E_d^{60} = 10\text{eV}$. Pour les fragments inférieurs (N<60), elle estime $E_d^N \approx 9\text{eV}$ et $\omega_d^N = 2.1 \times 10^{19}\,\text{s}^{-1}$. Les paramètres proposés par C. Lifshitz sont en bon accord avec les expériences récentes menées dans ce domaine et sont par conséquent souvent utilisés.

Enfin, S. Tomita et ses collaborateurs ont effectué de nouvelles mesures des énergies de dissociation des fullerènes [63]. Ils ont enregistré l'ionisation retardée des molécules C_{60} après excitation laser en détectant en coïncidence l'ion et l'électron émis. Cette méthode permet de distinguer l'ionisation de C_{60} de celle de la molécule C_{58} créée par le processus dominant : l'émission de fragments C_2. De la dépendance en temps du taux de formation de C_{60}^+ et du rapport des taux de formation des deux ions, ils peuvent déterminer l'énergie de dissociation et le préfacteur de dissociation de C_{60} neutre entrant dans la loi d'Arrhenius. Un tableau récapitulatif des différents paramètres établis en 2005 par cette équipe est présenté ci-dessous.

Tailles (C_N)	E_d^N **(eV)**	ω_d^N **(s^{-1})**	E_d^{N+} **(eV)**	ω_d^{N+} **(s^{-1})**	E_i^N **(eV)**	ω_i^N **(s^{-1})** *
60	10.6	2.3×10^{21}	10.1	1.2×10^{21}	7.6	1.0×10^{15}
58	8.4	2.0×10^{19}	8.4	2.0×10^{19}	7.1	5.0×10^{14}
56	8.6	2.0×10^{19}	8.6	2.0×10^{19}	7.1	5.0×10^{14}
54	8.4	2.0×10^{19}	8.4	2.0×10^{19}	7.1	5.0×10^{14}
52	8.4	2.0×10^{19}	8.4	2.0×10^{19}	7.1	5.0×10^{14}
50	8.8	2.0×10^{19}	8.8	2.0×10^{19}	7.1	5.0×10^{14}
<50	8.3	2.0×10^{19}	8.3	2.0×10^{19}	7.1	5.0×10^{14}

Figure 41 : Tableau récapitulatif des paramètres (énergies de liaison et préfacteurs) utilisés dans ce manuscrit. Ces valeurs sont déterminées par S. Tomita et al. et adaptées de la référence [64]. * voir équation III-11.

Dans le tableau de la figure 41, les valeurs attribuées au préfacteur d'ionisation ω_i^N sont normalisées à la température du « fils » T_d égale à 4000 K. En d'autres termes, si un ensemble d'agrégats C_N est à une température différente de 4000 K, il faut prendre :

$$\omega_i^N(T_d) \approx \omega_i^N \times \left(\frac{T_d}{4000}\right) \qquad \textbf{III-11}$$

Dans notre étude des processus de désexcitation de C_{60}, nous ne calculerons par la forme analytique du préfacteur d'ionisation des différents fragments produits. Pour des raisons

d'homogénéités, nous préférerons utiliser l'ensemble des valeurs exposées dans la figure 41. Sur la figure 42, nous montrons l'évolution de quelques taux d'émission déterminés par les équations III-2, III-3, III-4 en utilisant les paramètres mesurés par S. Tomita et al.

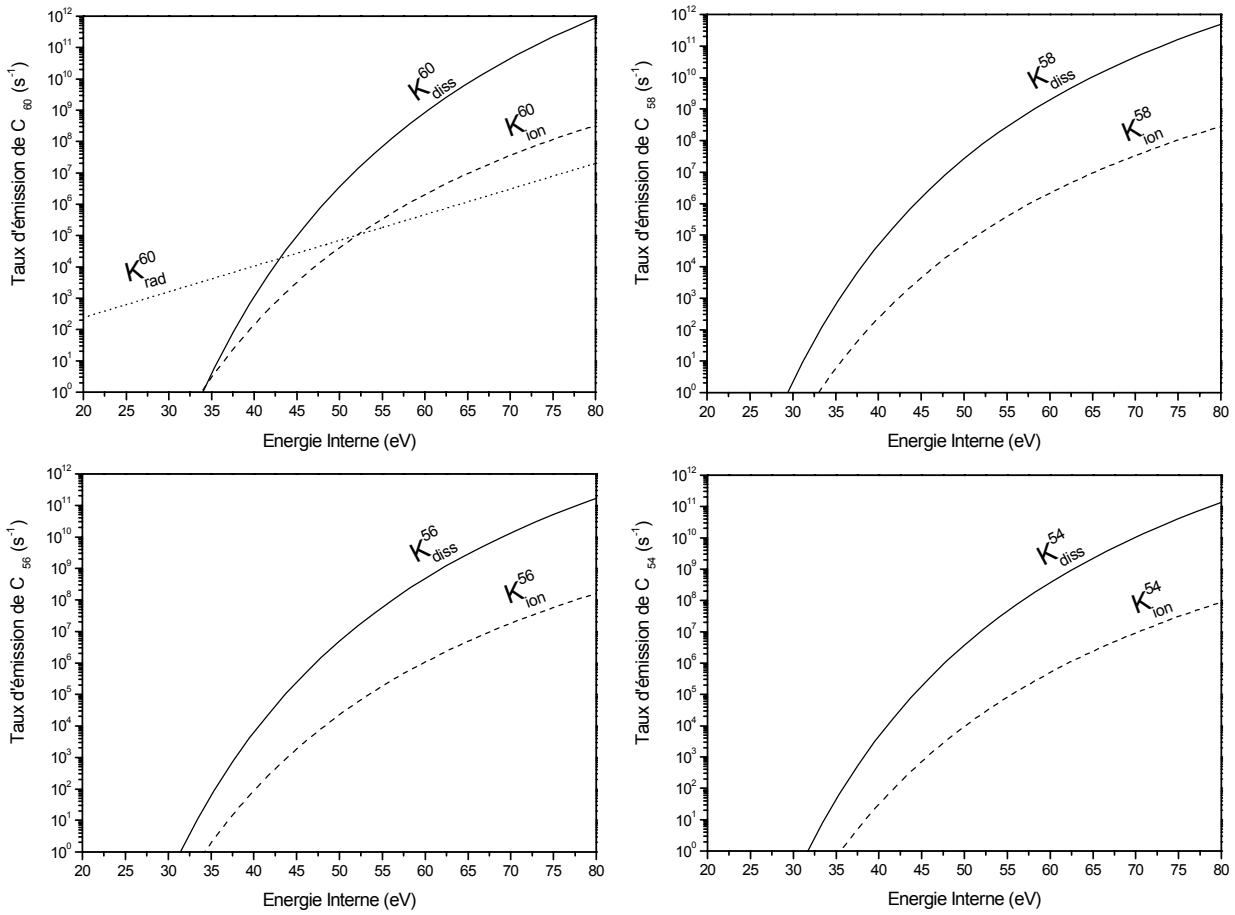


Figure 42 : Taux d'émission des fullerènes C_{60}, C_{58}, C_{56} et C_{54} en fonction de l'énergie interne (cf. équation III-2, III-3, III-4). En trait continu, taux de dissociation. En tiret, taux d'ionisation. En pointillés, taux radiatif de C_{60} calculé à partir de l'expression donnée par C. Lifshitz, $\log_{10}K_{rad}(E)=0.082E+0.744$.

Quel que soit le processus de déclin ou la taille du fragment, nous pouvons remarquer que les taux d'émission évoluent très rapidement avec l'énergie. La durée de vie d'un fullerène C_{60} ayant une énergie interne de 45 eV est de l'ordre de 100 µs. Avec 5 eV de plus, sa durée de vie est divisée par dix (environ 10 µs). Nous constatons également que le taux de dissociation est nettement supérieur au taux d'ionisation retardée. Cela confirme la prédominance de l'émission de C_2 sur l'émission d'électron dans le régime nanoseconde.

Dans cette première partie, nous avons fait une présentation des études théoriques et expérimentales traitant des phénomènes de relaxation de C_{60} après une excitation multiphotonique. Nous avons pu constater que certains points sont encore à discuter (notamment au sujet des énergies et préfacteurs de dissociation). Nous proposons dans la suite, une étude de la compétition entre la dissociation C_2 et l'ionisation retardée des fullerènes au moyen de trois techniques expérimentales : la spectrométrie de masse par temps de vol, l'imagerie de photoélectrons résolue en temps et l'imagerie de photoions.

Chacune des techniques utilisées permet une approche différente des processus qui nous intéressent. La synthèse de l'analyse des résultats au moyen du modèle de la « balance détaillée » permet de mieux déterminer les limites de validité de ce modèle et d'accéder à une compréhension plus globale du comportement des systèmes de taille finie.

B. Etude d'un spectre de temps de vol de C_{60} au moyen de simulations Monte Carlo

Afin de comprendre en détail le déroulement des fragmentations et ionisations successives qui caractérisent la désexcitation d'un agrégat, nous avons développé un programme reconstituant le spectre de temps de vol de C_{60}. La résolution des équations différentielles d'évolution dans ce type de système où plusieurs étapes s'enchevêtrent conduit à des solutions rapidement lourdes. De ce fait, l'algorithme de Monte Carlo est idéal dans notre étude puisque, relativement simple à implémenter, il permet de résoudre de manière numérique les équations d'évolution et, de part son caractère statistique, il peut reproduire les imperfections liées au dispositif expérimental comme, par exemple, les contraintes géométriques.

1. Base de l'algorithme

Lorsqu'on simule les propriétés d'un système par des calculs Monte Carlo, le paramètre de temps n'est pas bien défini. C'est à dire qu'on ne peut étudier que les propriétés statiques du système. Cela ne signifie pas que les problèmes dépendant du temps ne peuvent pas être résolus, mais seulement qu'une carte détaillée de la dynamique du système n'est pas accessible. Le calcul des abondances dans un ensemble d'agrégats chaud est un calcul dépendant du temps et peut parfaitement être résolue par des simulations Monte Carlo. Dans ce type de problème, on caractérise le système par un taux de décroissance, puis on calcule un temps d'émission stochastique suivant une distribution exponentielle. En ce sens, les simulations Monte Carlo sont très générales et permettent de calculer efficacement différents types d'observables.

a) Calcul des probabilités

Chaque dissociation ou ionisation d'un fullerène neutre constitué de N atomes commence par le tirage d'un nombre aléatoire X compris entre 0 et 1. Cette probabilité est convertie en un temps t_X par la loi :

$$t_X = \frac{-\ln(X)}{K_{total}^N(E)} \qquad \text{avec} \qquad 0 < X < 1 \qquad \textbf{III-12}$$

Où K_{total}^N est la somme des taux de dissociation K_d^N et d'ionisation K_i^N de l'agrégat C_N d'énergie interne E.

Après un grand nombre de tirages aléatoires, la loi ci-dessus permet de reconstituer la distribution caractérisant le déclin dans le temps des agrégats (cf. chapitre II-C-3) :

$$P^N(E,t) = \exp\left(-K_{total}^N(E)t\right) \qquad \textbf{III-13}$$

Une fois le temps de décroissance fixé, nous effectuons un second tirage aléatoire de la probabilité qu'a un agrégat d'énergie E de s'ioniser, $P_i^N(E)$, ou de se dissocier, $P_d^N(E)$. N'ayant que ces deux possibilités, les lois de probabilité s'écrivent :

$$\begin{cases} P_d^N(E) = \dfrac{K_d^N(E)}{K_{total}^N(E)} \\ P_i^N(E) = \dfrac{K_i^N(E)}{K_{total}^N(E)} \end{cases} \qquad \textbf{III-14}$$

Si l'agrégat C_{60} émet un fragment C_2, nous réitérons l'opération autant que nécessaire en modifiant à chaque étape :

- Les taux de déclin $K_d^N(E)$ et $K_i^N(E)$ pour prendre ceux du fragment inférieur $K_d^{N-2}(E)$ et $K_i^{N-2}(E)$.
- L'énergie du système : $E = E - E_d^{N-2}$.
- Le temps écoulé : $t = t + t_X$.

Le calcul s'effectue jusqu'à l'apparition d'un cation. Comme l'ion produit ne subit pas de double ionisation, la suite de la procédure consiste à faire le tirage d'une variable aléatoire Y convertie en temps t_Y pour caractériser l'instant d'émission du fragment C_2. La loi utilisée dans ce calcul est similaire à celle de l'équation III-12, mais on ne considère que le taux de dissociation $K_d^{N+}(E)$ d'un agrégat chargé C_N^+ :

$$t_Y = \frac{-\ln(Y)}{K_d^{N+}(E)} \qquad \text{avec} \qquad 0 < Y < 1 \qquad \textbf{III-15}$$

Si on laisse un temps « infini » aux agrégats neutres ou chargés pour décroître, ils émettent des fragments C_2 jusqu'à ce que leur énergie interne passe au dessous du seuil de dissociation. Expérimentalement, le temps n'est pas infini dans un spectromètre à temps de vol puisque qu'il

dépend de la géométrie du dispositif, des tensions d'extraction et d'accélération imposées aux électrodes et de la vitesse initiale du jet.

Pour des agrégats neutres produits avec la source à désorption laser, nous avons vu (cf. chapitre I-B) que la durée de passage dans la zone d'interaction est de l'ordre de 10 µs. Par conséquent, tous les agrégats qui s'ionisent au-delà de ce délai sont perdus. Pour caractériser notre dispositif, nous fixons donc une limite de 10 µs à la somme des délais d'émission aléatoires de chaque dissociation jusqu'à l'ionisation.

Pour les cations soumis à l'influence des hautes tensions, le temps limite pour émettre un fragment C_2 est fixé par leur entrée dans la zone de vol libre du spectromètre. En effet, si un ion se dissocie dans la zone de vol libre, sa vitesse ne change pratiquement pas donc son temps de vol est presque identique à celui d'un ion qui ne s'est pas dissocié. Dans ce cas, le fragment « père » et le fragment « fils » sont indiscernables et nous ne considérons pas la dissociation. Pour introduire cet effet dans les simulations, nous devons calculer explicitement le temps de vol des ions.

b) Temps de vol et détection

Une fois l'ionisation produite, nous tirons aléatoirement l'instant de la dissociation (t_Y) et nous calculons la position du cation C_N^+ où a lieu cette dissociation via l'équation horaire du mouvement d'une particule chargée dans un champ électrostatique :

$$X(t) = \frac{q\Delta V_i}{2m_N d_i} t^2 + V_0 t + X_0 \qquad \textbf{III-16}$$

V_0 et X_0 sont respectivement la vitesse initiale et la position initiale du fragment avant émission. ΔV_i est la différence de potentiel dans la zone i et d_i la longueur de la zone i. Enfin, q et m_N sont la charge et la masse de l'agrégat.

Nous renouvelons l'opération à chaque dissociation, en sommant la distance parcourue jusqu'à atteindre la zone de vol libre. Bien entendu, nous prenons en compte les variations du champ électrostatique induites par la transition entre les différentes zones du spectromètre et la

variation de la masse induite par la perte d'un C_2. Ces deux paramètres vont modifier la vitesse des agrégats et donc leur temps de vol.

L'état des cations étant « en apparence figée » lorsqu'ils entrent dans la zone de vol libre, les agrégats détectés n'ont pas forcément atteint le dernier stade de leur relaxation. Cette dernière remarque fait apparaître l'intérêt important apporté par les simulations Monte Carlo. Elles vont permettre de calculer l'énergie interne finale des ions que nous détectons expérimentalement et ainsi de mieux comprendre l'évolution du système observé.

c) Caractérisation de l'excitation laser

Jusqu'ici, la procédure est décrite pour un ensemble d'agrégats ayant une énergie interne E fixée. Pour représenter correctement l'expérience, il est indispensable d'introduire une distribution d'énergie initiale caractérisant l'absorption multiphotonique. Dans notre dispositif expérimental, le jet moléculaire et le faisceau laser se croisent perpendiculairement (cf. chapitre I-A). Avec cette configuration, nous avons vu (cf. chapitre II-D) que le processus d'excitation n'est pas correctement décrit par une simple distribution de Poisson. En fait, dans l'approximation d'un jet étroit et d'un laser gaussien, la distribution d'énergie interne est l'association d'une loi de puissance (pour les basses énergies) et d'une loi de Poisson (pour les hautes énergies). La transition entre les deux lois s'effectue pour une énergie de coupure, notée E_c, égale à l'énergie moyenne de la distribution de Poisson (cf. équation II-75).

Rappelons que la distribution en nombre de photons absorbés est convoluée par la distribution en énergie issue de l'excitation des agrégats au niveau de la source. Par conséquent, la distribution d'énergie initiale après excitation laser doit conserver un caractère continu. Si le pas en énergie est suffisamment petit, alors nous pouvons utiliser la distribution suivante :

$$g(E) = \begin{cases} E^{-p} & \text{si} \quad 0 < E < E_c \\ \dfrac{\dfrac{E_c^{\,E}}{E!}\exp(-E_c)}{\dfrac{E_c^{\,E_c}}{E_c!}\exp(-E_c)} \times E^{-p} & \text{si} \quad E_c \le E < +\infty \end{cases} \qquad \textbf{III-17}$$

L'exposant p est compris entre 1 (pour un faisceau laser peu divergent) et 2.5 (pour un faisceau laser très divergent).

Des simulations Monte Carlo similaires aux nôtres ont été menées par S. Tomita et al. pour déterminer la valeur de p [63]. Il résulte de leur calcul que le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour p = 2.5. Cette valeur s'accorde parfaitement avec le modèle décrit par K. Mehlig et al. pour un faisceau laser fortement divergent [35]. Le profil de cette distribution en énergie est présenté sur la figure 43.

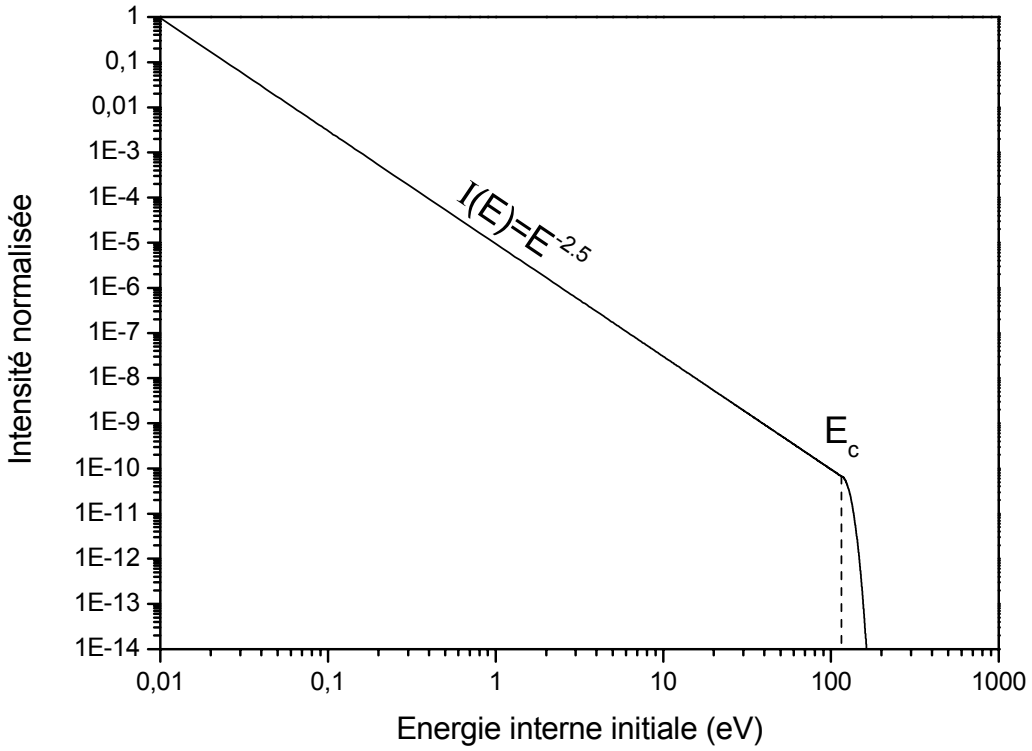


Figure 43 : Distribution en énergie interne initiale utilisée dans nos simulations Monte Carlo (cf. équation III-17 avec p = 2.5). Elle caractérise l'énergie déposée dans un jet moléculaire par un laser focalisé perpendiculairement à la direction du jet. L'énergie de coupure E_c correspond au passage entre de la loi de puissance et à la loi de Poisson.

La distribution d'énergie chute brutalement après l'énergie de coupure. Dans une première approche, nous allons approximer l'énergie de coupure à l'énergie maximale déposée dans C_{60} lors de l'excitation. Sur la figure 44, nous comparons un spectre de temps de vol acquis expérimentalement ($\lambda = 355\,\text{nm}$ et $F = 500\text{mJ/cm}^2$) avec quatre spectres de temps de vol simulés au moyen de notre programme Monte Carlo pour différentes valeur de E_c.

Les paramètres utilisés dans l'algorithme (énergies de liaison, préfacteurs d'Arrhenius, calcul des temps de vol,…) sont ceux décris dans les paragraphes précédents.

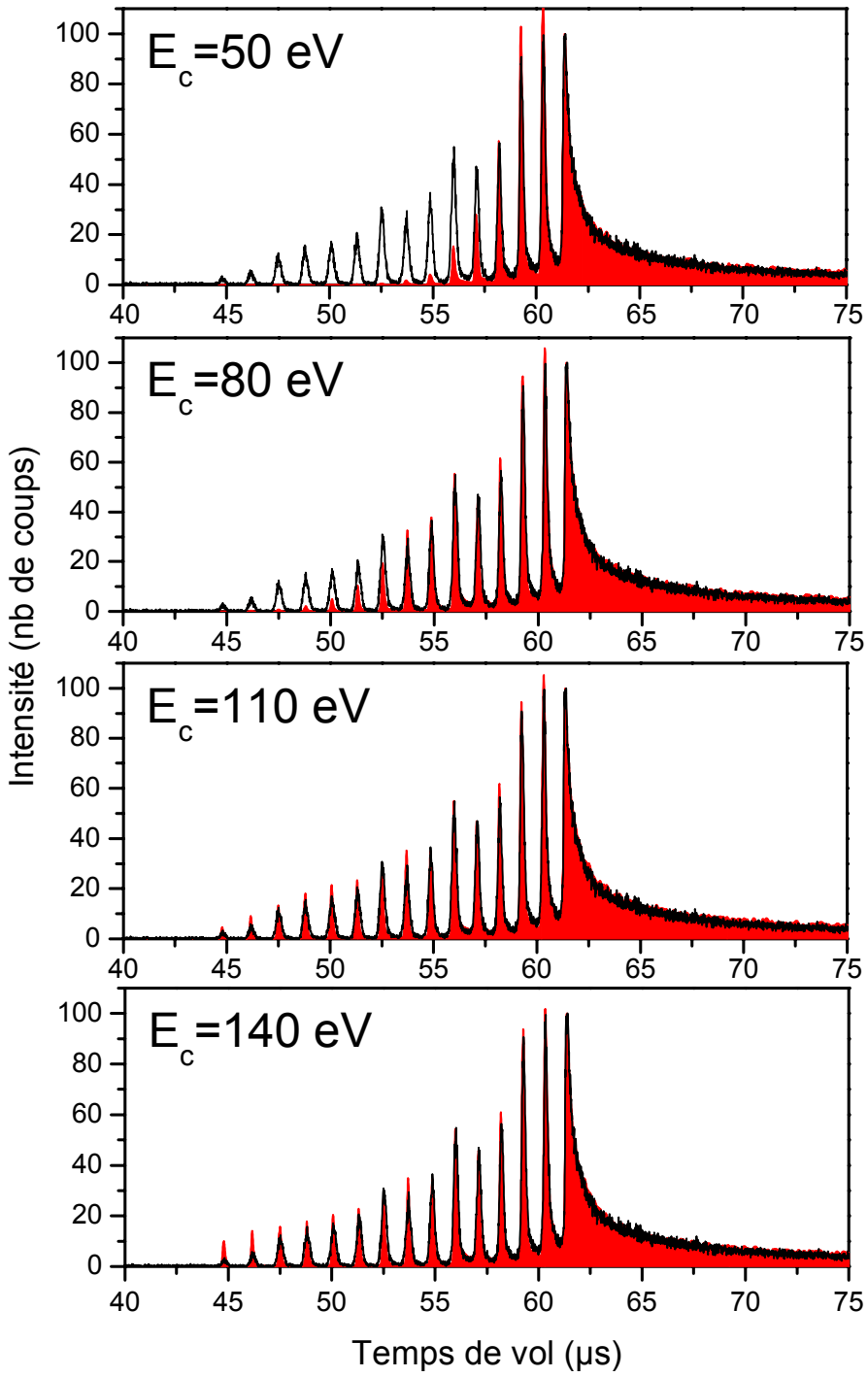


Figure 44 : Comparaison entre un spectre de temps de vol expérimental de C_{60} (gris clair) et des spectres de temps de vol calculés avec un algorithme Monte Carlo (noir). L'énergie de coupure E_c est différente dans chaque simulation. Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour E_c = 110 eV.

Les simulations présentées ci-dessus montrent clairement que le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour E_c = 110 eV. Si on dépose initialement moins d'énergie dans C_{60} (E_c = 50 eV ou 80 eV), la taille minimale des fragments pouvant être produits par émission de molécules C_2 n'atteint pas celle obtenue expérimentalement (C_{32}^+). A l'inverse, si on dépose initialement plus d'énergie (E_c = 140 eV), le nombre de fragments C_{32}^+ et C_{34}^+ produits est supérieur aux quantités produites expérimentalement. La détermination de l'énergie de coupure à partir des simulations Monte Carlo constitue un bon moyen d'évaluer le nombre maximal de photons absorbés par C_{60} lors de nos expériences (jusqu'à 32 photons absorbés dans le cas présent). A ce stade, nous avons donc une connaissance complète de la distribution d'énergie initiale.

L'amplitude des pics du spectre de masse est correctement reproduite par les simulations. Nous pouvons également remarquer que le profil des déclins associé à chaque taille d'agrégat est aussi en très bon accord avec le spectre expérimental. Ces deux remarques confortent la validité des différents paramètres sélectionnés pour notre étude de la désexcitation de C_{60}, mais également notre interprétation du phénomène de dissociation. En effet, plus l'énergie interne augmente, plus le nombre de fragments C_2 émis est important, et l'approximation consistant à négliger l'émission de fragments pairs plus gros semble satisfaisante.

De la reconstruction du spectre de temps de vol de C_{60}^+ et de ces fragments ioniques, nous pouvons extraire plusieurs informations sur les mécanismes de désexcitation. En effet, nous sommes capables, par exemple, de calculer les énergies internes des fragments à chaque étape du déclin. Nous pouvons également déterminer les rapports de branchements des différentes voies de décroissance ou encore, les temps de formation des agrégats neutres ou ioniques. Dans la suite, nous allons détailler quelques points importants permettant de mieux comprendre le comportement des processus en compétitions.

2. Principaux résultats

a) Distributions d'énergie finales des cations C_N^+

Dans un premier temps, nous avons calculé l'énergie interne des espèces ioniques au moment de la « détection ». Une fois l'énergie interne connue, il est possible de déterminer simplement la température des cations via la courbe calorifique donnée par l'équation III-7. Au premier ordre, la température microcanonique T_N d'un agrégat C_N^+ (ou C_N) d'énergie E fixée, est :

$$T_N(E) = \frac{E - E_0^N}{C_v^N}$$

$$\text{Où} \quad \begin{cases} C_V^N = 0.01448 \times \left(\dfrac{3N-6}{174}\right) \\ E_0^N = 7.55 \times \left(\dfrac{3N-6}{174}\right) \end{cases} \qquad \textbf{III-18}$$

Les distributions en énergie obtenues à l'aide des simulations Monte Carlo sont présentées sur la figure ci-dessous (cf. figure 45). Les énergies de liaison des fullerènes sont de l'ordre de 10 eV, or l'énergie des agrégats au moment de la détection est, d'après le calcul, supérieure à 20 eV. Ils ont donc suffisamment d'énergie pour émettre une particule. En fait, ce sont les délais imposés par les taux de décroissance qui, devenant supérieurs aux temps limites d'observation fixés par la géométrie du dispositif expérimental, arrêtent les processus de désexcitation. L'énergie calculée correspond bien à l'énergie restante dans les agrégats lorsqu'ils sont détectés et non à la fin du processus de relaxation qui correspond à un état stable du système.

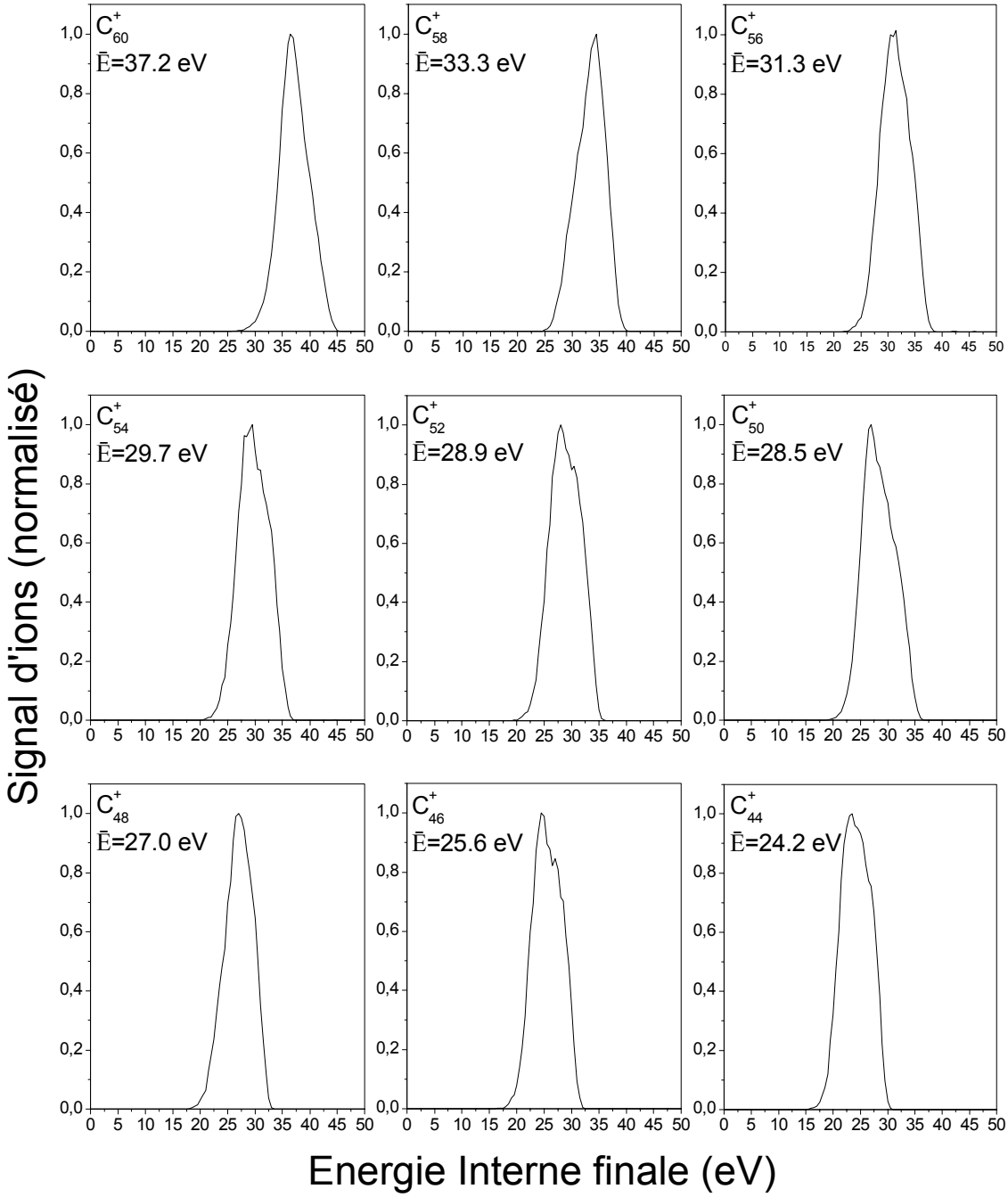


Figure 45 : Distributions en énergie interne calculées via les simulations Monte Carlo pour quelques tailles de cations atteignant le détecteur. On en déduit une énergie interne moyenne caractérisant l'état « final » des agrégats.

A partir des distributions en énergie interne, nous déduisons une énergie moyenne donc une température moyenne caractérisant l'état de nos systèmes au moment de la détection. Connaissant les énergies de liaison des différents agrégats, nous pouvons calculer les

températures moyennes de tous les fragments « parents » intermédiaires. Par ce procédé, nous avons accès au détail énergétique de toutes les étapes du processus de déclin conduisant à la formation d'un cation.

Nous expliquerons précisément, dans la dernière partie de ce chapitre, l'importance de ce résultat dans l'analyse des spectres de photoions enregistrés via la spectrométrie par imagerie résolue en temps. En effet, le modèle de la « balance détaillée » permet, à partir des températures moyennes calculées pour chaque agrégat, de déterminer l'énergie cinétique libérée à chaque étape, jusqu'à la détection. Nous verrons que l'énergie cinétique totale ainsi calculée est en bon accord avec les mesures obtenues expérimentalement (cf. chapitre III-D).

b) Influence de la géométrie expérimentale sur les distributions d'énergie interne

L'énergie minimale nécessaire pour former un agrégat C_N^+ à partir de C_{60} est constante et indépendante du chemin suivi. Cette énergie est cependant nettement inférieure à l'énergie nécessaire pour observer effectivement la formation du fragment C_N^+ dans notre dispositif, ce qui explique l'énergie résiduelle importante. La géométrie expérimentale détermine à quel niveau le processus de désexcitation s'arrête. On peut examiner ce phénomène sous un autre angle. À partir des distributions d'énergie internes finales précédentes, nous pouvons remonter aux distributions d'énergie interne initiales permettant la formation d'une taille de cation donnée. Les distributions obtenues sont présentées, normalisées à un, sur la figure 46.

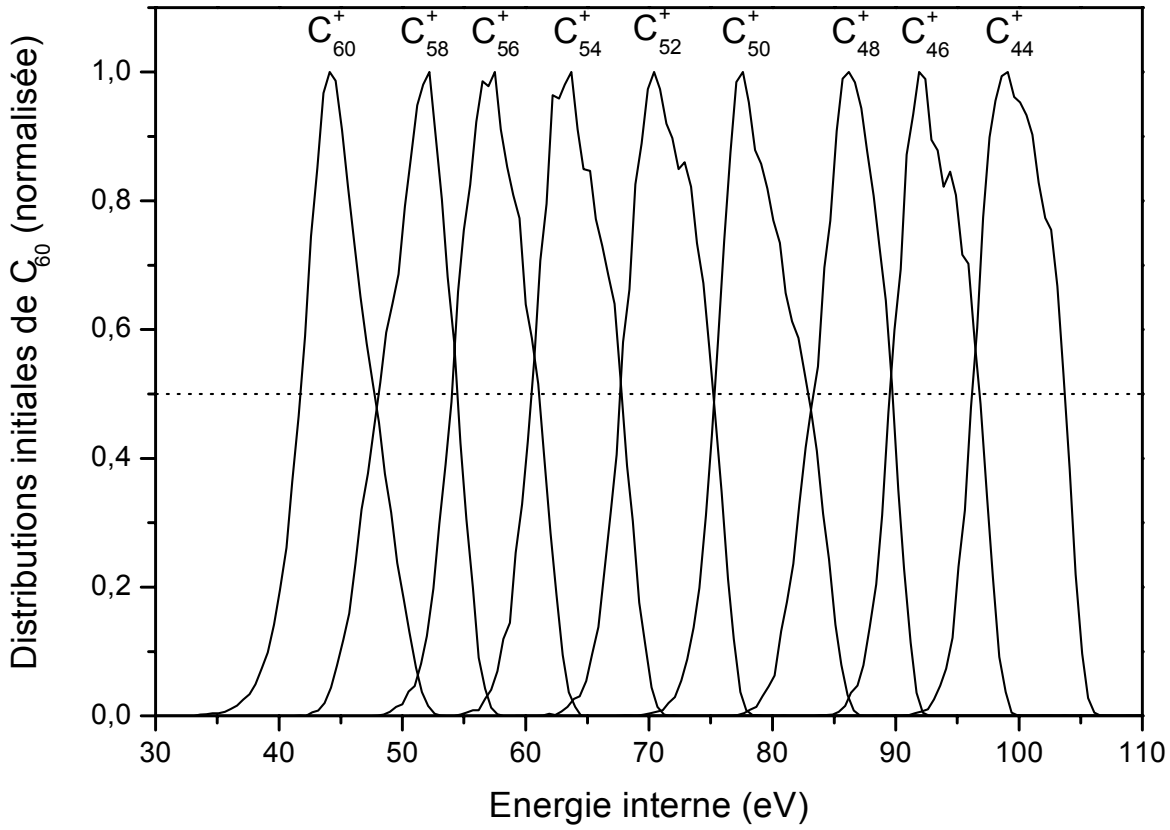


Figure 46 : Distributions en énergie interne initiales de C_{60} conduisant à la formation des cations C_N^+ (indiqués au dessus des courbes). Ces distributions sont déduites des distributions en énergie finales de la figure 45 en ajoutant les énergies de liaison intervenant dans la formation des cations.

Nous constatons que la production d'une taille de cation nécessite une énergie initiale relativement bien délimitée dans nos conditions expérimentales. Par exemple, pour produire majoritairement des fragments C^+_{52}, il faut que l'énergie interne de C_{60} soit environ de 70 eV. La production de fragments plus petits C^+_{50} requiert approximativement 10 eV supplémentaires, soit 80 eV initialement. En fait, la quantité d'énergie ajoutée est de l'ordre de grandeur de l'énergie de dissociation des agrégats. Plus l'énergie interne initiale est élevée, plus le nombre de fragments C_2 pouvant être émis est important donc plus les agrégats issus de C_{60} peuvent atteindre des tailles petites. Quand l'énergie devient trop faible, les taux d'émission associés à la taille du fragment formé induisent des délais d'émission très longs devant les délais d'observation limités par la géométrie du dispositif (~ 1 µs pour les ions et ~ 10 µs pour les neutres).

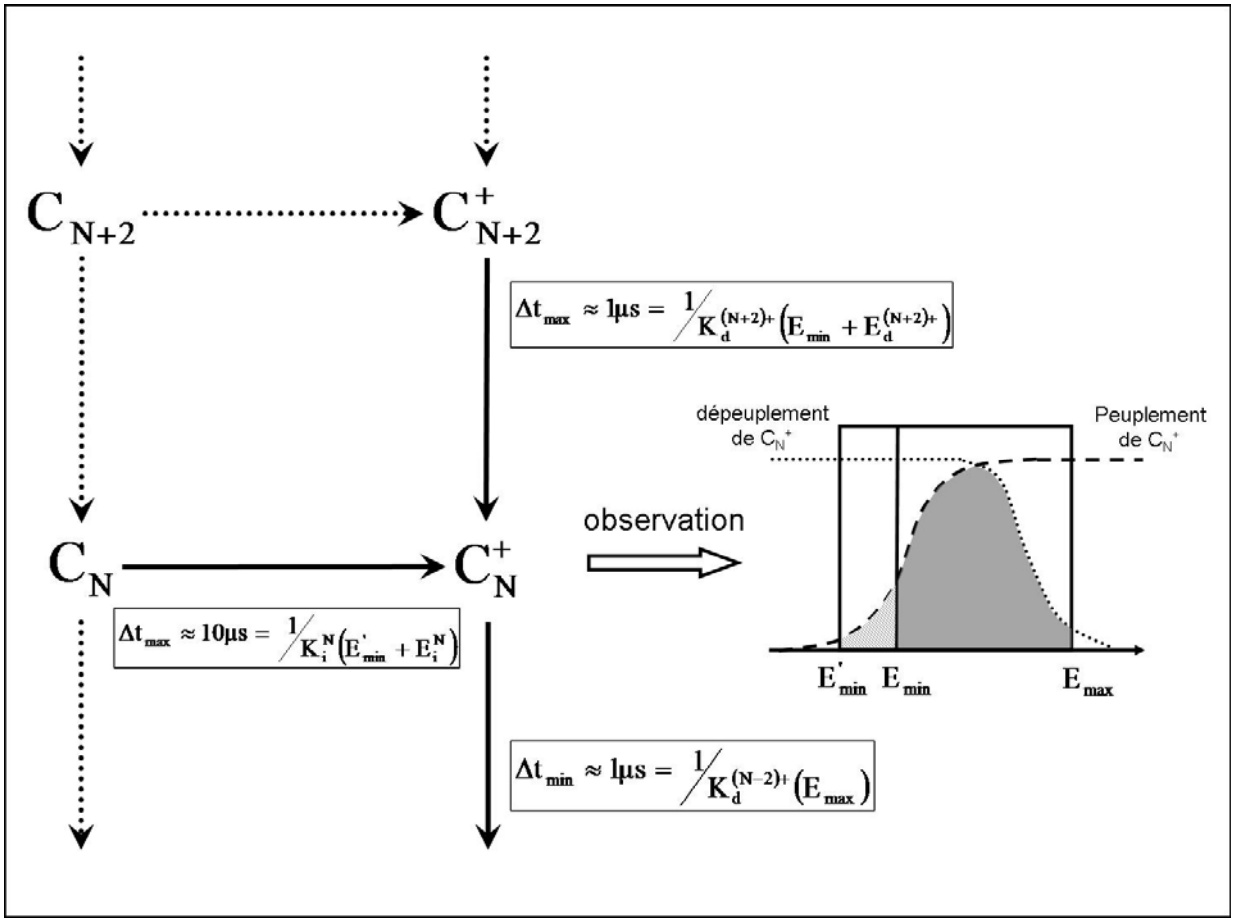


Figure 47 : Schéma décrivant l'influence de la géométrie expérimentale sur la détection des ions. Les limites de temps d'observation Δt_{max} et Δt_{min} imposent des limites minimales E_{min} et maximales E_{max} à la distribution en énergie finale du fragment étudié C_N^+. La partie grisée de la distribution correspond aux agrégats détectés.

Les limites de temps d'observation imposées par le dispositif expérimental conduisent à des limites en énergie. Lors de la formation de C_N^+ issus de C_N, tous les agrégats « parents » qui ont une énergie inférieure à E'_{min}, définie par $K_i^N(E'_{min}) = 1/10\mu s$, se ionisent plus de 10 µs après l'excitation laser et sont donc déjà sortis de la zone d'interaction. De même, lors de la formation de C_N^+ issus de C_{N+2}^+, tous les agrégats « parents » qui ont une énergie inférieure à E_{min}, définie par $K_d^{(N+2)+}(E_{min}) = 1/1\mu s$, se dissocient plus de 1 µs après l'ionisation et ont donc déjà pénétré la zone de vol libre du spectromètre ou les dissociations ne sont plus considérées. Il y a donc deux limites inférieures à la distribution d'énergie du fragment C_N^+. La plus basse, celle qui limite les distributions visibles sur la figure 46 correspond à l'ionisation du fragment

C_N. Enfin, tous les ions C_N^+ formés qui ont une énergie supérieure à E_{max}, définie par $K_d^{N+}(E_{max}) = 1/1\mu s$, se dissocient en moins de 1µs et sont encore dans la zone d'accélération du spectromètre. Par conséquent, ils sont détectés avec une taille inférieure.

Finalement, le profil des distributions en énergie des agrégats à chaque étape du déclin est entièrement défini par la combinaison des différents taux d'émission mis en jeu, mais il dépend également des propriétés du dispositif qui va imposer à chaque distribution une limite basse énergie et une limite haute énergie.

c) Etude des voies terminales $C_N \rightarrow C_N^+ + e^-$ et $C_N^+ \rightarrow C_{N-2}^+ + C_2$

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à une vision globale des rapports de branchement des différentes voies de déclin. Nous ne regardons pas à chaque étape le détail des agrégats qui s'ionisent par rapport à ceux qui se dissocient. Nous regardons uniquement le dernier évènement. Nous souhaitons connaître la quantité de molécules qui émettent des fragments C_2 puis terminent par l'émission d'un électron pour la comparer à la quantité de molécules qui émettent un électron avant d'émettre un ou plusieurs fragments C_2. L'intérêt de distinguer entre ces deux types de chaîne de désexcitation est multiple. Outre l'importance relative des différent processus, il permet de mettre en évidence deux classes de phénomènes dont les échelles de temps « expérimentales » sont distinctes. En effet, lorsque le dernier processus est une ionisation, la « fenêtre » d'observation est relativement longue (~ 10 µs) alors que lorsque la dernière étape est une dissociation, la fenêtre d'observation est sensiblement plus courte (~ 1 µs). Pour cela, nous avons réalisé une simulation de temps de vol de C_{60} séparant les deux voies intéressantes. Le résultat est présenté sur la figure 48. Le graphe 48a ne laisse apparaître que les ions issus des chaîne de désexcitation se terminant par une ionisation ($C_N \rightarrow C_N^+ + e^-$) et le second (graphe 48b) montre les ions issus de la chaîne de désexcitation se terminant par une dissociation ($C_N^+ \rightarrow C_{N-2}^+ + C_2$). Comme on pouvait s'y attendre, les signaux d'ions issus d'une désexcitation se terminant par une ionisation sont plus nettement retardés que si le dernier processus est une dissociation. Cela souligne l'échelle de temps différente de nos observations.

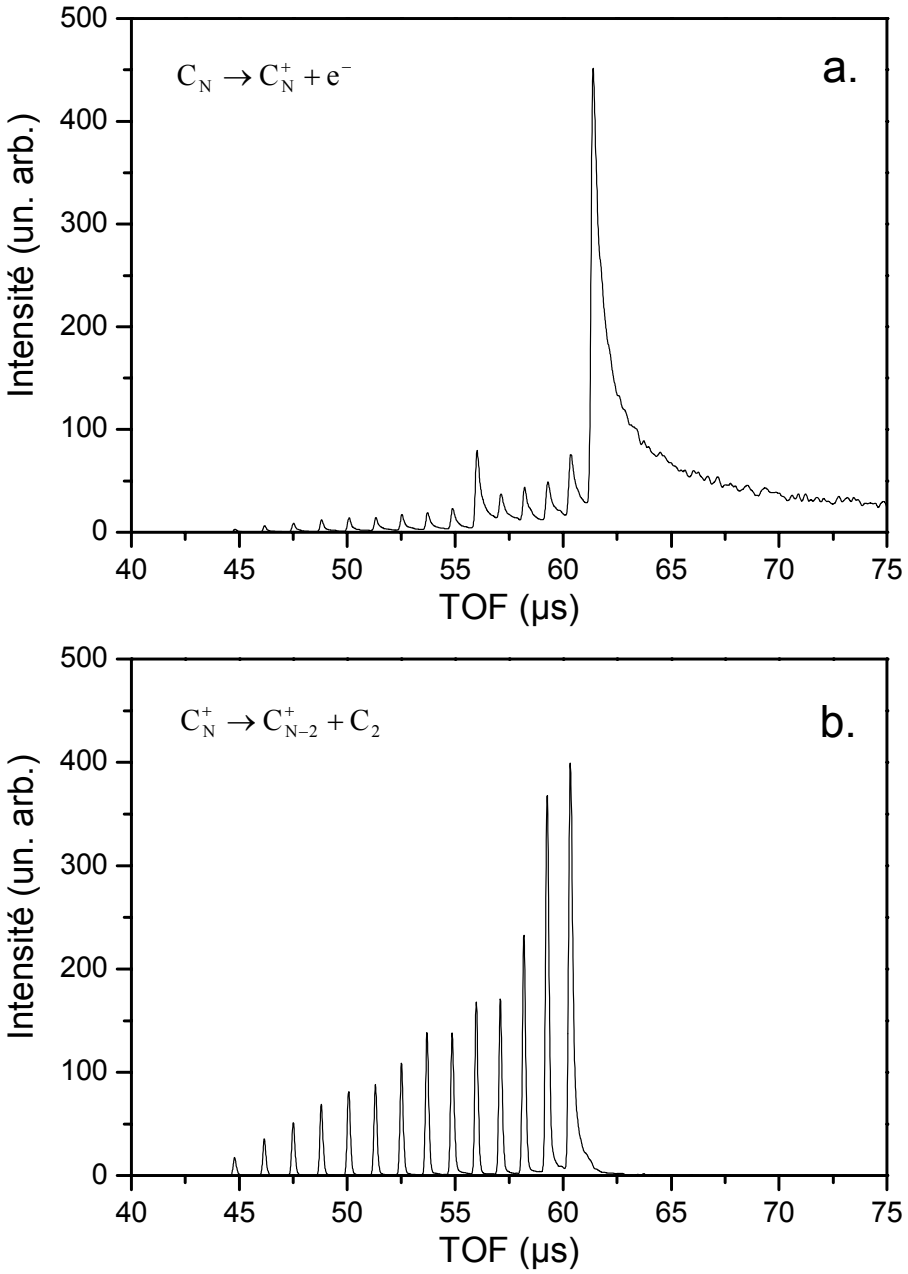


Figure 48 : Spectres de temps de vol de C_{60} simulés par un calcul Monte Carlo. Graphe a, seul les cations dont la dernière étape est une ionisation sont conservés. Graphe b, seul les cations dont la dernière étape est une dissociation sont conservés.

Les taux d'émission présentés précédemment pour quelques tailles de fullerènes neutres (cf. figure 42) montrent clairement une domination du processus de dissociation sur l'ionisation retardée. Par conséquent, nous pensions voir essentiellement une succession de dissociation se terminant par une ionisation lorsque l'énergie a suffisamment diminuée. Or, les simulations

Monte Carlo montrent que les deux voies semblent influentes et qu'il ne serait pas rigoureux d'en négliger une au profit de l'autre. L'évaluation de l'intégrale des spectres de temps de vol permet de quantifier le nombre d'agrégats en fonction de la dernière étape suivie Notre simulation est réalisée avec 20 millions d'itérations. On compte environ 150 milles ions, soit 0.75%, qui ont terminé leur décroissance par une dissociation (graphe 48b) et environ 50 milles ions, soit 0.25%, qui ont terminé leur décroissance par une ionisation (graphe 48a). On remarque donc que nous détectons à peine 1% des agrégats neutres initiaux.

Notons que les ions C_{60}^{+} n'étant produit que par ionisation, le pic associé n'apparaît que sur le premier spectre de temps de vol (cf. figure 48a). Le signal de C_{60}^{+} contribue à plus de trois quarts des ions ayant subit une ionisation comme dernière étape. Dès lors, il reste très peu de fragments neutres qui se ionisent après une ou plusieurs dissociations C_2.

Finalement, le processus dominant qui conduit à la production des fragments neutres est peu visible et fausse fortement notre perception du chemin de désexcitation se terminant par une ionisation.

3. Synthèse

De notre étude des spectres de temps de vol de C_{60} au moyen de simulations Monte Carlo, nous avons pu analyser le comportement d'observables comme l'énergie interne ou la population d'agrégats, en fonction de la taille du fragment produit. Cela nous a permis de mieux comprendre l'évolution de la compétition entre l'ionisation retardée et la fragmentation, mais également d'interpréter l'influence des contraintes expérimentales sur les différents processus observés.

Ainsi, nous étudions le déclin des agrégats dans une fenêtre de temps précise déterminée par les dimensions du dispositif, les tensions appliquées aux électrodes et la vitesse du jet. En supposant que l'on puisse augmenter cette fenêtre de temps (en diminuant la vitesse du jet et/ou les tensions des électrodes), alors les distributions d'énergie internes seraient décalées vers les basses énergies. Dans ce cas, nous atteindrions très rapidement un régime où le taux radiatif ne serait plus négligeable devant les taux de dissociation et d'ionisation. De ce fait, notre dispositif expérimental est bien adapté au processus que nous souhaitons analyser puisque les

distributions d'énergie extraites des simulations caractérisent un régime dans lequel seul l'émission C_2 et l'ionisation retardée interviennent.

En approximant les distributions d'énergie interne finale à leur valeur moyenne, nous pouvons déterminer simplement l'énergie interne moyenne des fragments à chaque étape du déclin par l'ajout des énergies de liaison. Ces informations seront capitales lorsque nous interpréterons les spectres en énergie cinétique des photoions.

Enfin, les simulations Monte Carlo montrent que la grande majorité des agrégats neutres est perdue car ils s'ionisent au-delà des limites de temps d'observation. Par conséquent, le processus dominant qui est l'émission de fragment C_2 est peu visible sur un spectre de temps de vol. Du point de vu de l'interprétation des résultats expérimentaux, cela nous impose la prise en compte de toutes les chemins de désexcitation.

C. Etude par imagerie résolue en temps de l'ionisation retardée de C_{60}

1. Propriétés générales des spectres de photoélectrons

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'ionisation retardée de C_{60}, c'est à dire à l'émission d'un électron par un système neutre à l'équilibre thermique après une excitation multiphotonique. Le potentiel qui résulte de l'interaction entre les deux particules restantes est purement coulombien. Nous notons E_i^{60} le potentiel d'ionisation de C_{60}. Nous avons montré qu'à partir d'un développement au premier ordre de la « balance détaillée », le taux différentiel d'ionisation k_i^{60} de C_{60} d'énergie interne E peut s'écrire (cf. équation II-49) :

$$k_i^{60}(E,\varepsilon) = \left[\frac{me^2 R_0}{2\pi^2 \varepsilon_0 \hbar^3} \exp\left(\frac{-E_i^{60}}{k_b T_e^{ion}} \right) \right] \times \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_b T_d^{ion}} \right) \qquad \textbf{III-19}$$

Où e, m et R_0 sont respectivement la charge, la masse et le rayon de C_{60}^+.

T_d^{ion} est la température microcanonique du système « fils ». Elle est donnée par (cf. équation III-9) :

$$\begin{aligned} T_d^{ion} &= T_m^{60}\left(E - E_i^{60}\right) \\ &= \frac{E + E_0^{60}}{C_v^{60}} - \frac{E_i^{60}}{C_v^{60}} \end{aligned} \qquad \textbf{III-20}$$

Où C_v^{60} est la capacité calorifique de C_{60} et E_0^{60} est une correction apportée à la courbe calorifique (cf. équation III-7). La température d'émission T_e^{ion} est donnée par (cf. équation III-8) :

$$\begin{aligned} T_e^{ion} &= T_m^{60}\left(E - \frac{E_i^{60}}{2}\right) \\ &= \frac{E + E_0^{60}}{C_v^{60}} - \frac{E_i^{60}}{2C_v^{60}} \end{aligned} \qquad \textbf{III-21}$$

Le taux d'ionisation, défini par l'intégration sur ε du taux différentiel d'ionisation, peut se présenter sous la forme d'une loi d'Arrhenius (cf. équation III-2) :

$$K_i^{60}(E) = \omega_i^{60}(E)\exp\left(-\frac{E_i^{60}}{k_b T_e^{ion}}\right) \qquad \textbf{III-22}$$

Dans laquelle on prend explicitement en compte la variation avec l'énergie du préfacteur ω_i^{60}.

Par ailleurs, nous savons que l'ionisation retardée est en compétition avec la dissociation de C_{60} par émission d'un fragment C_2. Le taux de dissociation est donné par (cf. équation III-3) :

$$K_d^{60}(E) = \omega_d^{60}(E)\exp\left(-\frac{E_d^{60}}{k_b T_e^{diss}}\right) \qquad \textbf{III-23}$$

Où E_d^{60} est l'énergie de dissociation de C_{60}. Remarquons dans ce cas que la température d'émission intervenant dans le taux de dissociation est donnée par (cf. équation III-8) :

$$\begin{aligned} T_e^{diss} &= T_m^{N-2}\left(E - \frac{E_d^{60}}{2}\right) \\ &\approx \frac{E + E_0^{58}}{C_v^{58}} - \frac{E_d^{60}}{2C_v^{58}} \end{aligned} \qquad \textbf{III-24}$$

Les valeurs des énergies de liaison E_i^{60} et E_d^{60} ainsi que des préfacteurs $\omega_i^{60}(E)$ et $\omega_d^{60}(E)$ sont celles utilisées dans nos simulations Monte Carlo et données dans le tableau de la figure 41.

Les relations établies ci-dessus sont introduites dans l'expression définissant la distribution en énergie cinétique en fonction du temps d'un processus d'émission (cf. équation II-67). Nous pouvons alors écrire, à t fixé, le spectre en énergie cinétique des électrons retardés de C_{60} :

$$P_i^{60}(\varepsilon, t) = \int_0^{+\infty} g(E) k_i^{60}(E, \varepsilon) \exp\left[-K_{total}^{60}(E) t\right] dE \qquad \textbf{III-25}$$

Avec

$$K_{total}^{60}(E) = K_i^{60}(E) + K_d^{60}(E) \qquad \textbf{III-26}$$

Le spectre en énergie cinétique est directement mesurable expérimentalement via la spectrométrie par imagerie résolue en temps en configuration photoélectrons. Analysons le profil de ce spectre :

La distribution d'énergie interne initiale g(E) est large et fixée par les conditions expérimentales (cf. figure 43). Cela permet d'affirmer que le comportement du spectre va être dominé par les deux autres termes de l'intégrale à savoir le taux différentiel d'ionisation et le terme de déclin exponentiel.

La présence du premier terme, $k_i^{60}(E,\varepsilon)$, montre que les systèmes qui ont la plus grande énergie interne ont la plus grande probabilité d'émettre un électron thermoïonique. En effet, plus l'énergie interne est élevée, plus la probabilité d'accumuler suffisamment d'énergie dans un degré de liberté électronique est importante. Notons que le taux différentiel évolue très rapidement avec l'énergie.

La présence du second terme montre qu'à un temps t donné, les agrégats dont l'énergie interne est supérieure à E (définie par $K_{total}^{60}(E) = 1/t$) se sont pour la plupart déjà désexcités. Le taux total évolue lui aussi très rapidement.

Considérant les deux remarques précédentes, les termes sous l'intégrale constituent la classe d'agrégats qui émettent leur électron à un instant t fixé. L'évolution de cette classe d'énergie au cours du temps est donnée sur la figure 49.

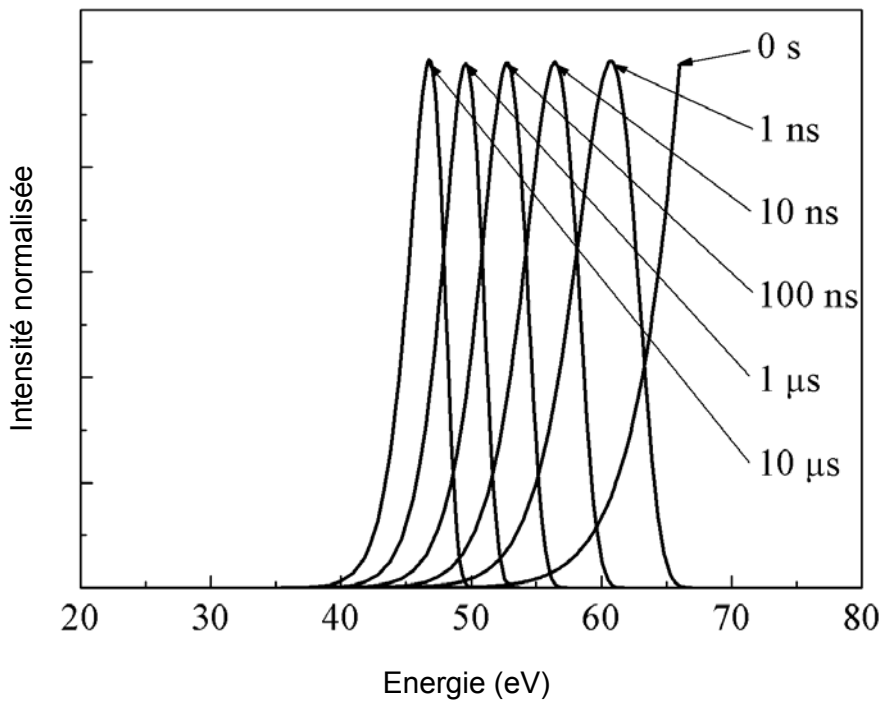


Figure 49 : Evolution de la quantité $k_i^{60}(E,\varepsilon)\exp\left[-K_{total}^{60}(E)t\right]$ ***en fonction de l'énergie pour différents délais après l'excitation.***

Du fait de la rapide évolution des taux, la gamme d'énergie de la distribution initiale contribuant au spectre à un instant donné est étroite et centrée sur une énergie plus probable que nous appelons E_{max}. Précisons bien que cette valeur de l'énergie interne est dépendante du

temps. L'intégrale de l'expression III-25 est donc une somme de spectres exponentiels à E donné sur un intervalle étroit d'énergie. Par conséquent, le spectre en énergie cinétique reste exponentiel et peut être réécrit sous la forme :

$$P_i^{60}(\varepsilon, t) = \alpha(t)\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T_{eff}(t)}\right) \qquad \textbf{III-27}$$

$\alpha(t)$ est un facteur de normalisation dépendant du temps. $T_{eff}(t)$ est une température effective définie par :

$$\begin{aligned} T_{eff}(t) &= T_m^{60}\left(E_{max}(t) - E_i^{60}\right) \\ &= \frac{E_{max}(t) + E_0^{60}}{C_v^{60}} - \frac{E_i^{60}}{C_v^{60}} \end{aligned} \qquad \textbf{III-28}$$

Où T_m^{60} est la température microcanonique associée à la température du système « fils » d'énergie moyenne $E_{max}(t) - E_i^{60}$. Comprenons bien le sens de la température effective. Elle ne correspond pas à la température d'un ensemble d'agrégats qui refroidissent au cours du temps, mais bien à une classe d'agrégats mesurés au temps t qui initialement avaient une énergie interne moyenne égale à E_{max}. A un autre instant t', nous voyons d'autres agrégats qui avaient une énergie moyenne E'_{max} avant ionisation.

La gamme d'énergie contribuant au spectre à t fixé étant étroite et centrée sur E_{max}, on peut considérer que la durée de vie de la classe d'agrégats associée à cette gamme d'énergie est donnée par :

$$K_{total}^{60}(E_{max}) = \frac{1}{t} \qquad \textbf{III-29}$$

L'évolution des différents taux en fonction de l'énergie interne montre que le taux de dissociation est toujours nettement supérieur au taux d'ionisation (cf. figure 42). On peut donc

considérer avec une bonne approximation que le taux d'émission total de C_{60} est largement dominé par son taux de dissociation. Ainsi, nous définissons :

$$K_d^{60}(E_{max}) \approx \frac{1}{t} \qquad \textbf{III-30}$$

De cette relation, nous pouvons extraire une expression de la température d'émission liée à la perte d'un fragment C_2 :

$$T_e^{diss}(t) = \frac{E_d^{60}}{k_b \ln(\omega_d^{60} t)} \qquad \textbf{III-31}$$

Expérimentalement, nous mesurons une température effective liée à la perte d'un électron. En utilisant la définition de la température effective donnée par l'équation III-28 et de la température du « fils » donnée par l'équation III-20, on obtient :

$$T_e^{diss}(t) = T_{eff}(t) + \frac{E_i^{60} - E_d^{60}/2}{C_v^{60}} \qquad \textbf{III-32}$$

D'où une valeur approchée pour la température effective :

$$T_{eff}(t) = \frac{E_d^{60}}{k_b \ln(\omega_d^{60} t)} - \frac{E_d^{60} - 2E_i^{60}}{2C_v^{60}} \qquad \textbf{III-33}$$

L'expression obtenue ci-dessus est remarquable puisqu'elle montre que l'évolution de la température électronique mesurée sur les spectres en énergie cinétique en fonction du temps ne dépend en première approximation que des énergies d'ionisation et de dissociation de C_{60} ainsi que du préfacteur du taux de dissociation.

Une comparaison entre cette approximation et les températures effectives extraites d'un calcul numérique du spectre en énergie cinétique de l'équation III-25 est présentée sur la figure 50.

Nous rappelons les paramètres utilisés dans ces calculs (cf. figure 41) :

$$\begin{cases} E_i^{60} = (7.6 \pm 0.1)\text{eV} \\ E_d^{60} = (10.6 \pm 0.3)\text{eV} \\ \omega_d^{60} = 2.3 \times 10^{21}\,\text{s}^{-1} \end{cases}$$

L'incertitude sur le préfacteur est estimée de l'ordre d'un facteur 4, c'est à dire : $5.8 \times 10^{20} \leq \omega_d^{60} \leq 9.2 \times 10^{21}\,\text{s}^{-1}$.

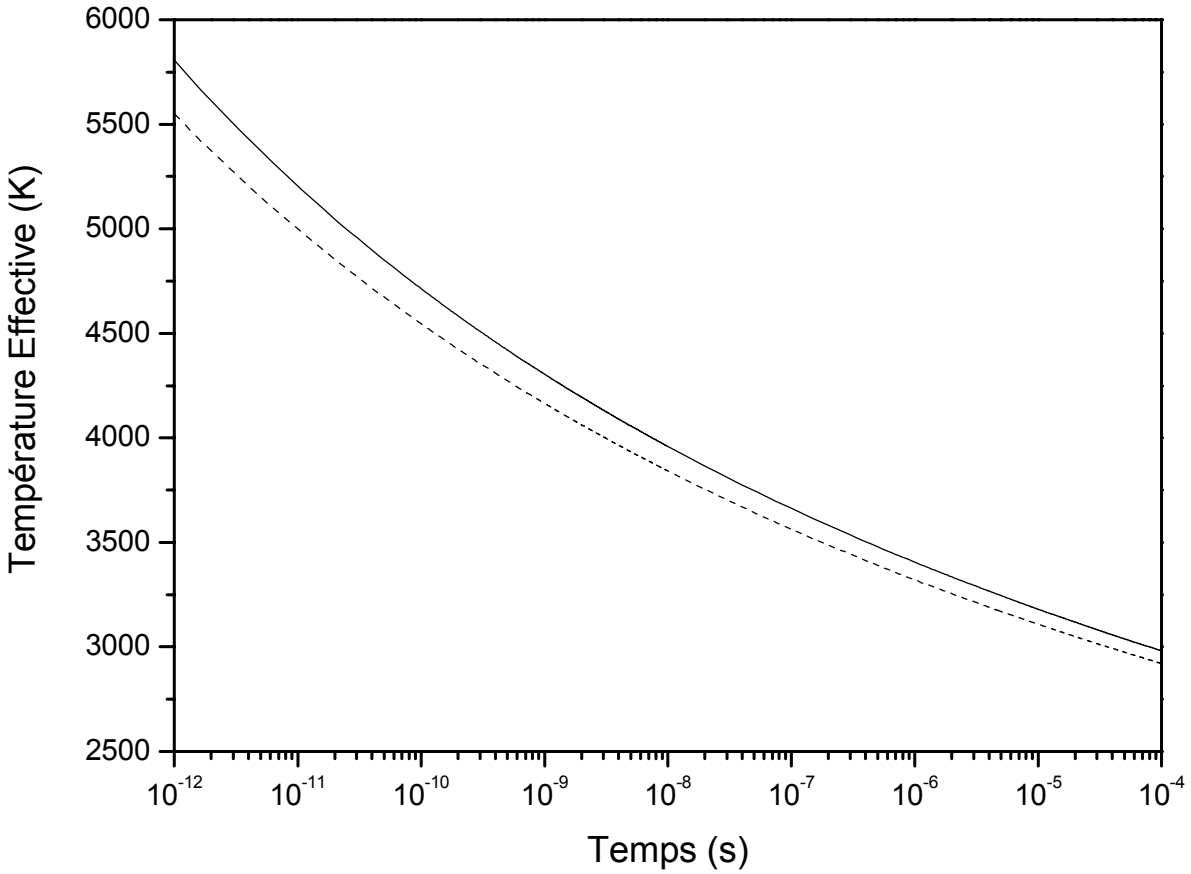


Figure 50 : Comparaison entre la température effective dépendante du délai après excitation déduite de l'équation III-33 (ligne pointillée) et la température effective déduite d'un calcul numérique basé sur l'équation III-25 (ligne pleine).

L'accord entre les températures déterminées par une intégration complète du spectre en énergie cinétique et celles qui ne tiennent compte que du taux de dissociation est très bon à quelques pourcent près. Dans la gamme de temps à laquelle nous avons accès expérimentalement (de 10^{-8} s à 10^{-5} s), l'écart de température distinguant les deux méthodes de calcul est inférieur à 100 K, qui est l'ordre de grandeur de notre résolution en température. Nous pouvons donc considérer que l'approximation proposée par l'équation III-33 est tout à fait acceptable.

Finalement, en mesurant la température effective à partir de spectres expérimentaux enregistrés à différent délais, nous pouvons certes vérifier la validité du modèle mais surtout, nous avons accès de manière relativement directe à la relation entre la température du système et le taux total d'émission.

2. Spectres en énergie cinétique expérimentaux

Les premiers résultats que nous avons enregistrés au moyen de notre dispositif ont été obtenus en 2003 et sont décrits dans la référence [65]. Cette étude consistait à mesurer le spectre d'énergie cinétique des photoélectrons de C_{60} et à suivre son évolution au cours du temps. Nous avions utilisé plusieurs longueurs d'onde et différents flux laser afin d'étudier l'influence du processus d'excitation sur les mécanismes de déclin du système. Dans les gammes d'intensité (jusqu'à 1.5 J/cm^2) et de longueur d'onde (250 à 450 nm) dont nous disposions, aucune variation liée à ces paramètres n'a été observée sur nos spectres.

Jusqu'à aujourd'hui, la difficulté des mesures en temps avec une fenêtre de détection de quelques dizaines de nanosecondes, ne nous avait pas permis d'obtenir suffisamment de spectres en énergie cinétique pour décrire l'évolution de C_{60}. L'objectif était donc d'enregistrer un plus grand nombre de spectres de photoélectrons sur une large gamme de délais (de 100 ns à 30 µs) afin de tracer précisément la courbe de température en fonction du temps.

Trois séries de mesures ont été effectuées sur les photoélectrons de C_{60} à flux laser constant ($F \approx 500$ mJ/cm^2) et en utilisant une longueur d'onde fixe ($\lambda = 355$ nm), mais dans des conditions de production du jet et de détection du signal différentes :

La première série, présentée figure 51, a été réalisée avec l'utilisation de la source à désorption laser et une fenêtre de détections de 100 ns.

La source à désorption laser permet de travailler avec une forte quantité de signal et ainsi assurer un bon rapport signal sur bruit malgré la fenêtre de temps de détection extrêmement réduite. En contrepartie, la vitesse très élevée du jet moléculaire limite le temps d'observation de l'ionisation retardée de C_{60} à quelques microsecondes. De plus, l'intensité du signal de C_{60}^{+} diminue rapidement avec le temps de sorte que le rapport signal sur bruit se détériore fortement au-delà de 2 µs après l'impulsion laser. Pour atteindre des délais plus long dans la décroissance (jusqu'à 6.5 µs) tout en gardant une statistique correcte, nous élargissons la fenêtre de détection à 1 µs. Les résultats de cette deuxième série de mesures sont présentés sur la figure 52.

Dans la troisième série de mesures, présentée figure 53, nous avons utilisé la source thermique pour observer les électrons retardés jusqu'à une trentaine de microsecondes après l'impulsion laser. Dans ce dernier cas, la densité de C_{60} produit par le four étant faible, nous sommes obligés de travailler avec une fenêtre de détection de 1 µs. Malgré cela, le rapport signal sur bruit est plus faible qu'avec la source à désorption laser, ce qui rend la mesure des températures moins précise bien que l'intégration des images soit sensiblement plus longue (~ 45 mn).

Nous n'avons pas inclus les mesures réalisées au temps t = 0 µs car les spectres en énergie cinétique contiennent, à cet instant, une contribution d'électrons issus d'autres processus que l'ionisation retardée de C_{60}. En effet, aux temps très court nous collectons des électrons produits par l'ionisation directe de C_{60} ou encore, par l'ionisation retardée de ses fragments.

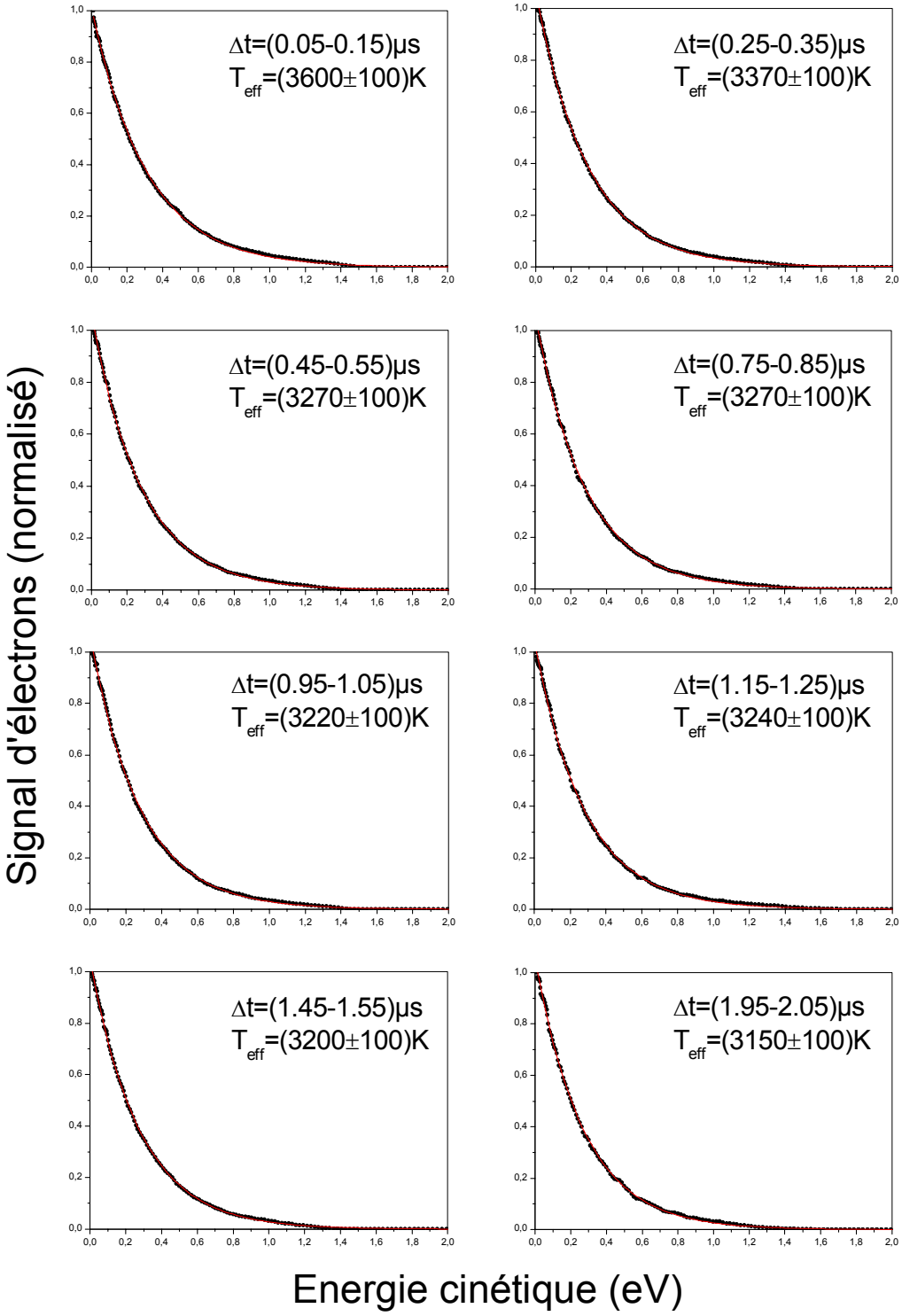


Figure 51 : Spectre en énergie cinétique des photoélectrons de C_{60} enregistrés à différents délais après excitation. La longueur d'onde utilisée est 355 nm et le flux laser est 500mJ/cm². Le jet moléculaire de C_{60} pur est produit par une source à désorption laser. La fenêtre de détection est de 100 ns. Les températures indiquées sur les spectres sont déduites d'un ajustement à l'expression III-27.

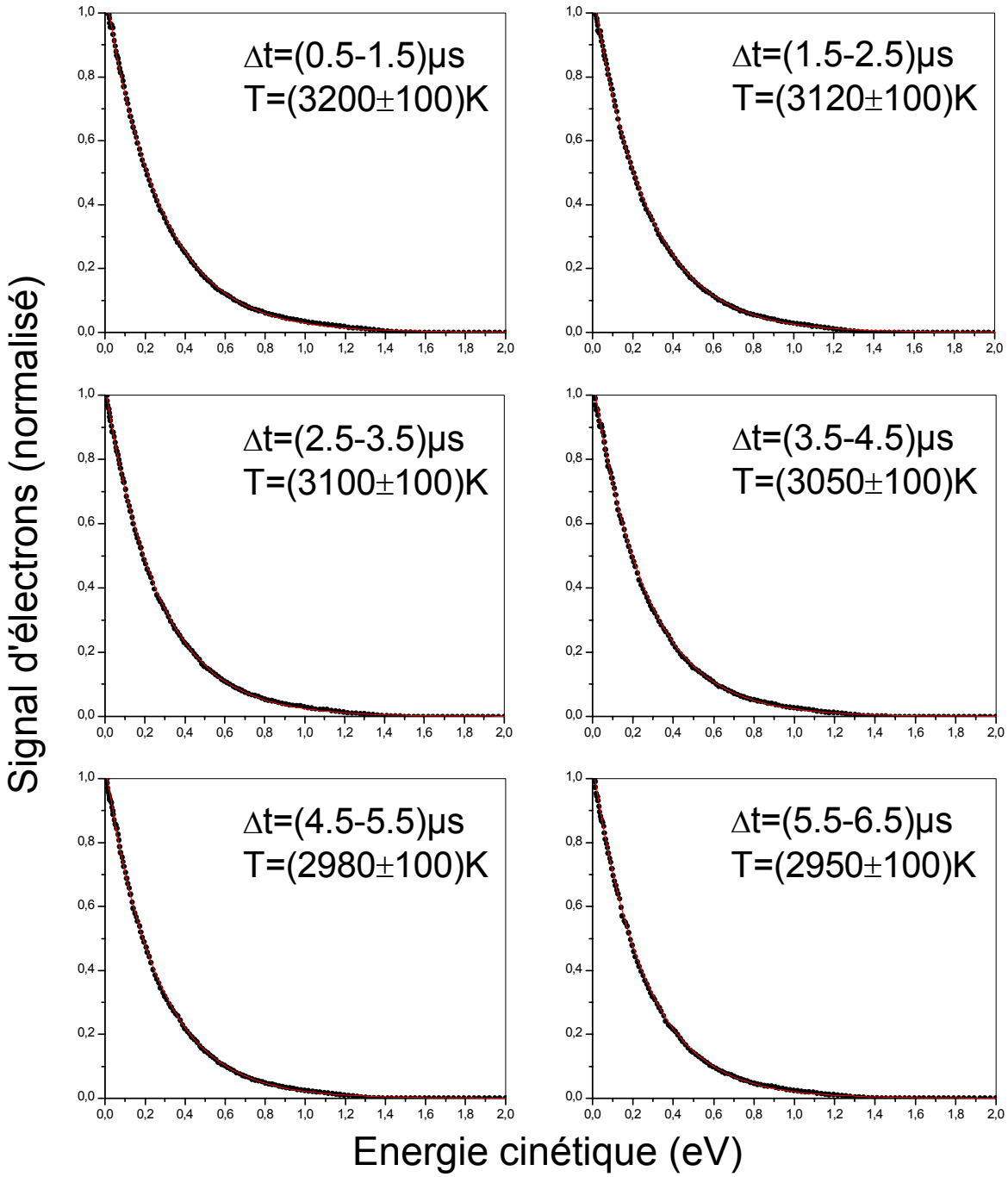


Figure 52 : Spectre en énergie cinétique des photoélectrons de C_{60} enregistrés à différents délais après excitation. La longueur d'onde utilisée est 355 nm et le flux laser est 500mJ/cm². Le jet moléculaire de C_{60} pur est produit par une source à désorption laser. La fenêtre de détection est de 1 µs. Les températures indiquées sur les spectres sont déduites d'un ajustement à l'expression III-27.

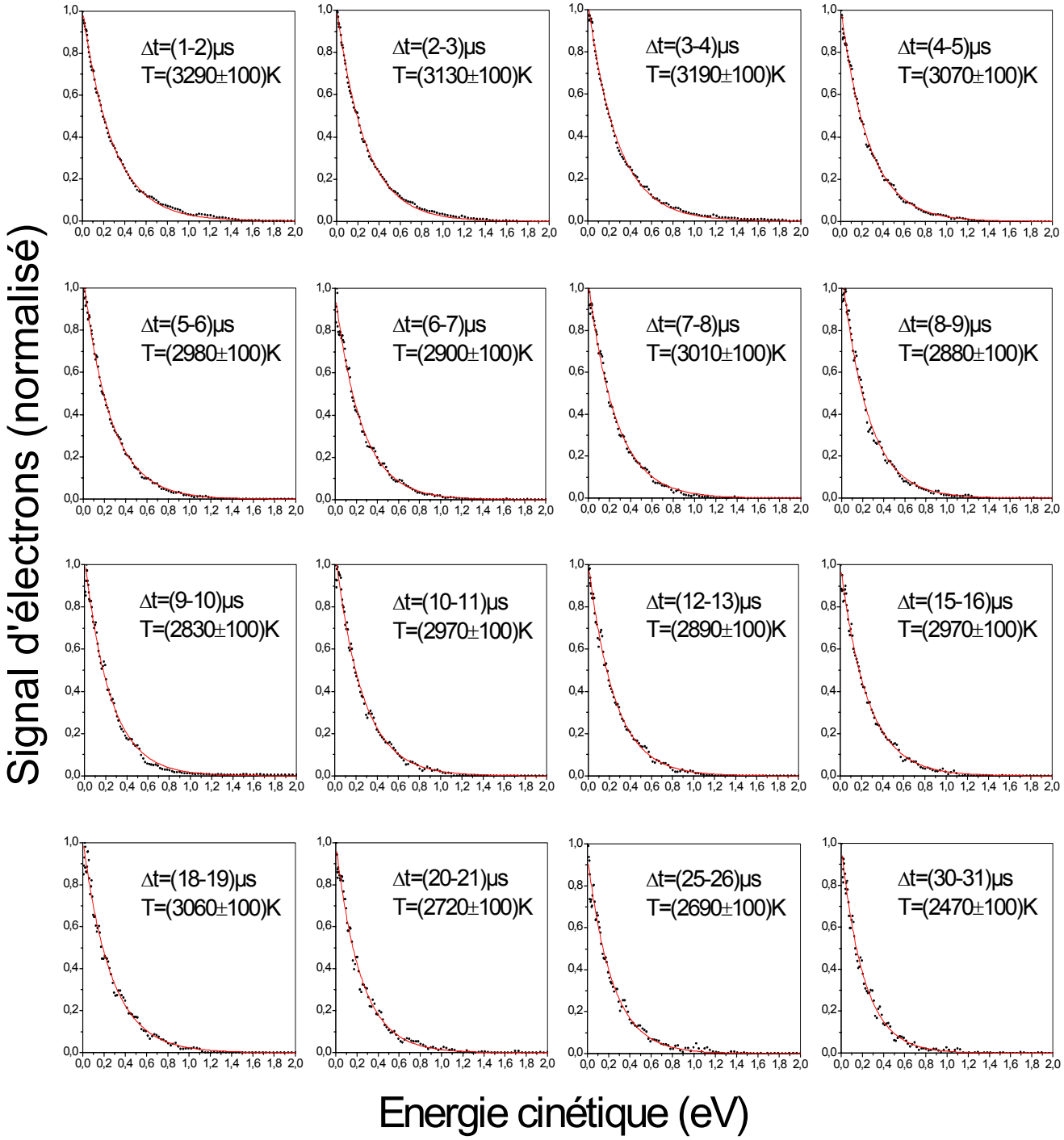


Figure 53 : Spectre en énergie cinétique des photoélectrons de C_{60} enregistrés à différents délais après excitation. La longueur d'onde utilisée est 355 nm et le flux laser est 500mJ/cm². Le jet moléculaire de C_{60} pur est produit par une source thermique. La fenêtre de détection est de 1 µs. Les températures indiquées sur les spectres sont déduites d'un ajustement à l'expression III-27.

Les spectres en énergie cinétique des trois séries de mesures, acquis dans les mêmes conditions d'excitation laser, s'accordent extrêmement bien avec un profil exponentiel décroissant en énergie comme donné par la distribution III-27. Le modèle, basé sur le développement de la « balance détaillée », explique que l'on peut extraire des ajustements réalisés à chaque délai, une température effective correspondant à la température moyenne des agrégats C_{60}^{+} à un instant fixé. L'évolution de la température en fonction du temps est présentée sur la figure 54.

L'erreur sur les températures est générée par deux contributions. La première est liée à la méthode d'ajustement des spectres et la seconde est due aux conditions expérimentales et à la statistique du spectre. Nous avons choisi de rendre compte de la dispersion des valeurs obtenues, sous la forme de barres d'erreur que nous avons estimées à $\pm 100K$ pour chaque température.

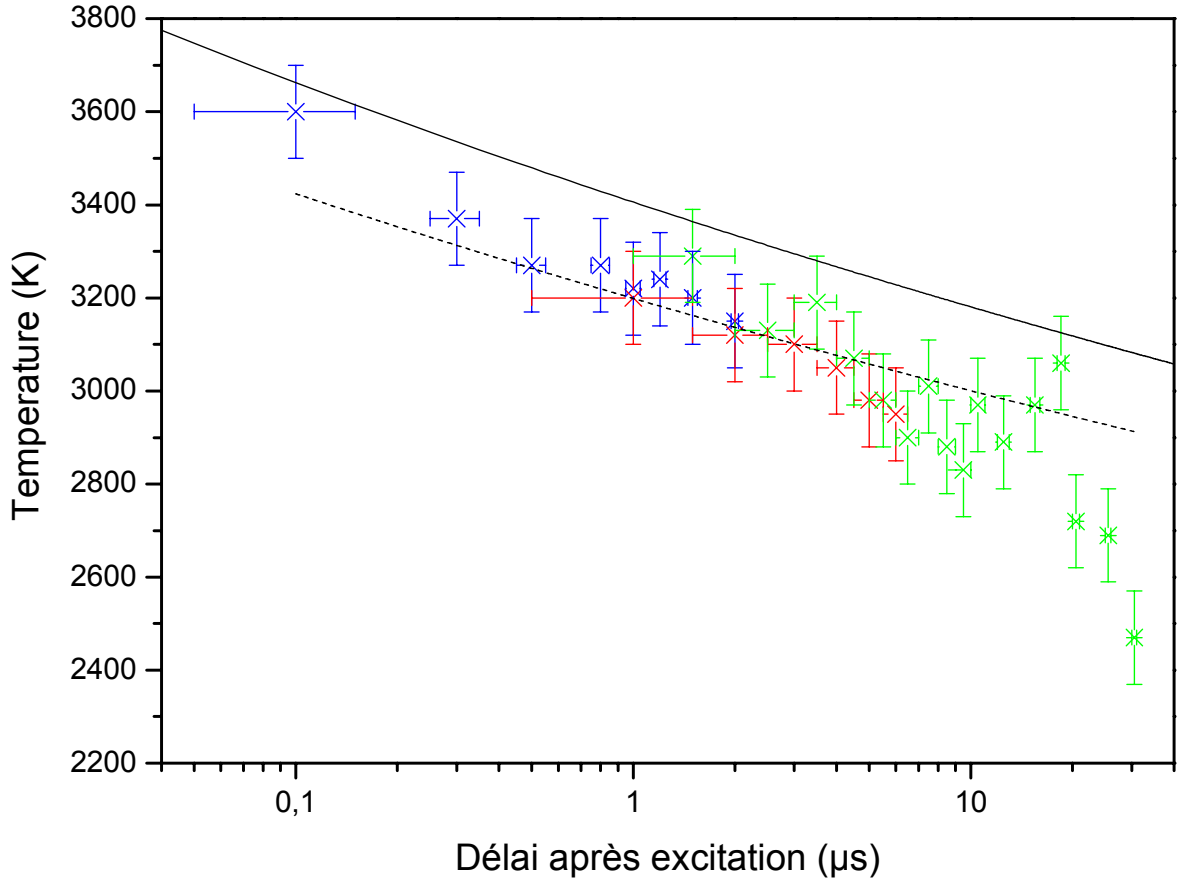


Figure 54 : Evolution de la température effective en fonction du temps. Les valeurs expérimentales (croix) sont extraites des figures 51, 52 et 53. La courbe continue correspond à un calcul numérique de l'équation III-25. La courbe en pointillé est un ajustement des températures expérimentales par l'équation III-33, avec le préfacteur de dissociation ω_d^{60} comme seul paramètre libre.

L'ensemble des températures expérimentales est comparé à un calcul numérique obtenu à partir de l'équation III-25. Les énergies de liaison et les préfacteurs associés sont ceux utilisés dans nos simulations Monte Carlo et donnés par S. Tomita et al. ($E_i^{60} = 7.6\text{eV}$, $\omega_i^{60} = 1.0\times10^{15}\text{s}^{-1}$, $E_d^{60} = 10.6\text{eV}$ et $\omega_d^{60} = 2.3\times10^{21}\text{s}^{-1}$) [64]. Nous constatons en premier lieu que le calcul donne des températures significativement plus hautes que celles obtenues expérimentalement. Précisons que le calcul numérique des températures est fortement dépendant des valeurs de l'énergie de dissociation et du préfacteur de dissociation. Le préfacteur ω_d^{60} va essentiellement influencer l'amplitude de la courbe de température alors que l'énergie de dissociation E_d^{60} va plutôt influencer la courbure. L'écart entre le calcul numérique et les températures expérimentales est donc lié à un désaccord sur les valeurs du couple $\{E_d^{60}, \omega_d^{60}\}$ utilisé ici.

Nous présentons sur la figure 54 (ci-dessus), un ajustement des températures expérimentales obtenu à partir de l'approximation donnée par l'équation III-33 avec le préfacteur de dissociation ω_d^{60} comme seul paramètre libre. Les autres paramètres, dont l'énergie de dissociation E_d^{60}, sont identiques à ceux utilisés dans le calcul numérique. La valeur du préfacteur de dissociation de C_{60} que nous obtenons à partir de l'ajustement est : $\omega_d^{60} = 8.4\times10^{21}\text{s}^{-1}$. Cette valeur est effectivement supérieure à celle proposée par S. Tomita et al. pour la même énergie de dissociation : $\omega_d^{60} = 2.3\times10^{21}\text{s}^{-1}$. Cette différence met en évidence l'écart entre les points expérimentaux et le calcul numérique. L'augmentation du préfacteur de dissociation a pour conséquence une diminution générale de l'amplitude de la courbe de température sans modification importante de la courbure.

S. Tomita et al. évaluent à un facteur 4 l'incertitude sur leur valeur du préfacteur de dissociation, soit : $5.8\times10^{20} \le \omega_d^{60} \le 9.2\times10^{21}\text{s}^{-1}$. Finalement, la valeur du préfacteur que nous obtenons à partir des températures expérimentales est élevée mais cohérente avec cet intervalle d'incertitude.

Notons que l'ajustement est réalisé à partir de l'hypothèse que le taux d'ionisation est négligeable devant le taux de dissociation (cf. équation III-30). Nous avons vu que cette approximation abaisse les températures d'environ 100K par rapport au calcul numérique (cf. figure 50). Ainsi, la valeur du préfacteur de dissociation que nous sortons de l'ajustement doit être interprétée comme une limite inférieure. Une estimation de l'erreur induite par cette approximation permet de réévaluer la valeur du préfacteur de dissociation extraite de

l'ajustement. Nos résultats expérimentaux semble donc favoriser une valeur du préfacteur de dissociation comprise dans l'intervalle $1.5\times10^{22}\,s^{-1} \le \omega_d^{60} \le 2.6\times10^{22}\,s^{-1}$ avec $E_d^{60} = 10.6\,eV$.

Dans un second temps, nous avons ajusté nos températures expérimentales en laissant libres le préfacteur de dissociation et l'énergie de dissociation (cf. figure 55). Le calcul des températures est effectué avec les paramètres de nos simulations Monte Carlo comme sur la figure précédente.

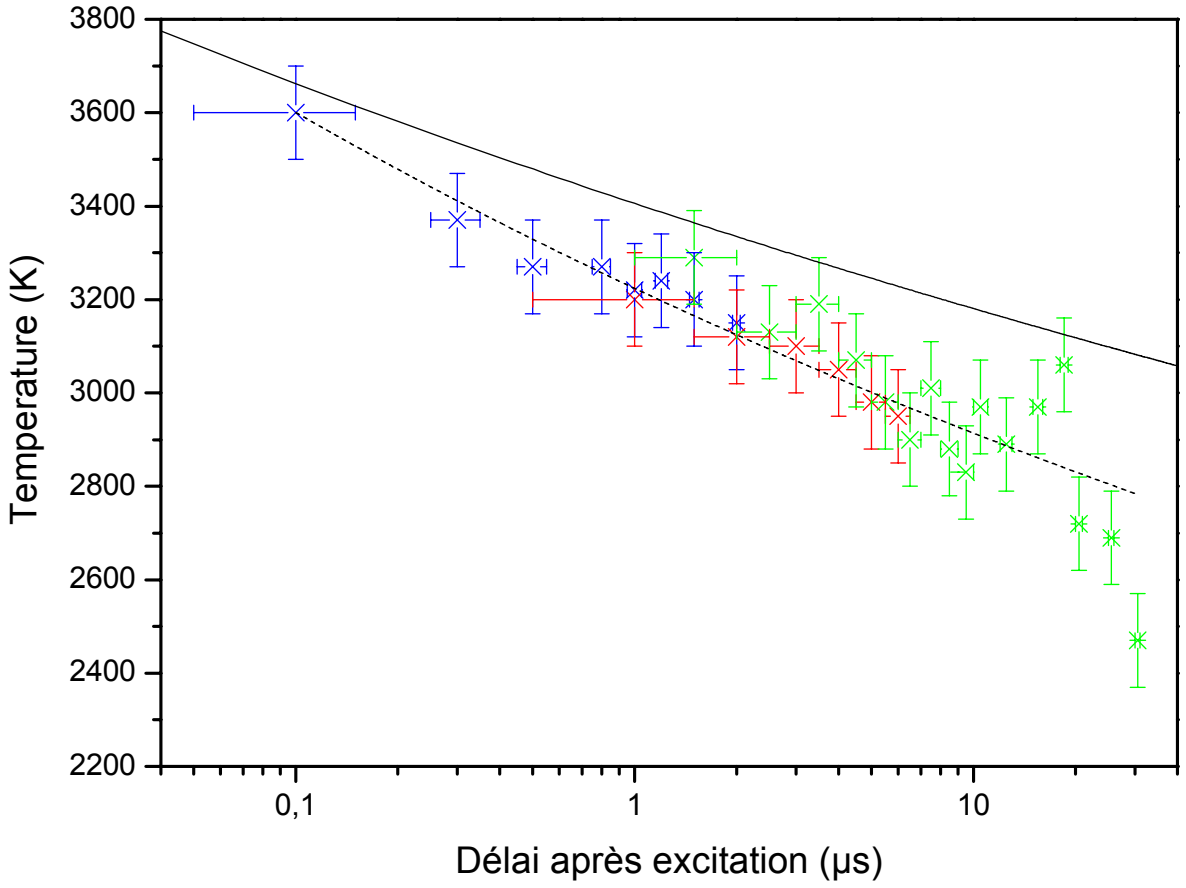


Figure 55 : Evolution de la température effective en fonction du temps. Les valeurs expérimentales (croix) sont extraites des figures 51, 52 et 53. La courbe continue correspond à un calcul numérique de l'équation III-25. La courbe en pointillé est un ajustement des températures expérimentales par l'équation III-33 avec ω_d^{60} et E_d^{60} comme paramètres libres.

La courbe de température obtenue par l'ajustement des points expérimentaux décroît plus rapidement que la courbe obtenue d'après le calcul. Les valeurs de l'énergie de dissociation et

du préfacteur de dissociation données par l'ajustement sont respectivement : $E_d^{60} = 7.5 \pm 1.4\text{eV}$ et $\omega_d^{60} = 8.2 \times 10^{16}\text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont très nettement inférieures à celles que l'on peut trouver dans la littérature la plus récente.

Il semble que dans la gamme de temps à laquelle nous avons accès expérimentalement, la faible variation de la température relativement à l'incertitude sur la mesure ($\pm 100\text{K}$) ne contribue pas à imposer des contraintes suffisamment fortes pour que l'ajustement des températures expérimentales soit véritablement précis. De ce fait, l'incertitude sur les valeurs que nous obtenons pour l'énergie et le préfacteur de dissociation est très grande : $\pm 2\text{eV}$ sur l'énergie de dissociation et un facteur 100 pour le préfacteur.

3. Synthèse

Le formalisme de la « balance détaillée », développé dans le chapitre II, est bien adapté à la description de l'ionisation retardée des agrégats. Le modèle prévoit que le spectre en énergie cinétique des électrons émis par un système neutre présente un profil exponentiel. Nous retrouvons parfaitement ce résultat dans toutes nos mesures sur les photoélectrons de C_{60}.

Les températures déduites des spectres en énergie cinétique sont légèrement inférieures à la courbe de température déduite d'un calcul numérique. Cela conduit à un désaccord sur les valeurs de l'énergie et du préfacteur de dissociation déterminées par d'autres expériences récentes. Toutefois, si l'on fixe l'énergie de dissociation de C_{60} (actuellement bien admise) la valeur du préfacteur de dissociation de C_{60} que nous avons mesurée via l'ajustement des points expérimentaux ($\omega_d^{60} = 8.4 \times 10^{21}\text{s}^{-1}$), est cohérente avec les valeurs données par d'autres équipes de recherche.

Notons qu'il est important de bien définir la fenêtre de temps de validité du modèle. Au-delà de certaines limites temporelles, il faudra introduire des effets supplémentaires pour décrire correctement l'évolution du système. Ainsi, pour les délais trop courts ($t < 100\text{ns}$) des électrons provenant d'autres processus que l'ionisation retardée peuvent intervenir dans le spectre d'énergie. Pour les délais long ($t > 10\mu\text{s}$), il faudra considérer l'émission radiative pour avoir une description complète du déclin de C_{60}. Dans la gamme de temps à laquelle nous

avons accès, l'incertitude sur nos mesures des températures ne nous permet pas de fixer avec une précision suffisante l'énergie de dissociation et le préfacteur associé.

D. Etude par imagerie de la photodissociation de C_{60}

1. Spectres en énergie cinétique expérimentaux des fragments ioniques de C_{60}

Grâce à la spectrométrie par imagerie résolue en temps en configuration photoions (cf. chapitre I-D), nous avons enregistré des images des cations pairs C_N^+ issus de la désexcitation de C_{60}. Les images expérimentales sont présentées sur la figure 56 pour des fragments contenant de 60 à 44 atomes. La résolution temporelle de notre système de détection ($\Delta t \approx 100\text{ns}$) nous permet de séparer correctement chaque masse via leur temps de vol dans l'imageur ($\text{TOF}(C_N) - \text{TOF}(C_{N-2}) \approx 200\text{ns}$). En revanche, elle ne permet pas de résoudre en temps le signal issu d'une masse Comme le montre les simulation Monte Carlo, en accord avec les spectres de masse expérimentaux, la dynamique est dans ce cas beaucoup trop rapide (quelques dizaines de nanosecondes tout au plus) pour pouvoir être étudiée avec ce type de méthode. Dans cette partie, nous regarderons donc la totalité du signal de chaque taille d'ions. Les images obtenues mettent en évidence la vitesse acquise par les cations, dans le référentiel du laboratoire, lors de l'émission successive et isotrope de fragments C_2.

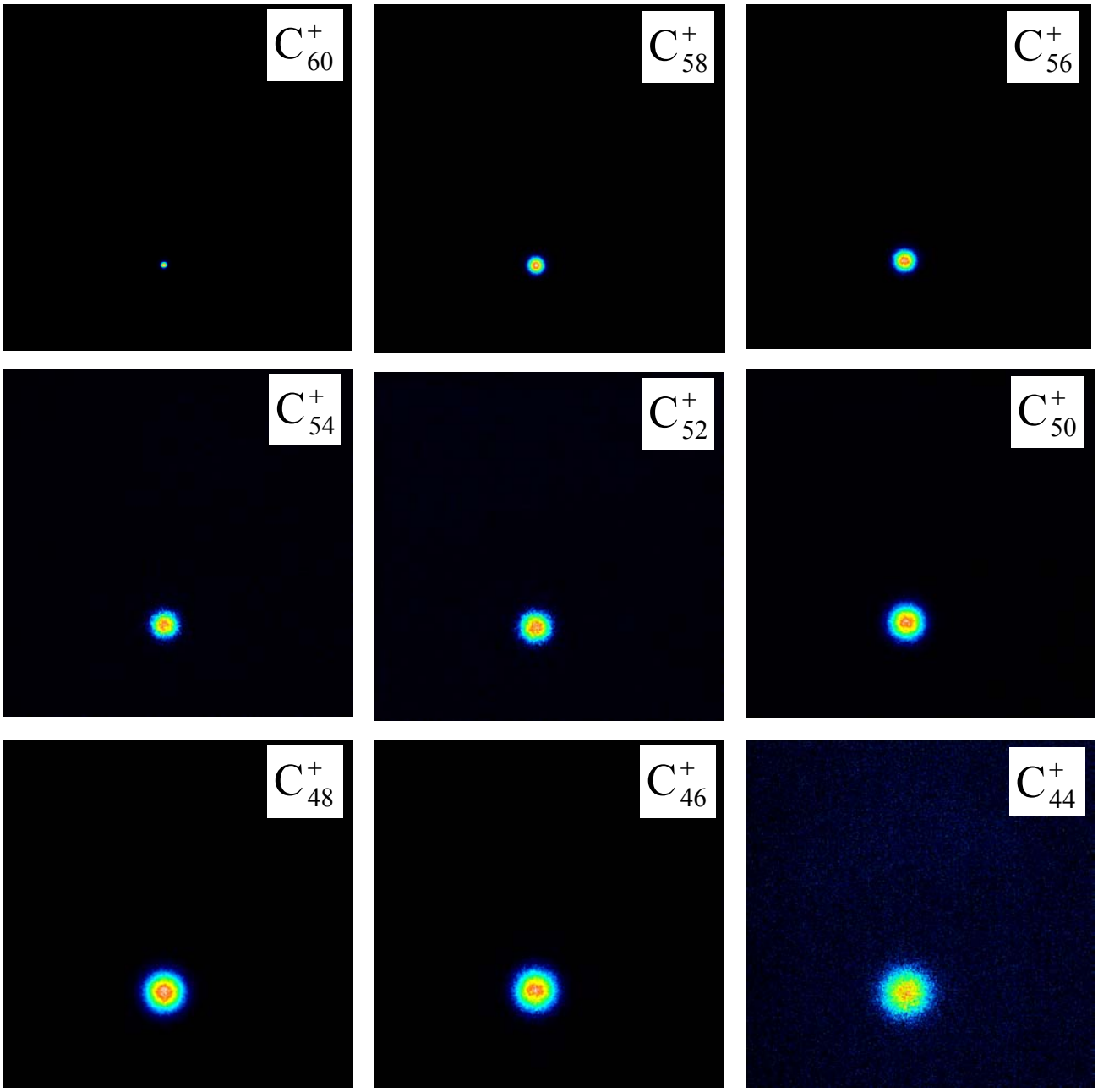


Figure 56 : Images brutes des photoions de C_{60} obtenues avec un spectromètre à imagerie résolu en temps. La longueur d'onde utilisée est 355 nm et le flux laser est 500mJ/cm². Le jet moléculaire de C_{60} pur est produit par une source à désorption laser. La fenêtre de temps de détection est de 100 ns.

La première image correspond à l'accumulation des ions C_{60}^{+} issus de l'émission d'un électron par C_{60}. Dans ce cas, la vitesse de recul pour le cation est négligeable devant sa vitesse suivant l'axe de l'imageur. Par conséquent, la distribution en vitesse de C_{60}^{+} équivaut à la distribution en vitesse des agrégats C_{60} dans le jet. Nous avons vu (cf. chapitre I-B) que les sources à

désorption laser limitent fortement la dispersion en vitesse. Cela explique le caractère quasi ponctuel de la distribution. Rappelons que sur ce type de mesure sur les ions, l'utilisation de la source thermique est rédhibitoire (cf. chapitre I).

Dans les autres images, nous voyons clairement apparaître un étalement du signal. Celui-ci est liée au fait que la vitesse de recul des cations n'est plus négligeable par rapport à leur vitesse suivant l'axe de l'imageur lors de l'émission d'un fragment C_2. Par ailleurs, plus l'agrégat est petit, plus il a émis de fragments C_2, donc plus sa distribution en vitesse est importante. Cet effet apparaît clairement sur les images avec l'étalement progressif du signal quand la taille du fragment diminue.

La procédure d'inversion et la calibration en énergie des images permettent de remonter aux distributions en énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire (cf. chapitre I-D). Les spectres extraits des images de photoions sont exposés sur la figure 57.

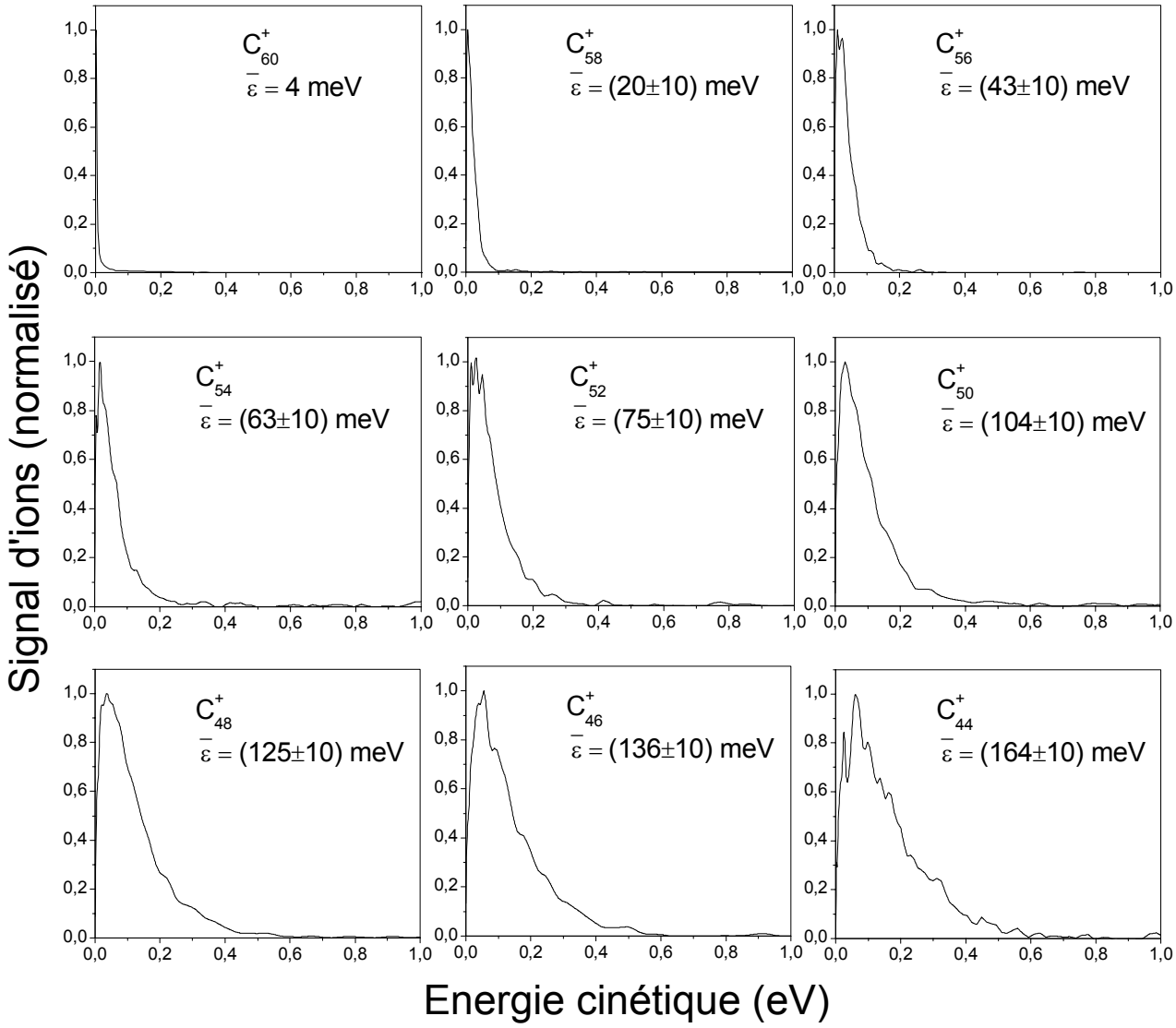


Figure 57 : Spectres en énergie cinétique des photoions de C_{60} extraits des images brutes présentées dans la figure 56. A chaque taille est associée une énergie cinétique moyenne $\bar{\varepsilon}^*$ dans le référentiel du laboratoire.

Les chaînes de décroissance mises en jeu impliquent que chacune des distributions observées est convoluée avec la distribution en énergie associée au fragment « père ». Cette dernière étant elle même convoluée avec la distribution en énergie du fragment supérieur, etc.

Remarquons toutefois, que les spectres en énergie cinétique montrés sur la figure 57 sont tous indépendants. En effet, la distribution d'énergie cinétique mesurée est celle du dernier fragment, elle résulte de plusieurs évaporations successives dont les fragments intermédiaires ont des températures significativement différentes. On ne peut pas considérer qu'elle caractérise une dissociation unique avec des fragments à une température donnée.

Contrairement au cas de l'ionisation retardée de C_{60}, les spectres en énergie cinétique déduit du modèle et de la forme $P(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\gamma} \exp(-\varepsilon/k_b T_d)$, ne sont a priori pas directement observables. Néanmoins, nous pouvons extraire des spectres expérimentaux une énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire en utilisant la relation :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon P^{N+}(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} P^{N+}(\varepsilon) d\varepsilon} \qquad \textbf{III-34}$$

L'évolution de l'énergie cinétique moyenne en fonction de la taille du fragment est présentée sur la figure 58.

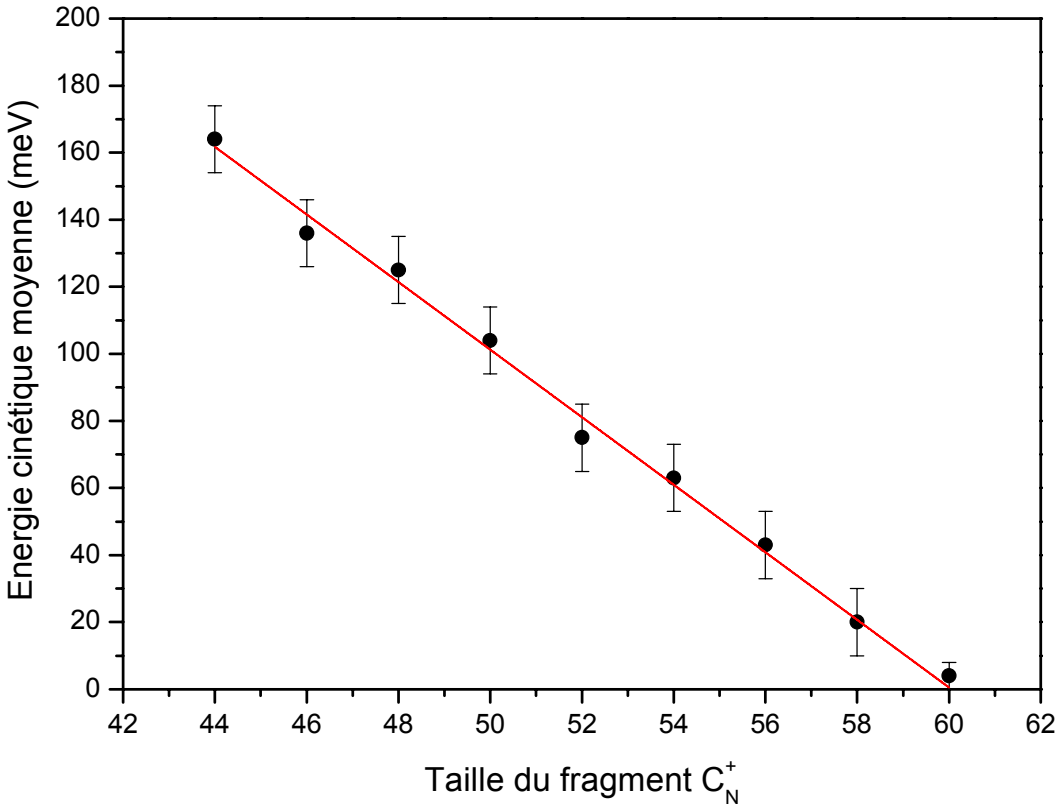


Figure 58 : Energies cinétiques moyennes mesurées expérimentalement dans le référentiel du laboratoire pour différentes tailles de fragments ioniques. En trait continu, ajustement linéaire.

Comme nous l'avions supposé à partir des images brutes, l'énergie cinétique moyenne des fragments augmente avec la diminution de la taille. Un fait remarquable est que cette évolution semble quasi linéaire. Nous allons montrer qu'il est possible, à partir du modèle basé sur le formalisme de « la balance détaillée », de calculer l'énergie cinétique moyenne des cations au moment des la détection.

2. Calcul de l'énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire

Nous voulons déterminer l'énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire d'un agrégat C_N résultant de l'émission d'une molécule C_2 par un agrégat C_{N+2}. Nous considérons donc la réaction :

$$C_{N+2} \rightarrow C_N + C_2 \qquad \textbf{III-35}$$

Précisons que le raisonnement s'applique également à l'émission de C_2 par un ion C^+_{N+2}.

Notons $\overrightarrow{V_N}$ la vitesse du fragment C_N dans le référentiel du laboratoire et $\overrightarrow{v_N}$ sa vitesse dans le référentiel du centre de masse. $\overrightarrow{V_{N+2}}$ est la vitesse du fragment « père » C_{N+2} associé à la vitesse du centre de masse dans le référentiel du laboratoire. Remarquons qu'une émission successive de fragments C_2 entraîne une modification systématique de la vitesse du centre de masse. Le changement de référentiel se traduit par l'équation suivante :

$$\overrightarrow{V_N} = \overrightarrow{v_N} + \overrightarrow{V_{N+2}} \qquad \textbf{III-36}$$

En élevant cette expression au carré et en prenant les valeurs moyennes des vitesses, nous obtenons :

$$\overline{V_N^2} = \overline{v_N^2} + \overline{V_{N+2}^2} + \frac{1}{2}\left(\overline{\vec{v}_N \cdot \vec{V}_{N+2}}\right) \qquad \textbf{III-37}$$

Nous supposons que le système est thermalisé, c'est à dire que l'excitation multiphotonique et l'émission de fragment C_2 sont découplées. De ce fait, l'émission est isotrope et la valeur moyenne du produit scalaire de l'équation III-36 est nulle.

Expérimentalement, nous mesurons des énergies cinétiques et non des vitesses. En multipliant les deux cotés de l'égalité par $N \times M/2$, où M est la masse d'un atome de carbone, nous trouvons une relation entre l'énergie cinétique moyenne $\overline{\varepsilon_N^*}$ du fragment C_N dans le référentiel du laboratoire et son énergie cinétique moyenne $\overline{\varepsilon_N}$ dans le référentiel du centre de masse :

$$\overline{\varepsilon_N^*} = \overline{\varepsilon_N} + \left(\frac{N}{N+2}\right)\overline{\varepsilon_{N+2}^*} \qquad \textbf{III-38}$$

Dans cette expression, le terme de gauche est l'énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire du fragment « fils » C_N (ou C_N^+ puisque l'énergie de recul liée à l'émission d'un électron est négligeable). Il s'agit donc bien de la quantité mesurée expérimentalement avec notre imageur. Ce terme dépend explicitement de l'énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire de l'agrégat « père » C_{N+2}. Par conséquent, nous avons une relation de récurrence dans laquelle la détermination des énergies cinétiques moyennes des fragments dans le référentiel du centre de masse ($\overline{\varepsilon_N}$, $\overline{\varepsilon_{N+2}}$, $\overline{\varepsilon_{N+4}}$,…, $\overline{\varepsilon_{60}}$) suffit pour calculer l'énergie cinétique moyenne des différents cations mesurés.

Les distributions en énergie cinétique que nous calculons à partir du modèle de la « balance détaillée » sont fonction de l'énergie cinétique totale, notée ε_N^{total}, mise en jeu dans la formation du fragment C_N. Il est donc indispensable de considérer l'énergie cinétique totale du système $[C_N + C_2]$ pour rester cohérent avec le modèle. Dans le référentiel du centre de masse, la conservation de la quantité de mouvement permet d'écrire :

$$(N \times M)\overrightarrow{v_N} + (2 \times M)\overrightarrow{v_2} = \vec{0} \qquad \textbf{III-39}$$

Qui peut être réécrit en termes d'énergie cinétique moyenne :

$$\frac{1}{2}(N \times M)^2 \overline{v_N^2} = \frac{1}{2}(2 \times M)^2 \overline{v_2^2} \qquad \textbf{III-40}$$

On en déduit l'énergie cinétique moyenne de la molécule C_2 en fonction de l'énergie cinétique moyenne du fragment C_N :

$$\overline{\varepsilon_2} = \left(\frac{N}{2}\right)\overline{\varepsilon_N} \qquad \textbf{III-41}$$

L'énergie cinétique moyenne totale du couple [C_N + C_2] dans le référentiel du centre de masse est finalement donnée par :

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon_N^{total}} &= \overline{\varepsilon_N} + \overline{\varepsilon_2} \\ &= \left(1 + \frac{N}{2}\right)\overline{\varepsilon_N} \\ &= \frac{N+2}{2}\overline{\varepsilon_N} \end{aligned} \qquad \textbf{III-42}$$

En injectant cette relation dans la formule III-37, nous obtenons :

$$\overline{\varepsilon_N^*} = \frac{2}{N+2}\overline{\varepsilon_N^{total}} + \left(\frac{N}{N+2}\right)\overline{\varepsilon_{N+2}^*} \qquad \textbf{III-43}$$

Finalement, nous avons une relation de récurrence qui ne dépend que des énergies cinétiques moyennes libérées lors des dissociations successives de C_{60} jusqu'à la taille C_N. Nous connaissons tous les chemins de déclin possibles donc si nous déterminons cette énergie à

chaque étape de chaque chemin, alors nous pouvons calculer l'énergie cinétique moyenne des ions formés et la comparer à celles mesurée expérimentalement.

3. Propriétés générales sur la dissociation d'un agrégat

Lorsque nous enregistrons un spectre en énergie cinétique de photoions, nous mesurons l'énergie de recul de cations dont nous ignorons le chemin de désexcitation suivi jusqu'à la détection. Finalement, nous savons juste qu'il n'y a que deux processus de dissociation possibles :

Soit l'émission d'un fragment C_2 à partir d'un cation C_{N+2}^+ :

$$C_{N+2}^+ \rightarrow C_N^+ + C_2 \qquad \textbf{III-44}$$

Soit l'émission d'un fragment C_2 à partir d'un fragment neutre C_{N+2} :

$$C_{N+2} \rightarrow C_N + C_2 \qquad \textbf{III-45}$$

Les interactions mises en jeu dans les processus d'émission présentés ci-dessus sont respectivement du type « charge - dipôle induit » (équation III-44) et « dipôle induit - dipôle induit » (équation III-45). Nous avons vu dans le chapitre précédent que les distributions en énergie cinétique associées à ces dissociations peuvent s'écrire sous une forme générale (cf. équation II-63) :

$$P^N(\varepsilon) = \alpha \times \varepsilon^\gamma \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_b T_d}\right) \qquad \textbf{III-46}$$

Où $\gamma = 1/2$ si l'agrégat « père » est chargé (C_{N+2}^+) et $\gamma = 2/3$ si l'agrégat « père » est neutre (C_{N+2}). Le facteur α contient l'ensemble des termes indépendants de ε qui caractérisent les

propriétés intrinsèques de l'agrégat et du système émis (charge, taille, polarisabilité, …). T_d est la température du système « fils » (C_N ou C_N^+). Si l'agrégat « père » à une énergie interne E fixée, alors T_d est définie au premier ordre par (cf. équation III-9) :

$$\begin{aligned} T_d &= T_m^N\left(E - E_x^{N+2}\right) \\ &= \frac{E + E_0^N}{C_V^N} - \frac{E_x^{N+2}}{C_V^N} \end{aligned} \qquad \textbf{III-47}$$

Où E_x^{N+2} est l'énergie de dissociation du fragment « père » intervenant lors du processus x. $E_x^{N+2} = E_d^{N+2}$ si l'agrégat « père » est C_{N+2} et $E_x^{N+2} = E_d^{(N+2)+}$ si l'agrégat « père » est C_{N+2}^+. Les paramètres C_v^N et E_0^N sont la capacité calorifique et la correction à l'énergie interne de la courbe calorifique donnée par l'équation III-7.

En toute rigueur, il faudrait introduire une distribution d'énergie interne $g_{N+2}(E)$ pour caractériser l'excitation des agrégats « pères ». Nous savons que les simulations Monte Carlo permettent de déterminer exactement ces distributions. Toutefois, nous avons montré que l'énergie interne finale des cations C_N^+ est toujours centrée autour d'une énergie plus probable $\overline{E_N}$, indépendante du chemin de désexcitation suivi (cf. figure 45). Dans une première approche, nous n'allons donc considérer que les énergies internes moyennes aux différentes étapes du déclin. A partir de l'énergie moyenne finale des cations, nous déterminons l'énergie moyenne des fragments antérieurs en ajoutant simplement les énergies de liaison mises en jeu à chaque étape.

Rappelons que dans le cas des photoions, nous ne souhaitons pas faire une étude résolue en temps. Nous considérons le signal sur l'intégralité de la fenêtre temps de détection ($\Delta t \approx 100\text{ns}$).

Des deux remarques précédentes, nous considérons que le spectre en énergie donné par l'équation III-46 permet une représentation pertinente des distributions en énergie cinétique des deux processus de dissociation des fullerènes. Nous connaissons l'expression de l'énergie cinétique moyenne $\overline{\varepsilon_N^{total}}$ d'une telle distribution (cf. équation II-63) :

$$\overline{\varepsilon_N^{total}} = (\gamma + 1) k_b T_d \qquad \textbf{III-48}$$

Le calcul réalisé précédemment, pour déterminer l'énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire, demande la connaissance de l'énergie cinétique moyenne libérée lors des différents processus de formation d'un fragment C_N par émission d'une molécule C_2. Par conséquent, en substituant dans l'équation III-43 le terme $\overline{\varepsilon_N^{total}}$ par l'expression ci-dessus, nous pouvons finaliser notre calcul :

$$\overline{\varepsilon_N^*} = \frac{2}{N+2}(\gamma + 1) k_b T_d + \left(\frac{N}{N+2}\right)\overline{\varepsilon_{N+2}^*} \qquad \textbf{III-49}$$

Les simulations Monte Carlo donnent accès aux énergies internes moyennes $\overline{E_N}$ des cations d'ou l'on déduit leur température T_N égale à la température du système fils T_d au moment de la « détection ». En ajoutant les énergies de liaison des différentes étapes possibles, nous évaluons les températures moyennes de tous les fragments ayant précédé la formation du cation. On utilisera :

$$T_d = T_N = \frac{\overline{E_N} + E_0^N}{C_v^N} \qquad \textbf{III-50}$$

Prenons pour exemple C_{56}^+. L'énergie moyenne finale déterminée par Monte Carlo est $\overline{E_{56+}} = 31.3\text{eV}$ (cf. figure 45). Au moyen de la courbe calorifique (cf. équation III-7), nous calculons $C_v^{56+} = 0.0135\text{eV.K}^{-1}$ et $E_0^{56+} = 7.1\text{eV}$. La température de l'ensemble des cations détectés est donc $T_{56+} = 2850\text{K}$.

Nous calculons ensuite la température des fragments « parents » de C_{56}^+ en ajoutant les énergies de liaison de chaque étapes. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Fragments ioniques	Fragments neutres
$\overline{E_{56+}} = 31.3\text{eV} \Rightarrow T_{56+} = 2850\text{K}$	$\overline{E_{56}} = 38.4\text{eV} \Rightarrow T_{56} = 3380\text{K}$
$\overline{E_{58+}} = 39.7\text{eV} \Rightarrow T_{58+} = 3360\text{K}$	$\overline{E_{58}} = 46.8\text{eV} \Rightarrow T_{58} = 3870\text{K}$
$\overline{E_{60+}} = 49.8\text{eV} \Rightarrow T_{60+} = 3960\text{K}$	$\overline{E_{60}} = 57.4\text{eV} \Rightarrow T_{60} = 4490\text{K}$

En utilisant dans l'équation III-49 les températures calculées ci-dessus et en tenant compte du chemin suivi (γ=1/2 ou γ=2/3) et de la taille du fragment (N=58 ou N=56), nous pouvons évaluer l'énergie cinétique finale de C_{56}^{+}. Rappelons que $\overline{\varepsilon_{60}^{*}} = 0$ eV car la vitesse initiale des C_{60} est nulle. Il y a trois chemins possibles :

Dans le cas $C_{56}^{+} \rightarrow C_{56} \rightarrow C_{58} \rightarrow C_{60}$.

$$\overline{\varepsilon_{56}^{*}} = \frac{2}{56+2}\left(\frac{2}{3}+1\right)\cdot 8.62\times 10^{-5}\cdot 3380 + \left(\frac{56}{56+2}\right)\left[\frac{2}{58+2}\left(\frac{2}{3}+1\right)\cdot 8.62\times 10^{-5}\cdot 3870 + \left(\frac{58}{58+2}\right)\overline{\varepsilon_{60}^{*}}\right]$$

$$= 34.6\text{meV}$$

Dans le cas $C_{56}^{+} \rightarrow C_{58}^{+} \rightarrow C_{58} \rightarrow C_{60}$.

$$\overline{\varepsilon_{56}^{*}} = \frac{2}{56+2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\cdot 8.62\times 10^{-5}\cdot 2850 + \left(\frac{56}{56+2}\right)\left[\frac{2}{58+2}\left(\frac{2}{3}+1\right)\cdot 8.62\times 10^{-5}\cdot 3870 + \left(\frac{58}{58+2}\right)\overline{\varepsilon_{60}^{*}}\right]$$

$$= 30.6\text{meV}$$

Dans le cas $C_{56}^{+} \rightarrow C_{58}^{+} \rightarrow C_{60}^{+} \rightarrow C_{60}$.

$$\overline{\varepsilon_{56}^{*}} = \frac{2}{56+2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\cdot 8.62\times 10^{-5}\cdot 2850 + \left(\frac{56}{56+2}\right)\left[\frac{2}{58+2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\cdot 8.62\times 10^{-5}\cdot 3360 + \left(\frac{58}{58+2}\right)\overline{\varepsilon_{60}^{*}}\right]$$

$$= 26.7\text{meV}$$

Ce calcul montre que suivant le chemin emprunté par C_{60} lors de sa désexcitation, l'énergie cinétique moyenne des cations détectés peut différer de plusieurs meV. Dans une première

approche, nous avons calculé la probabilité de former un cation C_n^+ à partir de C_{60} se ionisant à la taille C_m (cf. figure 59). Nous pouvons ainsi pondérer notre calcul de l'énergie cinétique moyenne totale libérée lors de la formation de C_n^+.

$$C_{60} \rightarrow C_{58} \rightarrow \dots \rightarrow C_m$$
$$\downarrow$$
$$C_m^+ \rightarrow C_{m-2}^+ \rightarrow \dots \rightarrow C_n^+$$

C_m \ C_n^+	60	58	56	54	52	50	48	46	44
60	100%	64,6%	49,5%	27,8%	14,5%	4,2%	2,9%	2,5%	2,1%
58	0	35,4%	21,0%	18,0%	14,0%	5,5%	5,8%	5,7%	6,1%
56	0	0	29,5%	17,5%	12,8%	5,5%	5,8%	5,7%	5,1%
54	0	0	0	36,7%	19,6%	7,1%	6,4%	5,7%	6,1%
52	0	0	0	0	39,1%	10,6%	7,2%	7,5%	6,1%
50	0	0	0	0	0	67,1%	41,7%	30,3%	20,4%
48	0	0	0	0	0	0	30,2%	13,1%	9,2 %
46	0	0	0	0	0	0	0	29,5%	14,3%
44	0	0	0	0	0	0	0	0	30,6%

Figure 59 : Probabilités de former un fragment ionique C_n^+ à partir d'un agrégat C_{60} se ionisant à la taille C_m. Calcul réalisé à partir des simulations Monte Carlo pour les tailles allant de C_{60}^+ à C_{44}^+.

Dans le cas du fragment ionique C_{56}^+, l'énergie cinétique moyenne libérée est donc :

$$\overline{\varepsilon_{56}^*} = 0.495 \times 26.7 + 0.21 \times 30.6 + 0.295 \times 34.6$$
$$= 29.8\text{meV}$$

Nous présentons sur la figure 60 les résultats obtenus en reproduisant le calcul pour les tailles C_{58}^+, C_{54}^+, C_{52}^+, C_{50}^+, C_{48}^+, C_{46}^+ et C_{44}^+ :

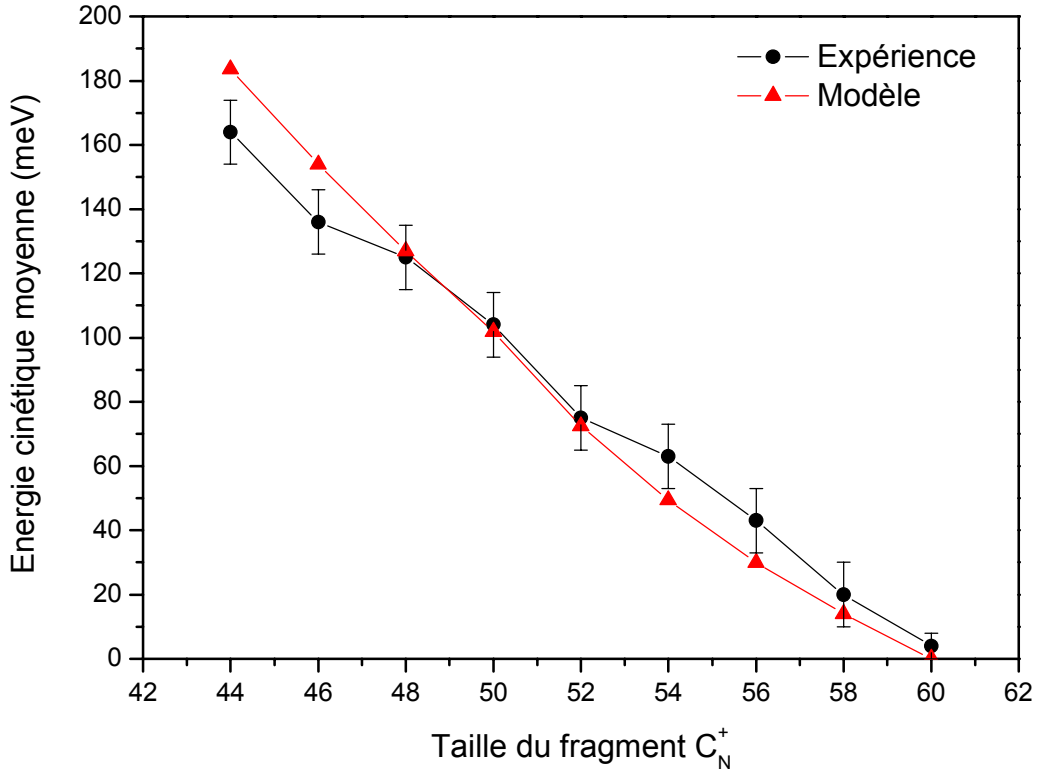


Figure 60 : Comparaison pour différentes tailles d'agrégats ioniques issus du déclin de C_{60} entre l'énergie cinétique moyenne expérimentale (point noir) et l'énergie cinétique moyenne estimée selon la méthode approchée dans ce paragraphe (triangle rouge). Le calcul est réalisé à partir de l'équation III-49 en utilisant les distributions en énergie interne finale obtenues via les simulations Monte Carlo (cf. figure 45).

Les énergies cinétiques moyennes calculées par l'intermédiaire des énergies internes extraites des simulations Monte Carlo sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Le programme développé pour rendre compte des spectres de temps de vol repose sur l'évaluation des taux d'émission déduits du modèle de la « balance détaillée ». L'analyse faite dans ce paragraphe offre donc une vérification supplémentaire de la validité du modèle mais surtout, elle met en évidence la cohérence de nos résultats traitant de l'étude de la désexcitation de C_{60}.

L'évolution quasi linéaire de l'énergie cinétique avec la diminution de la taille du fragment est une conséquence de la faible variation des énergies de dissociation associées à chaque fragment neutre ou ionique ($E_d^N \approx 8.4\text{eV}$). Pour assurer le passage d'une taille de fragment à la taille suivante plus petite, il faut au moins ajouter initialement l'énergie de dissociation de la dernière réaction. Les faibles variations entre les énergies de dissociation font que l'on ajoute initialement une quantité d'énergie presque constante pour passer d'une taille à une autre plus

petite. Finalement, la contribution apportée à l'énergie cinétique libérée suit la même évolution que l'énergie interne déposée.

Les énergies de liaisons et les préfacteurs utilisés dans les simulations Monte Carlo montrent une vraie compatibilité avec les résultats extraits des images de photoions. Toutefois, les énergies cinétiques mesurées étant moyennées sur toutes les étapes de dissociation, on ne peut pas extraire d'information précise sur une étape particulière. Contrairement au cas des photoélectrons, où nous ne regardions que l'ionisation retardée de C_{60} et où le modèle permettait de remonter assez directement au taux d'émission, nous n'avons pas accès à une évaluation des énergies et préfacteurs de dissociation.

4. Ajustement des spectres en énergie cinétique des photoions de C_{60}.

Les distributions d'énergie cinétique obtenues expérimentalement (dans le référentiel du laboratoire) correspondent à la superposition de plusieurs étapes de dissociation caractérisée soit par $\varepsilon^{1/2}\exp(-\varepsilon/k_b T_N)$ s'il s'agit de la dissociation d'un ion, soit par $\varepsilon^{2/3}\exp(-\varepsilon/k_b T_N)$ s'il s'agit de la dissociation d'un fragment neutre. Le profil du spectre final, associé à une taille, est donc une convolution complexe des deux expressions moyennée sur tous les chemins possibles. Le résultat d'une telle équation ne semble a priori pas trivial. Cependant, en ajustant nos spectres expérimentaux par une loi de la forme :

$$P(\varepsilon) = \alpha\varepsilon^{\gamma}\exp\left(\frac{-\varepsilon}{\beta}\right) \qquad \textbf{III-51}$$

où α et β sont des paramètres libres, on s'attend à ce que le facteur γ soit compris entre les deux valeurs limites 1/2 et 2/3. Notons que dans ce cas, la température n'a pas de sens puisqu'elle est une moyenne des températures des différents fragments issus de plusieurs chemins possibles. Elle ne caractérise donc pas l'état d'un système précis et nous préférons la remplacer par le paramètre β qui permet de déterminer l'énergie cinétique moyenne de la distribution III-54 par la relation :

$$\bar{\varepsilon} = (\gamma + 1)\beta \qquad \textbf{III-52}$$

Les résultats des ajustements obtenus avec la loi III-54 sont présentés ci-dessous :

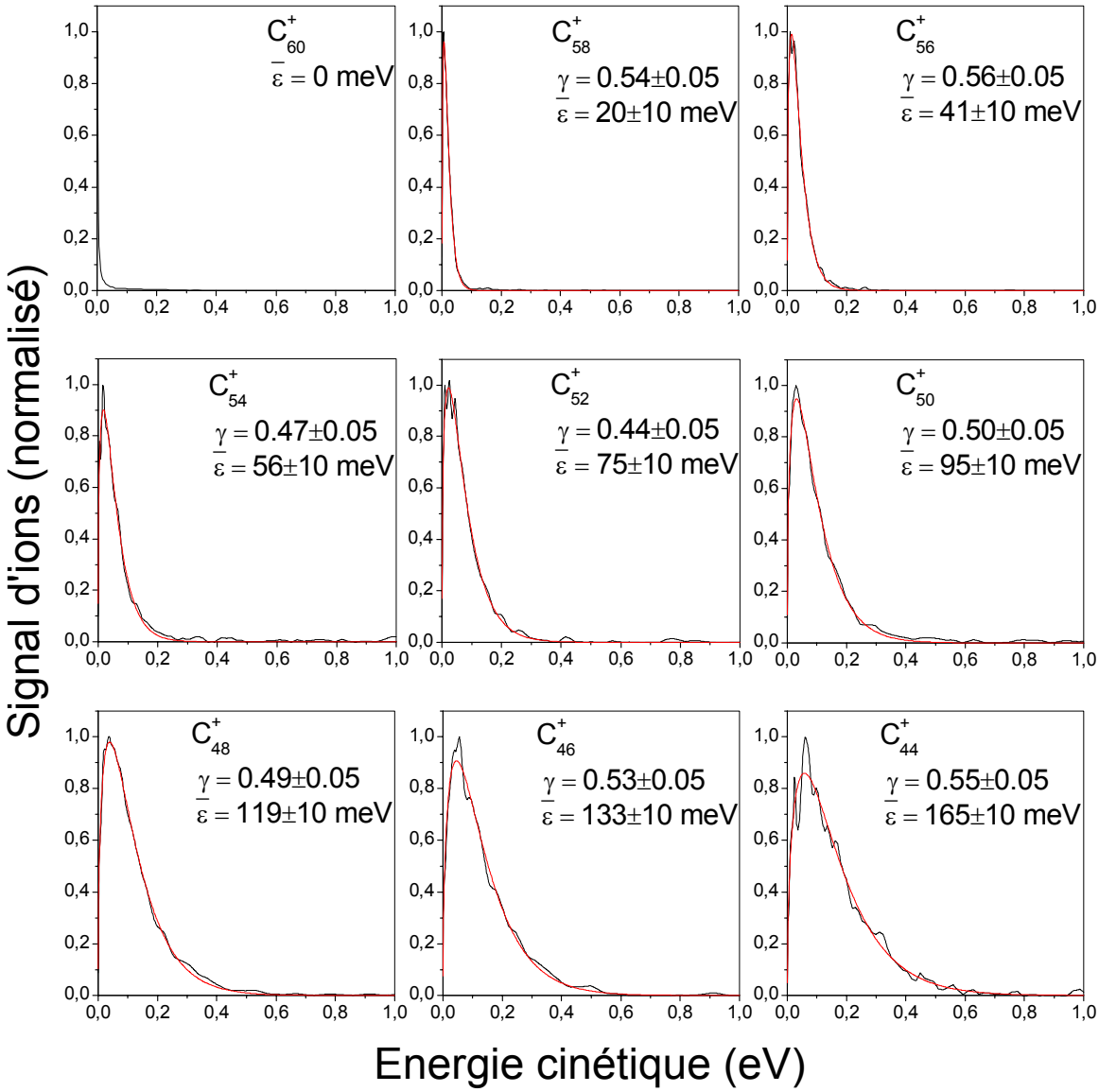


Figure 61 : Ajustement des spectres en énergie cinétique des photoions de C_{60} extraits des images brutes présentées dans la figure 56. De chaque taille est déduite une énergie cinétique moyenne dans le référentiel du laboratoire.

La valeur du paramètre γ extraite des ajustements des spectres en énergie cinétique, vérifie relativement bien cette seconde approche. En effet, avec l'incertitude sur la mesure, γ est bien confiné dans l'intervalle $[1/2;2/3]$. Notons toutefois que le profil des spectres semble mieux caractérisé par la valeur $\gamma = 1/2$. Enfin, nous pouvons calculer l'énergie cinétique moyenne de chaque cation dans le référentiel du centre de masse au moyen de l'équation III-52. Le résultat est présenté sur la figure 62 et comparé aux résultats précédents (cf. figure 60).

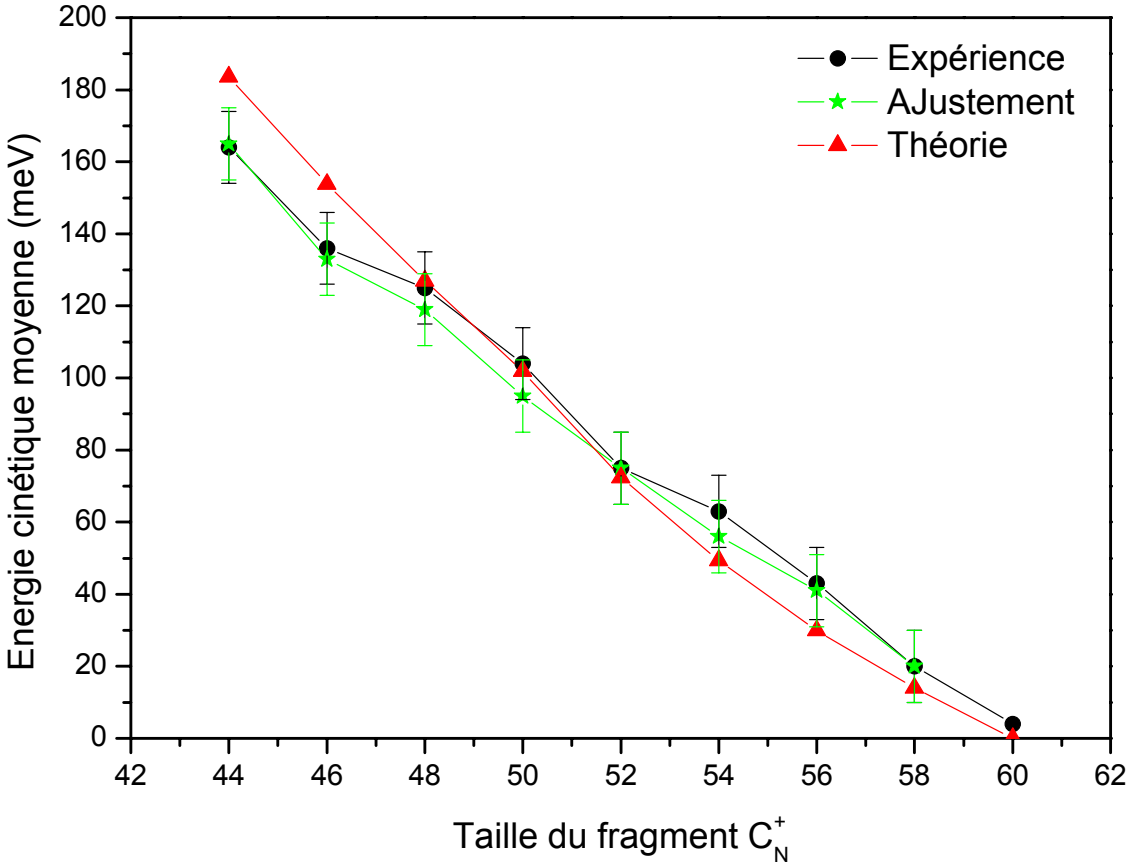


Figure 62 : Comparaison pour différentes tailles d'agrégats ioniques issus du déclin de C_{60} entre l'énergie cinétique moyenne expérimentale calculé par l'équation III-32 (points) et l'énergie cinétique moyenne expérimentale calculée à partir de l'équation III-53 (étoiles). Les énergies cinétiques sont évaluées dans le référentiel du laboratoire.

Les énergies cinétiques moyennes déterminées par l'ajustement des spectres expérimentaux sont, bien entendu, tout à fait comparables à celles déterminées par le calcul direct de la valeur moyenne des spectres (cf. équation III-49). Ces deux méthodes sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des simulations Monte Carlo ce qui conforte notre approche par le

modèle de « la balance détaillée ». Conceptuellement moins transparente, la méthode basée sur l'ajustement des spectres offre l'avantage de donner une expression empirique du profil des distributions en énergie cinétique issues de la multi-fragmentation d'un agrégat.

5. Synthèse

Le programme Monte Carlo que nous avons développé pour reproduire le spectre de temps de vol de C_{60}, repose sur l'utilisation des taux d'ionisation et de dissociation déduit du modèle de la « balance détaillée ». Combiné à une distribution en énergie initiale décrivant précisément l'excitation laser, le spectre simulé permet l'accès aux distributions en énergie interne des fragments produits lors la désexcitation du fullerène. A partir des distributions en énergies internes, nous pouvons calculer la température des fragments à chaque étape du déclin. Par ailleurs, le modèle donne l'expression de l'énergie cinétique moyenne en fonction de la température. Nous avons donc un moyen de déterminer l'énergie cinétique libérée, de C_{60} excité jusqu'à la détection d'un cation.

La méthode choisie n'utilise toutefois pas directement les distributions en énergie mais leur valeur moyenne. Au vu des résultats obtenus et comparés à l'expérience, cette approximation semble parfaitement adaptée. Les énergies cinétiques calculées sont tout à fait en accord avec celles mesurées directement sur les spectres en énergie. Cela conforte véritablement notre approche du processus de dissociation, et plus généralement des mécanismes de désexcitation mis en jeu dans ce type de système.

Pour aller plus loin dans l'analyse, nous pouvons développer notre calcul en considérant explicitement les distributions d'énergie interne de chaque fragment neutre ou ionique à chaque étape du déclin de C_{60}. Nous pouvons également déterminer les rapports de branchement des différents processus et les intégrer au calcul. Ainsi, nous pourrions reconstituer numériquement les spectres en énergie cinétique des photoions et déterminer avec plus de précision le déroulement des dissociations et des ionisations successives.

Les images des photoions associées aux simulations Monte Carlo constituent un ensemble cohérent qui valide les hypothèses statistiques de la théorie, et plus particulièrement du processus de dissociation. Cela permet également de confirmer, par une approche différente et originale, les taux d'émission et les valeurs des constantes publiées par d'autres auteurs.

Conclusion et perspectives

Les résultats présentés dans ces travaux de thèse concernent le dynamique de désexcitation du fullerène C_{60} après une excitation laser nanoseconde. Nous nous sommes intéressé à cet agrégat parce qu'il constitue un système modèle dans lequel apparaissent de nombreux processus d'émission fondamentaux difficiles à mettre en évidence avec d'autre système de taille équivalente. Ainsi, dans le régime nanoseconde et dans la gamme de temps d'observation à laquelle nous avons accès expérimentalement, la désexcitation de C_{60} s'effectue soit par l'émission d'un fragment C_2, soit par l'émission d'un électron retardé.

L'étude de la compétition entre ces deux voies de déclin c'est effectuée d'abord, par une étude des spectres de masse faisant apparaître explicitement les deux processus, ensuite, par une observation directe des électrons retardées au moyen d'un spectromètre à imagerie résolu en temps, et enfin, par l'observation, via l'imagerie résolue en masse, des fragments ioniques de C_{60} issus de l'émission successive de fragments C_2.

Notre analyse des processus d'émission montre que le model de la « balance détaillée » permet une bonne description des résultats obtenus. Cette approche est statistique et a d'abord été développée dans le but de caractériser l'ionisation retardée ; nous l'avons adapté à l'émission de petits fragments. Dans cette théorie, les taux d'émission peuvent s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius et le spectre en énergie cinétique de la particule émise dépend explicitement de l'interaction mise en jeu entre les deux systèmes finaux. L'imagerie donne accès à ce spectre et permet donc de vérifier par l'expérience les lois prédites par le modèle.

La résolution en temps de notre dispositif d'imagerie nous a permis de mesurer à différents délais, le spectre des photoélectrons de C_{60} d'où l'on peut extraire une température moyenne caractérisant l'agrégat après ionisation. Le fait remarquable est que le modèle connecte directement cette température au taux de déclin du système. Cela donne des précieuses information sur l'énergie et le préfacteur de dissociation de C_{60}. La valeur du préfacteurs de dissociation déterminée par nos expériences ($\omega_d^{60} = 1.2 \times 10^{22} s^{-1}$) est en accord avec celle proposée récemment par plusieurs équipes de recherche. En revanche, l'incertitude sur les

températures mesurée induit une incertitude forte sur la qualité de nos ajustements et ne permet pas une détermination simultanée et précise de l'énergie et du préfacteur de dissociation.

La résolution en masse de l'imageur a permis de mesurer le spectre en énergie cinétique des ions produits lors de la désexcitation de C_{60}. On extrait de ces spectres l'énergie cinétique moyenne finale acquise par les ions après l'émission d'un ou plusieurs fragment C_2. Dans ce cas, nous n'avons pas accès à la température du système « fils » car la complexité du processus de déclin conduisant à la formation d'un cation précis, fait que le spectre final est la convolution de plusieurs spectres attribués aux différentes étapes de la désexcitation. Le tout étant finalement moyenné sur tous les chemins accessibles. Le calcul des énergies moyennes internes des agrégats à chaque étape du déclin a été rendu possible par le développement d'un programme Monte Carlo basé sur l'évaluation des taux d'émission donnés par le modèle. Les énergies internes ainsi calculées permettent à partir de l'expression du spectre en énergie, de déterminer l'énergie cinétique moyenne libérée dans un processus d'émission particulier. En sommant ces énergies cinétiques depuis C_{60} jusqu'à l'ion considéré, nous sommes capables de retrouver le résultats de l'expérience avec une bonne précision.

Notons également que les simulations Monte Carlo ont permis une compréhension générale des processus étudiés. Outre la qualité de la simulation qui semble confirmer les valeurs des différentes énergies de liaison publiées récemment, les simulations donnent accès à une connaissance assez complète du profil de la distribution en énergie initiale liée au processus d'excitation et des limites d'observation imposées par la vitesse du jet moléculaire ou par les tensions d'extraction et d'accélération des spectromètres.

C_{60} a été considérablement étudier ces dernières années, notamment lors d'un réseau européen auquel notre équipe a participé entre 2000 et 2004 (European Cluster Cooling Network). Ce fullerène a d'ailleurs été l'un des centres d'intérêts prioritaires du réseau. Le modèle de la « balance détaillé » semble avoir convaincu par sa simplicité et par l'efficacité qu'il donne quant à la description des phénomènes statistiques mise en jeu après une excitation laser nanoseconde. Les trois approches expérimentales que nous avons proposées dans ce manuscrit tendent à confirmer de manière globale l'ensemble des résultats donnés par ce modèle.

Quelques perspectives :

Une étude intéressante à mener sur C_{60} concerne le comportement des différents processus en compétition dans le cas de modes d'excitation différents. Cela a été fait, en partie, avec les expériences réalisées dans le régime femtoseconde où l'on montre que l'ionisation retardée disparaît complètement au profit d'une ionisation directe. Précisons que l'essentiel des expériences menées sur C_{60} utilisent une longueur d'onde du proche UV afin de déposer suffisamment d'énergie dans l'agrégat pour pouvoir activer les processus d'ionisation ou de dissociation. Dans ce cas, le nombre de photons absorbés est peu élevé (de 10 à 30 photons). De ce fait, la distribution en énergie interne est très large et on ne peut contrôler correctement le degré d'excitation du fullerène.

G. von Helden et ses collaborateurs ont montré qu'une excitation résonnante multiphotons dans l'IR, réalisée avec le laser à électron libre FELIX, permet la production de fullerènes chauds avec une énergie interne relativement bien définie en raison du plus grand nombre de photons absorbés (~750 photons) [66, 67]. Dans ces conditions, la largeur de la distribution d'énergie interne est en effet nettement plus étroite que dans l'UV. Les premières expériences montrent un spectre de masse ne contenant que des ions C_{60}^{+}. Cela s'oppose à la structure complexe du spectre de masse enregistré dans le proche UV, où la grande largeur de la distribution en énergie interne conduit à l'activation de toutes les voix de désexcitation. FELIX offre un véritable avantage quant à la qualité du contrôle du flux de photons.

L'objectif pour nous, serait de compléter les études réalisées par spectrométrie de masse avec des mesures effectuées au moyen de l'imagerie résolue en temps. Seul ce type de dispositif permet une étude directe de la dynamique des électrons émis par C_{60} sur une gamme de temps allant de 1µs à 100µs. Notons qu'une série de mesures a déjà été effectuées en 2005. Les spectres en énergie cinétique enregistrés au cours des premières microsecondes après l'excitation laser ne présentent pas une décroissance exponentielle caractéristique de l'ionisation retardée de C_{60}. Le spectre de photoélectrons obtenu dans ces expériences est absolument non thermal, ce qui s'oppose à l'image intuitive d'un chauffage direct du fullerène quand l'excitation vibrationnelle est activée. Nous ignorons encore la nature de cet effet et souhaitons effectuer une seconde série de mesures pour se convaincre qu'il ne s'agit pas artéfact expérimental.

En parallèle de ces expériences, notre équipe pourrait étendre ses recherches à des systèmes plus complexes que l'agrégat hautement symétrique qu'est C_{60}. L'ionisation retardée peut, par exemple, permettre l'étude de la structure électronique d'un agrégat comme l'ont montré E. Surber et A. Sanov (E. Surber et A. Sanov, PRL, **90**, 093001 (2003)) en comparant les spectres d'énergie obtenus pour $(OCS)_2^-$ et $(OCS)_2^- - H_20$. La présence d'une ionisation retardée révèle le caractère covalent de la structure $(OCS)_2^-$ et la présence d'états faiblement liée.

Enfin, nous souhaitons développer la technique d'imagerie avec la fabrication d'un microscope de photoionisation. Les expériences envisagées s'intéresseront dans un premier temps à l'atome de lithium, puis s'étendront à des molécules diatomiques. Dans ces expériences, les photoélectrons émis ont une faible énergie cinétique. De ce fait, les trajectoires sont fortement influencées par l'interaction coulombienne avec le cœur ionique formé. Ces trajectoires ne sont donc plus de simples paraboles mais des trajectoires complexes qui vont interférer entre elles. L'étude de l'interférogramme observé au niveau du détecteur donnera accès à un grand nombre d'informations sur la structure électronique de l'atome. La microscopie de photoionisation semble ouvrir la voie à un nouveau champ d'investigation en physique atomique et moléculaire.

Bibliographie

1. R.E. Smalley, *Laser studies of metal cluster beams.* Laser chem, 1983. **2**: p. 167.
2. S.J. Riley, E.K. Parks, C.R. Mao, L.G. Pobo, S. Wexler, *Generation of continuous beam of refractory metal clusters.* J. Chem. Phys., 1982. **86**: p. 3911.
3. M. Karas, D. Bashmann, U. Barh, F. Hillenkamp, *Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds.* International Journal of Mass Spectrometry, 1987. **78**: p. 53.
4. A. Kantrowitz, J. Grey, *A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical.* Rev. Sci. Instrum., 1951. **22**(5): p. 328.
5. D.M. Lubman, *How isolated are molecules in a molecular beam.* J. Phys. Chem., 1982. **86**: p. 1129.
6. H. Haberland, *Velocity distribution of supersonic nozzle beams.* Rev. Sci. Instrum., 1985. **56**(9): p. 1712.
7. W.C. Wiley, I.H. McLaren, *Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution.* The review of scientific instruments, 1955. **26**(12): p. 1150.
8. S. Diaz-Tendero, M. Alcami, F. Martin, *Theoretical study of ionization potentials and dissociation energies of C_n^{q+} fullerenes (n=50-60, q=0,1 and 2).* J. Chem. Phys., 2003. **119**(11): p. 5545.
9. E.E.B. Campbell, K. Hoffmann, H. Rottke, I.V. Hertel, *Sequential ionization of C_{60} with femtosecond laser pulses.* J. Chem. Phys., 2001. **114**: p. 1716.
10. M. Tchaplyguine, K. Hoffmann, O. Duhr, H. Hohmann, G. Korn, H. Rottke, M. Wittmann, I.V. Hertel, E.E.B. Campbell, *Ionization and fragmentation of C_{60} with sub-50 fs laser pulses.* J. Chem. Phys., 2000. **112**: p. 2781.
11. D.W. Chandler, P.L. Houston, *Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization.* J. Chem. Phys., 1987. **87**: p. 1445.
12. H. Helm, N. Bjerre, M.J. Dyer, D.L. Huestis, M. Saeed, *Images of photoelectrons formed in intense laser fields.* Phys. Rev. Letters, 1993. **70**: p. 3221.
13. C. Bordas, F. Lépine, C. Nicole, M.J.J. Vrakking, *Semiclassical of photoionization microscopy.* Phys. Rev. A, 2003. **68**: p. 012709.

14. B. Whitaker, *Imaging in molecular dynamics : technology and applications.* Cambridge University Press, 2003.
15. C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, D.L. Huestis, *Photoelectron imaging spectrometry : principle and inversion method.* Rev. Sci. Instrum., 1996. **67**: p. 2257.
16. A.T.J.B. Eppink, D.H. Parker, *Velocity map imaging of ions and electrons using electronic lenses : Application in photoelectron and photofragmentation ion imaging of molecular oxygen.* Rev. Sci. Instrum., 1997. **68**(9): p. 3477.
17. Y.D. Demkov, V.D. Kondratovich, V.N. Ostrovskty, *Interference of electrons resulting from the photoionization of an atom in an electric field.* JETP Letter, 1981. **34**(8): p. 403.
18. H.L. Offerhaus, C. Nicole, F. Lépine, C. Bordas, F. Rosca-Pruna, M.J.J. Vrakking, *A magnifying lens for velocity map imaging of photoelectrons and ions.* Rev. Sci. Instrum., 2001. **72**(8): p. 3245.
19. B. Baguenard, J.B. Wills, F. Pagliarulo, F. Lepine, B. Climen, M. Barbaire, C. Clavier, M.-A. Lebault, C. Bordas, *Velocity-Map imaging electron spectrometer with time resolution.* Rev. Sci. Instrum., 2004. **75**(2): p. 324.
20. O. K. Rice, H.C. Ramsperger, *Theory of unimolecular gas reactions at low pressures.* The Journal of the American Chemical Society, 1927. **49**(7): p. 1617.
21. L.S. Kassel, *Studies in homogeneous gas reactions I.* J. Chem. Phys., 1928. **32**: p. 225.
22. L.S. Kassel, *Studies in homogeneous gas reactions II : Introduction of quantum theory.* J. Chem. Phys., 1928. **32**: p. 1065.
23. V. Weisskopf, *Statistics and nuclear reactions.* Phys. Rev., 1937. **52**: p. 295.
24. P.C. Engelking, *Determination of cluster binding energy from evaporative lifetime and average kinetic energy release : Application to $(CO_2)_n^+$ and Ar_n^+clusters.* J. Chem. Phys., 1987. **87**(2): p. 936.
25. K. Hansen, *Statistical emission processes of clusters.* Philosophical Magazine B, 1999. **79**(9): p. 1413.
26. J.U. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen, *On the concept of temperature for a small isolated system.* J. Chem. Phys., 2001. **114**(15): p. 6518.
27. B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique Statistique.* Hermann edition, 2001.
28. K. Hansen, *Lecture notes on statistical physics of nanoparticules.* Chalmers university of technology and Gothenburg University, 2004.
29. C.E. Klots, *The evaporative ensemble.* Z. Phys. D, 1987. **5**: p. 83.

30. K. Gluch, S. Matt-Leubner, O. Echt, R. Deng, J.U. Andersen, P. Scheier, T.D. Märk, *On the kinetic energy release distribution for C_2 evaporation from fullerene ions.* Chem. Phys. Letters, 2004. **385**: p. 449.
31. J.U. Andersen, E. Bonderup, *Classical dielectric models of fullerenes and estimation of heat radiation.* Eur. Phys. J. D, 2000. **11**: p. 413.
32. C.E. Klots, *Unimolecular reactions in a spherically symmetric potential. II. Some tractable potentials.* J. Chem. Phys., 1993. **100**(2): p. 1035.
33. C.E. Klots, *Unimolecular decomposition in a spherical symmetric potential.* J. Chem. Phys., 1993. **98**(2): p. 1110.
34. K. Hansen, O. Echt, *Thermoionic emission and fragmentation of C_{60}.* Phys. Rev. Letters, 1997. **78**(12): p. 2337.
35. K. Mehlig, K. Hansen, M. Heden, A. Lassesson, A.V. Bulgakov, E.E.B. Campbell, *Energy distribution in multiple photon absorption experiments.* J. Chem. Phys., 2004. **120**(9): p. 4281.
36. H.W. Kroto, *C_{60} : Buckminsterfullerene.* Chem. Rev., 1991. **91**: p. 1213.
37. W. Krätschmer, L.D. Heat, K. Fostiropoulos, D.R. Huffmann, *Solid C_{60}.* Nature, 1990. **347**: p. 354.
38. P. Wurz, K. Lykke, *Multiphoton excitation, Dissociation, and Ionization.* J. Phys. Chem., 1992. **96**: p. 10129.
39. C. Lifshitz, *Carbon cluster.* International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **200**: p. 423.
40. E.E.B. Campbell, G. Ulmer, I.V. Hertel, *Delayed ionization of C_{60} and C_{70}.* Phys. Rev. Letters, 1991. **67**(15): p. 1986.
41. S.C. O'Brien, J.R. Heath, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Photophysics of buckminsterfullerene and other carbon cluster ions.* J. Chem. Phys., 1987. **88**(1): p. 220.
42. M.E. Geusic, M.F. Jarrold, T.J. McIlrath, R.R. Freeman, W.L. Brown, *Photodissociation of carbon cluster cations.* J. Chem. Phys., 1986. **86**(7): p. 3862.
43. E.E.B. Campbell, K. Hoffmann, I.V. Hertel, *The transition from direct to delayed ionisation of C_{60}.* Eur. Phys. J. D, 2001. **16**: p. 345.
44. E.E.B. Campbell, K. Hansen, *From above threshold ionisation to statistical electron emission : The laser pulse-duration dependence of C_{60} photoelectron spectra.* Phys. Rev. Letters, 2000. **84**(10): p. 2128.

45. F. Rohmund, M. Heden, A.V. Bulgakov, E.E.B. Campbell, *Delayed ionization of C_{60} : The competition between ionization and fragmentation revisited.* J. Chem. Phys., 2001. **115**(7): p. 3068.
46. S. Matt, O. Echt, P. Scheier, T.D. Märk, *Binding energy of C_{60}^+ revisited - What is the problem?* Chem. Phys. Letters, 2001. **348**: p. 194.
47. C.E. Klots, *Evaporation fom small particules.* J. Phys. Chem., 1988. **92**: p. 5864.
48. P. Stampfli, T.D. Märk, *Comment on "Thermionic Emission and Fragmentation of C_{60}".* Phys. Rev. Letters, 1999. **82**(2): p. 459.
49. S. Tomita, J.U. Andersen, C. Gottrup, P. Hvelplund, U.V. Pedersen, *Dissociation energy for C_2 loss from fullerene cations in storage ring.* Phys. Rev. Letters, 2001. **87**(7): p. 073401-1.
50. J. Laskin, B. Hadas, T.D. Märk, C. Lifshitz, *New evidence in favor of a high (10eV) C_2 binding energy in C_{60}.* International Journal of Mass Spectrometry, 1998. **177**: p. L9.
51. K. Hansen, E.E.B. Campbell, O. Echt, *The frequency factor in statistical fullerene decay.* International Journal of Mass Spectrometry, 2006. **252**: p. 79.
52. J.U. Andersen, C. Brink, P. Hvelplund, M.O. Larson, B. Bech Nielsen, H. Shen, *Radiative Cooling of C_{60}.* Phys. Rev. Letters, 1996. **77**(19): p. 3991.
53. J.U. Andersen, C. Gottrup, K. Hansen, P. Hvelplund, M.O. Larson, *Radiative cooling of fullerene anions in a storage ring.* Eur. Phys. J. D, 2001. **17**: p. 189.
54. C. Lifshitz, *C_2 binding energy in C_{60}.* International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **198**: p. 1.
55. B. Tsipinyuk, A. Budrevich, M. Grinberg, E. Kolodney, *Impact induced vibrational excitation in surface scattering of hyperthermal neutral C_{60} molecule.* J. Chem. Phys., 1996. **106**(6): p. 2449.
56. J.A. Zimmerman, J.R. Eyler, *"Magic number" carbon clusters : Ionization potentials and selective reactivity.* J. Chem. Phys., 1991. **94**(5): p. 3556.
57. K. Gluch, S. Matt-Leubner, O. Echt, B. Concina, P. Sheier, T.D. Märk, *High-resolution Kinetic energy release distribution and dissociation energies for fullerene ions Cn+, 42<n<90.* J. Chem. Phys., 2004. **121**(5): p. 2137.
58. S. Matt, O. Echt, M. Sonderegger, R. David, P. Scheier, J. Laskin, C. Lifshitz, T.D. Märk, *Kinetic energy release distributions and evaporation energies for metastable fullerene ions.* J. Phys. Chem. Lett, 1999. **303**: p. 379.
59. B. L. Zhang, C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, *Systematic study of structures and stabilities of fullerenes.* Phys. Rev. B, 1992. **46**: p. 7333.

60. J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff, *Standard Enthalpies of Formation of Fullerenes and Their Dependence on Structural Motifs.* J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**: p. 8265.
61. O.V. Boltalina, I.N. Ioffe, L.N.Sidorov, G. Seifert, K. Vietze, *Ionization Energy of Fullerenes.* J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**(40): p. 9745.
62. E. Kolodney, A. Budrevich, B. Tsipinyuk, *The thermal energy dependence (10-20 eV) of electron impact induced fragmentation of C_{60} in molecular beams : Experiment and model calculations.* J. Chem. Phys., 1995. **102**(23): p. 9263.
63. S. Tomita, J.U. Andersen, K. Hansen, P. Hvelplund, *Stability of Buckminsterfullerene, C_{60}.* Chem. Phys. Letters, 2003. **382**: p. 120.
64. B. Concina, S. Tomita, J.U. Andersen, P. Hvelplund, *Delayed ionisation of C70.* Eur. Phys. J. D, 2005. **34**: p. 191.
65. F. Lépine, C. Bordas, *Time-dependent spectrum of thermionic emission from hot clusters : Model and example of C_{60}.* Physical review A, 2004. **69**: p. 053201-1.
66. G. von Helden, I. Holleman, G.M.H. Knippels, A.F.G. van der Meer, G. Meijer, *Infrared Resonance Enhanced Multiphoton Ionization of Fullerenes.* Phys. Rev. Letters, 1997. **79**(26): p. 5234.
67. G. von Helden, I. Holleman, A.J.A. van Roij, G.M.H. Knippels, A.F.G. van der Meer, G. Meijer, *Shedding New Light on Thermionic Electron Emission of Fullerenes.* Phys. Rev. Letters, 1998. **81**(9): p. 1825.

“ Il n’est rien vers quoi la nature nous ait plus portés, semble-t-il, que la vie en société, et Aristote dit que les bons législateurs se sont plus souciés de l’amitié que de la justice. Et c’est bien par l’amitié, en effet, que la vie en société atteint sa perfection. Car en général, les relations qui sont bâties sur le plaisir ou le profit, celles que le besoin, public ou privé, provoque et entretient, sont d’autant moins belles et nobles, sont d’autant plus éloignées de l’amitié véritable, qu’elles mélangent avec celle-ci d’autres causes, d’autres buts, et d’autres fruits qu’elle-même.

Et aucune de ces quatre sortes anciennes d’amitié : ordinaire, de condition sociale, d’hospitalité, ou amitié amoureuse, ne lui correspondent vraiment, même si on les prend ensemble. ”

Michel de Montaigne, Essais, « De l'Amitié »

Titre : Etude des mécanismes de désexcitation de C_{60} : ionisation retardée et émission C_2

Résumé : Cette thèse est consacrée à l'étude des mécanismes de refroidissement du fullerène C_{60} après une excitation laser nanoseconde. Dans ce régime temporel, l'énergie absorbée est redistribuée sur tous les degrés de liberté de l'agrégat provoquant une cascade de fragmentations par émission de molécules C_2. Un processus d'ionisation retardée est mis en évidence pour chaque taille d'agrégat produit. Les cations ainsi formés peuvent à leur tour se fragmenter par émission de C_2. Notre dispositif expérimental, constitué d'un spectromètre à imagerie résolu en temps type velocity-map combiné à un spectromètre de masse à temps de vol type Wiley-McLaren, permet d'extraire les spectres en énergie cinétique des photoélectrons ou des photoions issus de la chaîne de désexcitation de C_{60}. Ces spectres sont comparés à un modèle statistique basé sur le formalisme de Weisskopf. Un algorithme Monte Carlo a été développé afin de reconstituer le spectre de temps de vol de C_{60}. Les informations extraites des simulations, tels les énergies internes et les rapports de branchement à chaque étape du déclin, complètes idéalement l'analyse des processus mis en jeu.

Mots-clefs : Agrégat, C_{60}, ionisation retardée, dissociation C_2, Weisskopf, imagerie velocity-map, temps de vol Wiley-McLaren, Monte Carlo.

Title : Study of relaxation mechanisms of C_{60} : delayed ionisation and C_2 emission

---

Summary : This thesis is dedicated to the study of C_{60} fullerene cooling mechanisms after a nanosecond laser excitation. In this temporal mode, absorbed energy is redistributed to all cluster's degrees of freedom causing a fragmentation cascade by emission of C_2 molecules. A process of delayed ionisation is highlighted for each size of produced clusters. Then the formed cations can fragment by emission of C_2. Our experimental device is made of a time-resolved velocity-map imaging spectrometer combined with a Wiley-McLaren time-of-flight mass spectrometer. It allows extracting the kinetic energy spectra from the photoelectrons or photoions that result from the C_{60} relaxation chain. These spectra are compared with a statistical model based on Weisskopf's formalism. A Monte Carlo algorithm was developed in order to rebuild the C_{60} time-of-flight spectrum. The information extracted from simulations, like the internal energies or the branching ratios at each decay stage, perfectly complete the analysis of the involved processes.

Key words : Cluster, C_{60}, delayed ionisation, C_2 dissociation, Weisskopf, velocity-map imaging, Wiley-McLaren time-of-flight, Monte Carlo.

Adresse du laboratoire : Unité Mixte de Recherche (UMR 5579) CNRS / UCB Lyon I
Domaine scientifique de la Doua – Université Claude Bernard Lyon I
Bâtiment Alfred Kastler, 43 Boulevard de 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex France