



HAL
open science

Dynamique de photofragmentation de petits agrégats d'Argon et de molécules biologiques : nouvel outil par piégeage et corrélation vectorielle.

Valéria Lepère

► **To cite this version:**

Valéria Lepère. Dynamique de photofragmentation de petits agrégats d'Argon et de molécules biologiques : nouvel outil par piégeage et corrélation vectorielle.. Biophysique [physics.bio-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT : . tel-00106744

HAL Id: tel-00106744

<https://theses.hal.science/tel-00106744v1>

Submitted on 16 Oct 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 : 8372

UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI CENTRE SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES de l'Université Paris-Sud XI

Spécialité : Physico Chimie Moléculaire

Par

Valéria LEPÈRE



Soutenue le 22 Septembre 2006 devant la commission d'examen composée de :

M. Philippe Bréchnac, Université Paris-Sud XI

M. Philippe Cahuzac, Université Paris-Sud XI

M. Philippe Dugourd, Université Claude Bernard Lyon I

Mme. Jacqueline Fayeton, Université Paris-Sud XI

M. Christophe Jovet, Université Paris-Sud XI

M. Jean-Marc L'Hermite, Université Paul Sabatier Toulouse III

Président

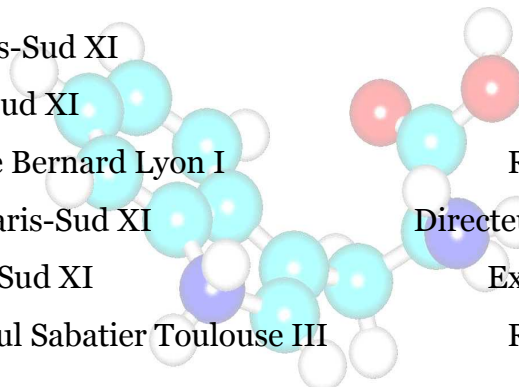
Invité

Rapporteur

Directeur de thèse

Examineur

Rapporteur



Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier messieurs Philippe Dugourd et Jean-Marc L'Hermite pour avoir accepté d'examiner et de juger mon travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également monsieur Philippe Bréchnac d'avoir présidé le jury de thèse ainsi que monsieur Philippe Cahuzac pour avoir accepté, à la dernière minute, de participer à la soutenance.

J'adresse également mes remerciements à Victor Sidis, directeur du Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, de m'avoir accueillie et permise d'effectuer ma thèse durant ces trois dernières années.

Le travail présenté ici n'aurait pu être réalisé sans l'aide et le soutien de tous les membres de l'équipe Agrégats. Je remercie chaleureusement ma directrice de thèse Jacqueline Fayeton qui m'a ouvert les portes du monde de l'expérience scientifique et m'en a appris toutes les ficelles. Sans sa disponibilité permanente auprès de l'expérience, ce travail n'aurait pu aboutir. J'adresse également toute ma gratitude à Yan Picard pour son soutien, sa gentillesse et ses dépannages informatique, toujours juste après le coup de téléphone..., sans compter les innombrables crises de fou rire (surtout quand on bobine le détecteur). Dans l'équipe, il y a aussi Karine Wohrer, Michel Barat et Bruno Lucas que je remercie sincèrement pour leurs patiences, explications et conseils précieux.

Je tiens également à remercier Christophe Juvet d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour toutes les discussions que nous avons pu partager ensemble durant ces trois années, sans oublier ses critiques pertinentes pour faire avancer le shmilblick !!

J'adresse un grand MERCI à Jacky Legendre, aujourd'hui débordé à la retraite, et à Albert Kaladjian, parti de l'autre côté de Paris, pour leur gentillesse, leur amitié et leur aide

dans la réalisation technique de ce travail. Merci aussi à toute les équipes de mécanicien et les équipes d'électronicien du laboratoire et du PPM pour leur soutien technique, ainsi qu'à Robert Sellem pour son aide aux problèmes d'acquisition de données.

Merci à tous les membres du laboratoire en particulier aux trois secrétaires pour leur sourire et leur soutien administratif permanent, domaine dans lequel je me perds facilement.

Merci à Fabrice, Hugues et Jean-Philippe, les totes du LCP, avec qui j'ai passé de très très bons midis. Un merci s'adresse particulièrement aux récents docteurs Iyas, Patrick et Fabrice ainsi qu'aux futurs Mathieu, Damien, Caroline et Adnan qui m'ont supportée pendant ces trois années avec mes délires passagers et surtout pendant la difficile période de rédaction.

Une pensée personnelle s'adresse à mes parents et sœurs qui m'ont eux aussi supportée la semaine mais aussi le week-end et soirées à m'écouter parler physique à table. Merci à eux.

Enfin, je remercie Julien que j'ai rencontré en cours de thèse et qui n'a cessé de me motiver et de me faire avancer pour terminer cette aventure. Merci aussi pour les nombreuses corrections apportées au manuscrit réalisées outre-atlantique.

Sommaire

Introduction	7
Références de l'introduction	13
Chapitre I. Dispositif expérimental	15
A. Description générale de l'expérience	17
B. La source d'ions	19
1) Source d'agrégats - jet supersonique et impact électronique	21
a) Principe de fonctionnement du jet supersonique	21
b) Caractéristiques du jet d'argon neutre	23
c) Formation des agrégats	25
d) Ionisation	27
e) L'accélération, le hachage et la déflexion.....	29
2) Source d'ions moléculaires complexes – Electrospray	33
a) Principe de fonctionnement général.....	34
b) Notre montage de l'Electrospray	35
C. Le piège à ions électrostatique	38
D. La post-accélération et la zone d'interaction	40
E. L'analyseur électrostatique	42
F. Le système de détection	45
1) Détection de la particule ionique : anode résistive.....	46
2) Détection des particules neutres : lignes à retard	48
3) Caractéristiques générales de l'ensemble de détection	50

G. Les lasers	51
1) Le laser nanoseconde	51
2) Le laser femtoseconde.....	53
H. La synchronisation temporelle de l'expérience.....	54
1) La détection des particules neutres en fonction du temps.....	55
2) La détection des particules neutres et ionisée à un temps donné	56
I. Les différentes expériences réalisables	57
Annexe : Le détecteur à temps mort nul.....	59
Références du Chapitre I.....	65

Chapitre II. Piège à ions électrostatique..... 67

A. Introduction	69
B. Principe général de fonctionnement	71
C. Montage.....	73
1) Montage mécanique	73
2) Montage électrique.....	75
a) Montage des électrodes.....	75
b) Anneau « pick-up ».....	76
D. Réglages du piège - synchronisation.....	81
1) Pré-sélection en masse	84
2) Conditions d'oscillations – Synchronisation.....	84
3) Etude en fonction des oscillations.....	89
4) Régimes de stabilité	91
5) Nombre d'ions minimum critique	92
6) Résolution en masse	94
E. Conclusion	98
Références du Chapitre II	99

Chapitre III. Ar_2^+ métastable	101
A. Etats des connaissances	104
B. Formation de Ar_2^+	108
1) L'ionisation associative.....	108
2) L'ionisation directe de Ar_2	108
3) L'évaporation issu d'un Ar_n^+	110
C. Les différentes voies de fragmentation et de dissociation	111
1) Les fragmentations CID et DCT	111
2) Les désexcitations	113
D. Mesure expérimentale	114
1) Rappel de l'expérience	115
2) Données expérimentales.....	116
3) Paramètres extraits : temps de vie et population relative	119
a) Méthode	119
b) Résultats.....	121
4) Variation du temps de vie et de la population relative en fonction des conditions de sources.....	123
E. Discussion	125
F. Conclusion	127
Références du Chapitre III	129

Chapitre IV. Photofragmentation des agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+
..... **133**

A. Introduction	137
B. Expérience	138
1) Rappel de l'expérience	138
2) Analyse des données expérimentales	139

a.	Procédure de traitement des données	139
b.	Cinématique inverse et grandeurs pertinentes	143
c.	Coïncidences : vraies ou fausses	145
d.	Représentation : diagrammes mono ou bidimensionnel	148
e.	Représentation : corrélation ZZ	149
f.	Représentation : diagramme de Dalitz	150
g.	Règles de sélection en photoexcitation	152
h.	Limitation angulaire du système de détection	154
i.	Principe de la simulation	155
C. Photofragmentation de Ar_2^+		156
1)	Courbes d'énergie potentielle	157
a.	Sans couplage spin-orbite	157
b.	Avec couplage spin-orbite	158
2)	Résultats : analyse en temps et en position	159
a.	Excitation parallèle ou perpendiculaire	159
b.	Polarisation verticale	161
c.	Polarisation horizontale	163
3)	Résultats : analyse en énergie et en angle	167
4)	Interprétation	171
a.	Comparaison avec la simulation	171
b.	Interprétation grâce aux données spectroscopiques	174
5)	Conclusion	175
D. Photofragmentation de Ar_3^+		176
1)	Géométrie du trimère	177
a.	Isomères stable et métastable	177
b.	Géométries de Ar_3^+ présentes dans notre expérience	180
2)	Résultats : analyse en temps et en position	181
a.	Polarisation verticale	181
b.	Polarisation horizontale	183
3)	Résultats : analyse en énergie et en angle	186
4)	Les fragmentations par collision	191
5)	Comparaison avec la simulation	193
6)	Interprétation	195
a.	Discussion générale	195
b.	Conclusion de l'interprétation	200

D. Conclusion 201
Références du Chapitre IV 202

Conclusion et perspectives..... 205

Conclusion..... 207
Perspectives..... 213
Références de la conclusion et des perspectives 222

Liste des publications 225

Introduction

Introduction

Une méthode efficace utilisée pour caractériser les systèmes moléculaires complexes consiste à étudier la réponse du système à une perturbation extérieure. Par exemple, des informations cinétiques, thermodynamiques ou structurales peuvent être obtenues en observant le retour à l'équilibre d'un système soumis à une ou plusieurs contraintes ou encore en analysant les différentes voies possibles de dissipation de l'excès d'énergie apportée par la perturbation. Chaque type de perturbation a une spécificité et un domaine d'application particulier. La perturbation peut être, par exemple, induite par l'impact d'un atome ou d'une molécule sur le sujet étudié. Si l'impact a lieu à grand paramètre d'impact, l'excitation affectera principalement le cortège électronique. Au contraire, à petit paramètre d'impact, les collisions violentes seront caractérisées par un transfert de quantité de mouvement aux noyaux du système. La situation est en revanche beaucoup plus simple, a priori, lorsqu'il s'agit d'impact photonique où l'excitation ne concerne que le cortège électronique. Une des méthodes d'analyse de la dynamique de tels systèmes à n corps après qu'ils aient subi une perturbation consiste à en étudier la cinématique de fragmentation. Tel est l'objet de ce travail.

Les agrégats ioniques sont un bon exemple de systèmes moléculaires complexes. Leur étude est un domaine de recherche intense qui s'est développé dans les dernières décennies et dont la motivation ultime est d'expliquer la transition entre la phase gazeuse et la phase condensée de la matière [1]. Rappelons qu'un agrégat est un ensemble d'atomes ou de molécules identiques (agrégats homogènes, comme Na_n) ou bien de la même famille (agrégats hétérogènes, tel Na_nK_m), dont le nombre de constituants varie de quelques unités à quelques dizaines de milliers. L'équipe « Agrégats » du laboratoire a d'abord étudié en détail les mécanismes de fragmentation d'agrégats métalliques [2-5]. Plus récemment, cette équipe s'est intéressée aux agrégats de gaz rares tels que les agrégats d'argon dans lesquels la charge est localisée autour d'un cœur central [6-8]. Ces agrégats ont un intérêt particulier car leur relative simplicité facilite la comparaison de la théorie avec l'expérience. Ils ont un rôle

important dans les phénomènes de pertes dans les lasers excimères [9]. Des études ont également porté sur la compréhension de l'origine des nombres *magiques* [10] survenant dans les distributions d'agrégats étudiés dans les jets moléculaires. Le dimère ionique d'argon, Ar_2^+ , a été le sujet de nombreuses études théoriques [11, 12] et expérimentales, notamment par des processus de fragmentation induite par collision [13, 14] sur une cible atomique ou par échange de charge, ou bien encore dans des processus de photofragmentation dans le visible [15-17], l'UV [18] ou l'IR [19, 20]. Ces expériences ont permis de caractériser ce dimère, en particulier l'énergie de liaison, les courbes d'énergie potentielle et la durée de vie des états électroniques. Plus tard, l'intérêt s'est porté sur le trimère ionique d'argon, Ar_3^+ , en utilisant les mêmes types de perturbations [18, 21-30]. Cependant, l'étude de ce système, qui peut se dissocier en trois fragments, a mis en évidence la limitation des expériences existantes. En effet, l'observation d'un seul des fragments après la perturbation montre un manque d'informations et conduit à de nombreuses incohérences dans l'interprétation des résultats.

De nombreux travaux ont déjà été consacrés à l'étude de la fragmentation de molécules. Toutefois, pour la plupart, un seul fragment est analysé. La majorité des montages expérimentaux sont en effet dotés d'un système de détection relativement simple qui ne permet d'étudier qu'un seul type de fragment, soit ionique, soit neutre, conduisant à une information très incomplète sur le système. Grâce à des techniques de mesure en coïncidence de tous les produits issus de fragmentations, un nouveau domaine de recherche a été ouvert, en particulier pour l'étude des agrégats. Cette nouvelle approche par corrélation vectorielle des fragments a permis une analyse précise des mécanismes mis en jeu et la détermination des énergies internes et des géométries du système.

L'objectif final du travail présenté dans ce manuscrit est d'étendre les méthodes d'analyse par corrélation vectorielle à l'étude des mécanismes de photofragmentation de molécules d'intérêt biologique grâce à une détection complète des fragments. Un tel projet a nécessité la construction et le développement d'un nouveau type de spectromètre complexe. Ce spectromètre, élaboré au cours de ma thèse, comporte quatre éléments clés qu'il est important de décrire :

- Le premier élément est la **source d'ions**. Deux sources peuvent être utilisées : l'une, identique à celle employée sur le spectromètre implanté au LCAM dédié à la fragmentation par collision, consiste à ioniser par impact électronique les particules

issues d'un jet supersonique permettant ainsi de produire des agrégats ioniques ; la seconde est une source d'ions moléculaires de type Electrospray [33] qui permet de produire des micro-gouttelettes ionisées à partir d'espèces initialement en phase liquide ou solide et permettant ainsi d'obtenir des molécules ionisées d'intérêt biologique.

- Le second élément important de ce dispositif est **un piège à ions**. En effet, pour des systèmes complexes biologiques, dont les configurations primaires, secondaires et tertiaires constituent une multitude d'espèces et de géométries, il est nécessaire de sélectionner en masse l'objet d'étude avant l'application de la perturbation extérieure. Le confinement de ces ions moléculaires généralement fragiles est également possible et permet de refroidir rovibrationnellement le système ou de mesurer sa durée de vie. De nos jours, plusieurs techniques de spectrométrie de masse par piégeage de particules existent comme le piège de Paul, celui de Penning, les techniques de FT-ICR ou encore les anneaux de stockage magnétiques ou électrostatiques (ELISA). Le piège à ions électrostatique conçu par Zajfman [32] au *Weizman Institute of Science* en Israël a particulièrement retenu notre attention. Ce piège présente l'avantage de ne pas avoir de limitation en taille des systèmes étudiés grâce à la seule utilisation de champ électrostatique. Son principe de fonctionnement simple est analogue à celui d'une cavité laser où les photons oscillent en étant confinés entre deux miroirs.
- Le troisième point concerne le choix de **la sonde** utilisée pour étudier la fragmentation. Pour des systèmes moléculaires d'intérêt biologique, la perturbation extérieure employée est le plus souvent une source photonique permettant une excitation à une énergie précise et sélective du système. Le choix de cette perturbation, en particulier l'énergie des photons et la fréquence d'interaction, nous a conduit à implanter l'expérience au sein du Centre National de Cinétique Rapide ELYSE à Orsay qui permet l'utilisation d'un laser femtoseconde cadencé au kHz. Cet instrument pourra ultérieurement nous permettre d'effectuer des expériences de type pompe-sonde.
- Enfin le dernier élément important du dispositif est **l'ensemble de détection**. L'étude complète d'ions moléculaires, dont le nombre de constituants est important, nécessite une mesure en coïncidence de tous les fragments, technique jusqu'ici jamais utilisée pour étudier de tels systèmes. Une détection identique à celle employée par l'équipe pour les études de fragmentation d'agrégats induite par collision et par échange de charge a été utilisée.

La complexité de ce dispositif expérimental a nécessité de nombreux tests préliminaires pour calibrer les différents éléments. La mise au point et les calibrations de cet outil ont donc été réalisées avec des systèmes plus simples que les molécules d'intérêt biologique tels que les agrégats d'argon Ar_2^+ et Ar_3^+ déjà étudiés au laboratoire par des expériences de fragmentation induite par collision et par échange de charge. En premier lieu, ces agrégats d'argon ont permis de tester les réglages du piège à ions et d'optimiser l'interaction avec le faisceau laser. L'ensemble de détection qui permet la corrélation vectorielle en coïncidence de tous les produits de l'interaction photonique a lui aussi été testé avec ces agrégats. La localisation de l'impact sur les détecteurs et le temps d'arrivée mesurés pour chaque fragment permettent de déterminer leur vecteur vitesse et d'en déduire des grandeurs physiques pertinentes telles que l'énergie cinétique ou les angles de diffusion. La détermination simultanée de toutes ces grandeurs, événement par événement, rend possible la reconstitution de la cinématique de l'évènement de dissociation. Par ailleurs, l'étude du dimère Ar_2^+ et du trimère Ar_3^+ par perturbation photonique n'a pas seulement été une méthode de tests mais également une étude complémentaire des expériences précédentes de fragmentation induite par collision.

Le travail réalisé durant ce travail de thèse rend compte des différents tests et calibrations du nouveau dispositif. Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier donne une description détaillée de la méthode expérimentale utilisée. Le chapitre II est consacré aux caractéristiques de fonctionnement du piège à ions et à sa calibration. Le chapitre III présente les résultats des mesures de la durée de vie de l'état métastable $\text{II}(1/2)_u$ de Ar_2^+ réalisées grâce au piège à ions et au détecteur de particules neutres. Enfin, le chapitre IV est dédié aux tests liés à l'interaction avec le faisceau laser et à la détection en coïncidence de tous les fragments de la dissociation. Ces tests ont été réalisés *via* l'étude de la photofragmentation des agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+ . Les récents résultats obtenus sur des systèmes complexes tels que la tryptamine protonée seront enfin succinctement présentés dans les perspectives de ce travail développées dans la conclusion.

Références de l'introduction

1. Castleman, A.W., and R.G. Keesee, *Ionic Clusters*. Chem. Rev., 1986. **86**(3): p. 589-618.
2. Picard, Y.J., *Dynamique de fragmentation induite par collision de petits agrégats métalliques*. soutenue le 8 avril 1999, Université Paris XI, Orsay.
3. Barat, M., J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton, and Y.J. Picard, *Collision induced fragmentation of small ionic sodium clusters. II Three-body fragmentation*. J. Chem. Phys., 2000. **113**(3): p. 1061-1066.
4. Barat, M., J.C. Brenot, J.A. Fayeton, and Y.J. Picard, *Absolute detection efficiency of a microchannel plate detector for neutral atoms*. Rev. Sci. Instrum., 2000. **71**(5): p. 2050-2052.
5. Barat, M., J.C. Brenot, J.A. Fayeton, and Y.J. Picard, *Collision induced fragmentation of small ionic argon clusters*. J. Chem. Phys., 2002. **117**(4): p. 1497-1506.
6. Haberland, H., *A model for the processes happening in a rare-gas cluster after ionization*. Surf. Sci., 1985. **156**: p. 305-312.
7. Grigorov, M., and F. Spiegelmann, *Finite-temperature simulation of absorption spectra in small argon-cluster ions Ar_n^+ ($n = 3, 4, 8, 13, \text{ and } 19$)*. Surf. Rev. Lett., 1996. **3**(1): p. 211-215.
8. Hrivnak, D., and R. Kalus, *Intra-cluster transitions in small Ar_n^+ cations*. Chem. Phys., 2001. **264**(3): p. 319-331.
9. Ewing, J.J., *Excimer laser technology development*. IEEE J. Sel. Top. Quant., 2000. **6**(6): p. 1061-1071.
10. Echt, O., M.C. Cook, and A.W. Castleman, *Multiphoton ionization studies of xenon clusters*. Chem. Phys. Lett., 1987. **135**(3): p. 229-235.
11. Gadea, F.X., and I. Paidarova, *Ab initio calculations for Ar_2^+ , He_2^+ and He_3^+ , of interest for the modelling of ionic rare-gas clusters*. Chem. Phys., 1996. **209**(2-3): p. 281-290.
12. Stevens, W.J., *Theoretical determination of bound-free absorption cross sections in Ar_2^+* . J. Chem. Phys., 1977. **67**(6): p. 2860-2867.
13. Chiu, Y., S. Pullins, D.J. Levandier, and R.A. Dressler, *Collision-induced dissociation dynamics of Ar_2^+ at high levels of vibrational excitation*. J. Chem. Phys., 2000. **112**(24): p. 10880-10889.
14. Ismail, I.M., V. Lepere, M. Barat, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, and K. Wohrer, *Dissociative charge transfer and collision induced dissociation of Ar_2^+ and Ar_3^+ clusters in collisions with argon atoms at keV energies*. J. Chem. Phys., 2006. **124**: p. 164305.
15. Dehmer, P.M., and J.L. Dehmer, *Photoelectron spectra of Ar_2 and Kr_2 and dissociation energies of the rare gas dimer ions*. J. Chem. Phys., 1978. **69**(1): p. 125-133.
16. Magnera, T.F., and J. Michl, *Photodissociation of $Ar_{n-m}N_{2m}^+$ Clusters ($n = 2 \text{ or } 3, m = 0 - n$)*. Chem. Phys. Lett., 1992. **192**(1): p. 99-107.
17. Moseley, J.T., R.P. Saxon, B.A. Huber, P.C. Cosby, R. Abouaf, and M. Tadjeddine, *Photofragment spectroscopy and potential curves of Ar_2^+* . J. Chem. Phys., 1977. **67**(4): p. 1659.
18. Woodward, C.A., B.J. Whitaker, and A.J. Stace, *Ultraviolet photodissociation of Ar_2^+ and Ar_3^+* . J. Chem. Soc. Faraday T., 1990. **86**(11): p. 2069-2070.

19. Woodward, C.A., B.J. Whitaker, P.J. Knowles, and A.J. Stace, *The infrared photofragmentation of Ar_2^+ - Evidence of excited-state population from dimer and cluster ionization*. J. Chem. Phys., 1992. **96**(5): p. 3666-3677.
20. Duffy, L.M., T.N. Feinberg, and T. Baer, *Infrared vibrational photodissociation spectra of Ar_2^+ ions*. J. Chem. Phys., 1994. **101**(4): p. 2793-2799.
21. Albertoni, C.R., R. Kuhn, H.W. Sarkas, and A.W. Castleman, *Photodissociation of rare-gas cluster ions Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1987. **87**(8): p. 5043-5044.
22. Bastida, A., and F.X. Gadéa, *Simulation of the photodissociation of Ar_3^+* . Z. Phys. D, 1996. **39**: p. 325-331.
23. Chen, Z.Y., C.R. Albertoni, M. Hasegawa, R. Kuhn, and A.W. Castleman, *Ar_3^+ photodissociation and its mechanisms*. J. Chem. Phys., 1989. **91**(7): p. 4019-4025.
24. DeLuca, M.J., and M.A. Johnson, *Observation of a UV absorption-band in Ar_3^+ near 300 nm*. Chem. Phys. Lett., 1989. **162**(6): p. 445-448.
25. Gadea, F.X., *Theoretical-study of the visible photodissociation spectrum of Ar_3^+* . Z. Phys. D Atom. Mol. Cl., 1991. **20**(1-4): p. 25-28.
26. Ikegami, T., T. Kondow, and S. Iwata, *Photodissociation dynamics of Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1993. **99**(5): p. 3588-3596.
27. Jones, A.B., A.L.M. Buxey, P.R. Jukes, J.A. Smith, and A.J. Stace, *Photoneutral-photoneutral coincidence study of Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1995. **103**(1): p. 474-476.
28. Levinger, N.E., D. Ray, K.K. Murray, A.S. Mullin, C.P. Schulz, and W.C. Lineberger, *The visible photoabsorption spectrum of Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1988. **89**(1): p. 71-74.
29. Nagata, T., J. Hirokawa, T. Ikegami, and T. Kondow, *Photodissociation of Ar_3^+ cluster ion*. Chem. Phys. Lett., 1990. **171**(5-6): p. 433-438.
30. Snodgrass, J.T., C.M. Roehl, and M.T. Bowers, *Photodissociation dynamics of Ar_3^+* . Chem. Phys. Lett., 1989. **159**(1): p. 10-16.
31. Ismail, I.M., *Développement d'un détecteur sans temps mort sensible en temps et en position : application à l'étude des collisions de petits agrégats d'argon Ar_n^+ sur une cible d'argon*. soutenue le 25 novembre 2005, Université Paris XI, Orsay.
32. Zajfman, D., O. Heber, L. Vejby-Christensen, I. Ben-Itzhak, M. Rappaport, R. Fishman, and M. Dahan, *Electrostatic bottle for long-time storage of fast ion beams*. Phys. Rev. A, 1997. **55**(3): p. R1577-R1580.
33. Whitehouse, C.M., R.N. Dreyer, M. Yamashita, and J.B. Fenn, *Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers*. Anal. chem., 1985. **57**(3): p. 675-679.

Chapitre I. Dispositif expérimental

Chapitre I. Dispositif expérimental

A. Description générale de l'expérience	17
B. La source d'ions	19
1) Source d'agrégats - jet supersonique et impact électronique.....	21
a) Principe de fonctionnement du jet supersonique	21
b) Caractéristiques du jet d'argon neutre	23
c) Formation des agrégats	25
d) Ionisation	27
e) L'accélération, le hachage et la déflexion	29
2) Source d'ions moléculaires complexes – Electrospray.....	33
a) Principe de fonctionnement général.....	34
b) Notre montage de l'Electrospray	35
C. Le piège à ions électrostatique.....	38
D. La post-accélération et la zone d'interaction.....	40
E. L'analyseur électrostatique	42
F. Le système de détection	45
1) Détection de la particule ionique : anode résistive	46
2) Détection des particules neutres : lignes à retard.....	48
3) Caractéristiques générales de l'ensemble de détection.....	50
G. Les lasers	51
1) Le laser nanoseconde	51
2) Le laser femtoseconde	53
H. La synchronisation temporelle de l'expérience.....	54
1) La détection des particules neutres en fonction du temps.....	55
2) La détection des particules neutres et ionisée à un temps donné.....	56
I. Les différentes expériences réalisables	57
Annexe : Le détecteur à temps mort nul.....	59
Références du Chapitre I.....	65

A. Description générale de l'expérience

L'expérience est implantée auprès du laser femtoseconde d'ELYSE. Elle est dédiée à l'étude des mécanismes de photofragmentation d'agrégats et de molécules d'intérêt biologique. Par une analyse de la cinématique des fragments, on peut remonter à la dynamique gouvernant la relaxation d'un système après un processus d'excitation primaire. Les informations sur la cinématique sont obtenues par la multi-détection en coïncidence de l'ensemble des fragments grâce à la détermination des temps, des positions et des masses. La détection des fragments neutres implique que les ions parents étudiés soient accélérés à plusieurs keV avant d'interagir avec le laser.

Le dispositif expérimental schématisé sur la figure I.1 se décompose en cinq zones distinctes :

- La source d'ions
- La zone d'accélération, de focalisation et de hachage temporel du faisceau
- La zone de déflexion
- Le piège à ions électrostatique
- La zone d'interaction, d'analyse et de détection des fragments issus de l'interaction avec le laser.

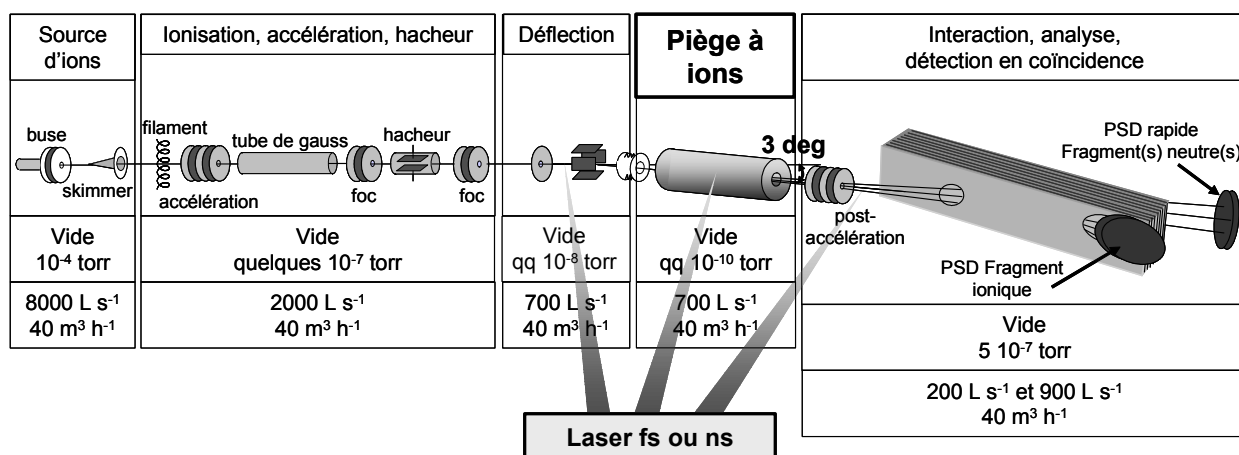


Figure I.1. Schéma du dispositif expérimental.

Les différents éléments sont situés dans des enceintes distinctes séparées par des diaphragmes, et éventuellement des vannes, afin d'assurer un pompage différentiel entre elles :

- L'enceinte source où l'on crée une expansion supersonique de gaz est maintenue à une pression inférieure à 10^{-4} torr en état de marche par une pompe à diffusion de débit 8000 L s^{-1} et une pompe primaire de débit $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.
- Une pression de quelques 10^{-7} torr est assurée dans la chambre d'ionisation par une pompe à diffusion de 2000 L s^{-1} et une pompe primaire de $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.
- L'enceinte de déflexion est pompée par une pompe turbomoléculaire de 700 L s^{-1} maintenant une pression de quelques 10^{-8} torr.
- Le piège électrostatique est pompé par une pompe cryogénique de 1000 L s^{-1} permettant d'atteindre une pression dans l'enceinte à quelques 10^{-10} torr sans étuvage.
- L'enceinte contenant l'interaction, l'analyse et la détection des fragments est vidée par deux pompes turbomoléculaires de débit 900 et 200 L s^{-1} maintenant la pression à une valeur de $5 \cdot 10^{-7}$ torr pendant les mesures.

Les différentes parties du montage expérimental et les lasers sont décrits et discutés dans ce chapitre. En résumé, le faisceau de particules issu de différentes sources peut être ionisé par impact électronique, s'il ne l'est pas déjà au niveau de la source, puis est accéléré à une énergie de $2,5 \text{ keV}$. Le faisceau est ensuite haché afin de lui donner une structure temporelle nécessaire aux différentes analyses. Après une déviation du faisceau d'ions de 3° , les paquets d'ions pénètrent dans un piège à ions électrostatique de type Zajfman [1]. Ce piège rend possible une relaxation en énergie interne des ions et permet de faire de la spectrométrie de masse à haute résolution.

A ce stade de la propagation des ions, plusieurs possibilités d'expérience nous sont offertes :

- soit on réalise des expériences de mesure de durée de vie d'états électroniques. Dans ce cas, il suffit de confiner pendant un temps très long les ions dans le piège et de mesurer la décroissance de leur population au cours du temps (Chapitre III).
- soit on réalise des expériences de photofragmentation. Dans ce cas, il suffit de photoexciter le système grâce à une impulsion laser, puis de détecter en coïncidence

tous les fragments issus de la dissociation afin d'analyser la dynamique de fragmentation (Chapitre IV).

Les particules neutres suivent une trajectoire le long de l'axe du faisceau incident et atteignent un détecteur sensible en temps et en position. Les particules ionisées sont sélectionnées en énergie (et donc en masse) dans un analyseur électrostatique pour ensuite atteindre un second détecteur sensible en temps et en position. La mesure en coïncidence des données spatiales et temporelles de toutes les particules permet de remonter à la cinématique de la fragmentation. Un schéma indicatif des repères utilisés dans la suite de ce manuscrit est donné sur la figure I.2.

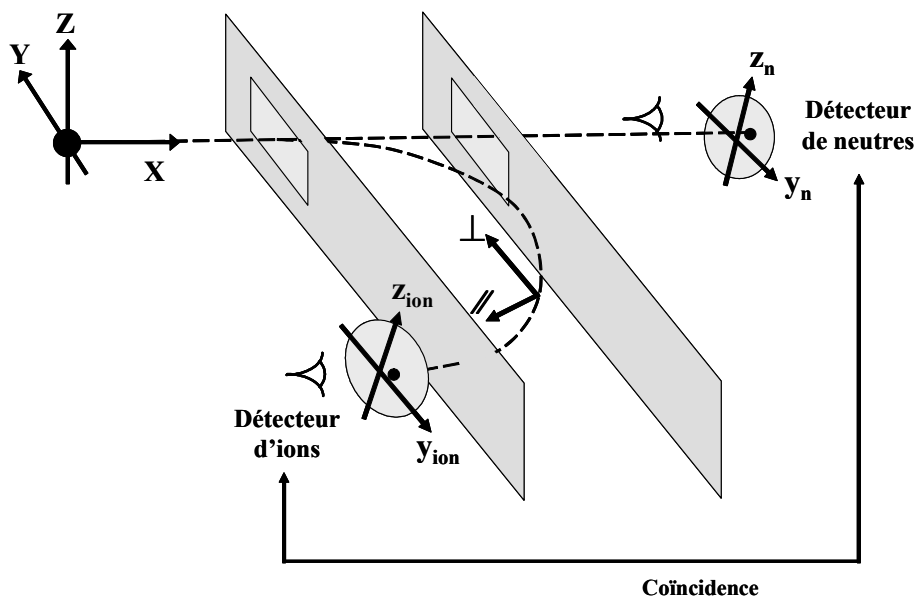


Figure I.2. Schéma des différents repères utilisés dans la suite de ce manuscrit.

B. La source d'ions

Le choix d'une source d'ion capable de produire une quantité appréciable d'ions moléculaires d'intérêt biologiques ou d'agrégats ioniques a été un point crucial. Plusieurs types de sources ont été testées et montées successivement :

- Tout d'abord, une source susceptible de fournir des agrégats ioniques suffisamment simple (tel Ar_n^+) pour nous permettre de tester le montage expérimental complexe, en

particulier le piège électrostatique, la détection en multi-coïncidence et la synchronisation du laser de photofragmentation.

- Puis, dans un deuxième temps, une source d'ions d'intérêt biologique : la source Electrospray.

La première source utilisée sur notre dispositif expérimental a été une source à décharge électrique. Son fonctionnement [2] consiste à injecter un gaz à une pression de quelques bars à travers une buse de 100 μm dans une enceinte à basse pression. A la sortie de la buse, une décharge de 500 V cadencée au kHz crée un plasma entre deux électrodes. Le jet ionique est ensuite accéléré à une centaine de volts et focalisé pour traverser un diaphragme de diamètre 1 mm séparant les deux premières chambres. Le faisceau d'ions est accéléré avant d'atteindre un tube dit « tube de Gauss » porté à la tension d'accélération nominale. Quand la bouffée d'ions est dans le tube, son potentiel est brusquement amené à zéro avec un *switch* rapide (BEHLKE PUSH HTS 80 8 kV/30 A) de sorte que le potentiel de référence du faisceau est ramené à la masse.

Ce type de source à décharge n'a pas été conservé par la suite. La décharge était très instable à la fréquence désirée au kHz et la quantité d'ions par bouffée était trop faible. Si une augmentation de la densité de gaz au niveau de la buse améliorerait grandement son fonctionnement, l'ensemble de pompage (pompage à diffusion d'un débit de 8000 L s^{-1}) ne suffisait pas. Pour résoudre ce problème, deux possibilités existaient. La plus simple mais la plus coûteuse était d'augmenter le débit du pompage. La seconde était de n'injecter du gaz qu'au moment de la décharge, ce qui revenait à injecter le gaz à travers une vanne pulsée au kHz, elle aussi très coûteuse.

Dans un but de simplification, nous avons mis en place un autre type de source d'agrégats qui fonctionnait auparavant sur le spectromètre « agrégats » du LCAM. Elle est constituée d'un jet supersonique d'agrégats couplé à une ionisation par impact électronique et permet de former des agrégats d'argon ionisés. Pour produire des ions d'intérêt biologique, comme le tryptophane protoné, une source Electrospray a été mise en place par la suite. Dans les paragraphes suivants, ces deux dernières sources, qui ont été utilisées pour obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit, seront décrites.

1) Source d'agrégats - jet supersonique et impact électronique

Vers 1920, Dempster [3], de l'université de Chicago, développa un spectromètre à champ magnétique équipé de la première source à impact électronique. Celle-ci permettait d'ioniser des molécules gazeuses grâce à un faisceau d'électrons généré par un filament chauffé. En 1951, Kantrowitz et Grey utilisent sur leur dispositif expérimental la première expansion de gaz à travers une buse : c'est la première utilisation d'un jet supersonique atomique. Puis en 1966, Anderson *et al.* obtiennent les premiers éléments moléculaires en jet. Dans la suite de ce paragraphe, je vais expliquer plus en détails le fonctionnement de ce type de source.

Le faisceau de particules utilisé pour les expériences de piégeage d'ions ou de photofragmentation doit présenter certaines caractéristiques essentielles. En particulier, le faisceau d'agrégats doit être focalisé et avoir une bonne résolution en énergie. De plus, au niveau de l'ionisation, il est nécessaire d'avoir une grande densité d'ions. Afin de répondre à ces critères nous avons choisi d'utiliser un jet supersonique que l'on ionise par impact électronique.

a) Principe de fonctionnement du jet supersonique

Un gaz enfermé dans une enceinte à une température T_0 et sous une pression P_0 se trouve dans un état désordonné où ses atomes vont constamment rentrer en collision soit les uns avec les autres, soit avec les parois de l'enceinte qui les contient. Le libre parcours moyen λ_0 est alors défini comme la distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions. Les vitesses des atomes, dues à cette agitation thermique, sont alors réparties aléatoirement dans toutes les directions de l'espace et selon une distribution très large de type Maxwell-Boltzmann. Il est cependant possible de transformer cet état chaotique en un état plus ordonné se présentant sous forme d'un jet atomique. Ceci peut être obtenu par la détente d'un gaz à la pression P_0 à travers une buse de diamètre d_0 tel que : $\lambda_0 \ll d_0$. L'écoulement à travers la buse transforme alors le mouvement désordonné initial en un mouvement de translation suivant l'axe de la buse. On réduit ainsi les composantes transverses en faveur de la composante axiale de la vitesse et on note une forte réduction de la dispersion de la vitesse axiale

(figure I.3). En d'autres termes, la première loi de la thermodynamique doit être vérifiée, à savoir que l'énergie totale est constante. On peut donc considérer que la diminution de l'enthalpie, c'est-à-dire la diminution de l'agitation thermique des particules, se traduit par l'augmentation de l'énergie d'entraînement de l'ensemble, soit une augmentation de la vitesse moyenne.

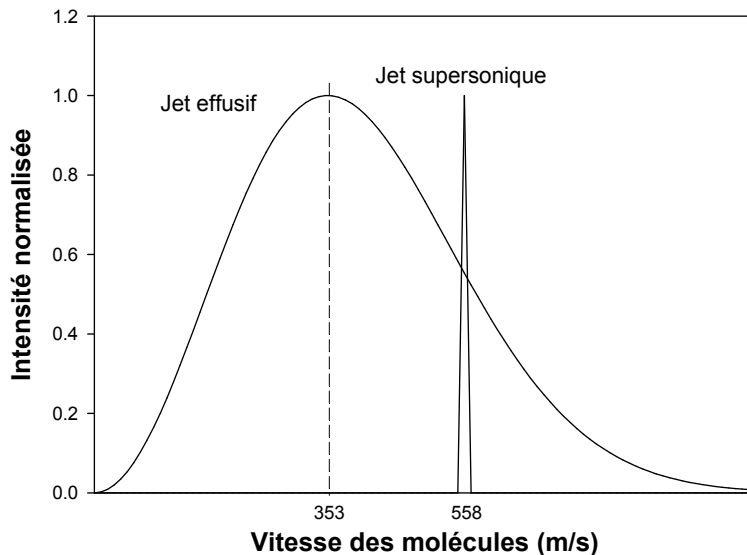


Figure I.3. *Comparaison des distributions de vitesse des molécules selon la direction d'écoulement dans un jet effusif (Maxwell-Boltzmann) et dans un jet supersonique (cas de l'argon).*

Le jet est produit par détente libre du gaz entre une zone de haute pression P_0 , dite pression de stagnation, vers une zone de basse pression P_b à travers une buse de diamètre d_0 . Le flux peut atteindre la vitesse sonique à la sortie de la buse si le rapport P_0/P_b dépasse un

certain seuil critique $G = \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$ qui est inférieur à 2,05 pour tous les gaz (γ étant un

facteur lié à la nature du gaz). Si le rapport est inférieur à G , le flux est subsonique et la pression à la sortie de la buse est proche de P_b . Si le rapport est supérieur à G , le jet devient supersonique et la pression à la sortie de la buse est indépendante de P_b et vaut P_0/G . La pénétration du jet dans l'enceinte où règne une pression résiduelle P_b provoque la création d'une structure d'onde de choc entre les atomes du jet et ceux du gaz résiduel formant ainsi un volume appelé zone de silence dans laquelle les atomes du gaz résiduel ne peuvent pas

pénétrer (figure I.4). La partie centrale du jet est alors sélectionnée grâce à un écorceur conique appelé *skimmer* qui pénètre le jet sans détériorer ses caractéristiques.

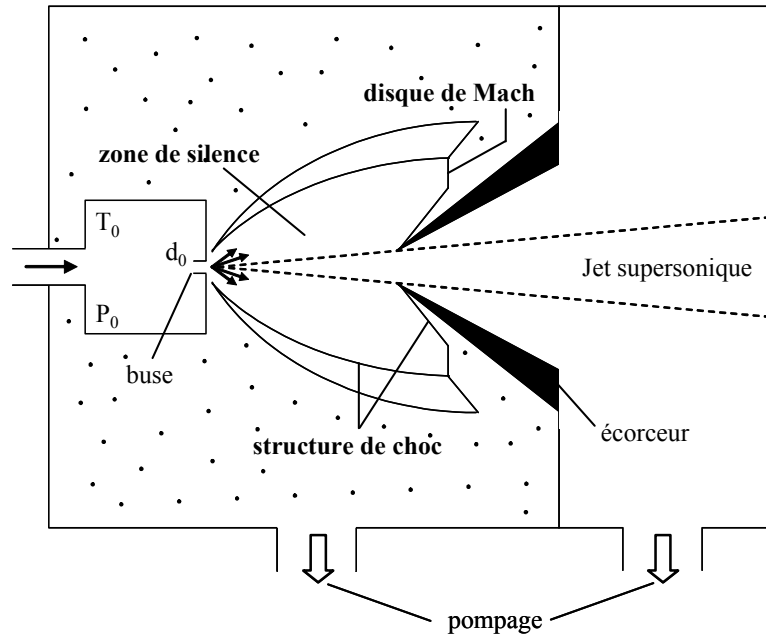


Figure I.4. Schéma de principe du jet supersonique.

b) Caractéristiques du jet d'argon neutre

Intéressons-nous dans un premier temps à la façon dont s'appliquent les propriétés précédentes du jet dans le cas de l'argon et avec nos conditions expérimentales, et tout d'abord à ce que serait la distribution de vitesses des particules si le faisceau n'était pas supersonique. La loi de distribution de ces vitesses est de type Maxwell-Boltzmann (figure I.3) :

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT_0} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT_0} dv \quad (I.1)$$

A partir de cette expression, nous pouvons calculer la vitesse la plus probable pour un faisceau d'argon et une température de buse $T_0 = 300 \text{ K}$:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} = 353 \text{ m s}^{-1} \quad (I.2)$$

Si maintenant on s'intéresse au faisceau supersonique, on peut déterminer la distance de formation du disque de Mach par rapport à la buse [4] :

$$X_{\text{Mach}} = 0,67 d_0 \sqrt{\frac{P_0}{P_b}} \quad (\text{I.3})$$

soit : $X_{\text{Mach}} = 6,2 \text{ cm}$

avec $d_0 = 20 \text{ }\mu\text{m}$ le diamètre de la buse, $P_0 = 2 \text{ bars}$ la pression de stagnation et $P_b \approx 10^{-5} \text{ torr}$ la pression résiduelle dans l'enceinte. Le nombre de Mach, qui exprime le rapport de la vitesse locale d'un fluide sur la vitesse du son dans ce même fluide, s'écrit à la distance $x = X_{\text{Mach}}$:

$$M < A \left(\frac{X_{\text{Mach}} - x_0}{d_0} \right)^{\gamma-1} = 690 \quad (\text{I.4})$$

avec, dans notre cas pour l'argon, $x_0/d_0 = 0,075$ et $A = 3,26$. On peut alors estimer la température rovibrationnelle des particules dans le jet supersonique [5] :

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-1} \quad (\text{I.5})$$

soit : $T = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ pour $T_0 = 300 \text{ K}$ la température du jet en amont de la buse.

D'après Haberland [5], la distribution de vitesse dans la direction d'écoulement du faisceau à travers la buse s'écrit :

$$f(v) = \left(\frac{v}{\alpha} \right)^3 \exp \left[- \left(\frac{v - v_m}{\alpha} \right)^2 \right] \quad \text{avec} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} \quad (\text{I.6})$$

et, d'après Miller, la vitesse moyenne s'écrit [4] :

$$v_m = \sqrt{\frac{2k}{m} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) T_0} \quad (\text{I.7})$$

avec γ le facteur lié à la nature du gaz, ici $5/3$ pour un gaz monoatomique. Dans ce cas on obtient une vitesse moyenne des particules, pour les mêmes conditions expérimentales que précédemment, de l'ordre de $v_m = 558 \text{ m s}^{-1}$ (figure I.3). La densité d'ions dans le jet s'écrit :

$$n(\text{at/cm}^3) = \frac{N_A}{V_m} \frac{RT_0}{P_0} \frac{S}{4\pi * d^2} = 3,3 \cdot 10^{17} \text{ at/cm}^3 * \frac{S}{4\pi * d^2} \quad (\text{I.8})$$

avec N_A la constante d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits, T_0 la température de l'enceinte en K, V_m le volume molaire en cm^3 à une atmosphère standard, P_0 la pression en amont de la buse en Pascal ($1 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), S la surface du trou de la buse de diamètre $20 \text{ }\mu\text{m}$ et d la distance où l'on veut connaître la densité.

c) Formation des agrégats

Tout en respectant les conditions précédentes de jet supersonique, en particulier les rapports de pression, certains paramètres peuvent être améliorés afin d'augmenter l'efficacité de formation des agrégats. Cette formation est favorisée par l'augmentation de la pression de stagnation et du diamètre de la buse et la diminution de la température. Les agrégats d'argon sont produits lors de la détente libre du gaz entre la pression de stagnation (1 à 5 bars) et la zone de basse pression de l'ordre de 10^{-5} torr à travers la buse. Le diamètre de la buse a été choisi petit (20 μm) pour maintenir une faible pression au niveau de la chambre de détente. Ceci permet d'obtenir une expansion rapide du gaz avec un processus de condensation court dans le temps convenant plus particulièrement à la production de petits agrégats [6, 7]. La buse peut être refroidie par un refroidisseur cryogénique afin de favoriser leur formation. La position de la buse est ajustée de l'extérieur dans les directions transverses au jet et dans la direction longitudinale de manière à optimiser l'intensité du faisceau d'agrégats ioniques. La partie centrale du jet est sélectionnée par passage à travers un écorceur conique de 0,5 mm de diamètre situé à une distance ajustable de l'ordre de 10 à 20 mm pour permettre une détente supersonique et extraire les agrégats dans le disque de Mach. L'avantage de l'écorceur est aussi d'établir un vide différentiel entre la chambre de détente (10^{-5} torr) et la chambre d'ionisation (quelques 10^{-7} torr) et d'éviter la perte du faisceau par diffusion et par réchauffement des agrégats sur le gaz résiduel.

En 1987, Hagena [8] a introduit un paramètre Γ^* reliant les caractéristiques du gaz (la densité ρ , l'enthalpie de sublimation Δh_0) et les conditions de détente (la pression de stagnation P_0 , le diamètre de la buse d_0 et la température de détente T_0) :

$$\Gamma^* = \frac{P_0 d_0^{0.85}}{T_0^{2.2875}} K_{\text{ch}} \quad (\text{I.9})$$

avec P_0 en mbar, d_0 en μm , T_0 en K et K_{ch} une constante qui contient les caractéristiques du gaz (1646 pour l'argon). Ce paramètre caractérise la taille des agrégats formés à la sortie de la buse.

Dix ans plus tard, Buck *et al.* [9] ont estimé la taille moyenne des agrégats par une méthode de diffusion d'agrégats d'argon produits par une détente adiabatique sur une cible d'hélium atomique. Ils ont ensuite relié la taille moyenne \bar{n} de ces agrégats au paramètre Γ^* donné pour différentes conditions de source. Ils en ont déduit la loi d'échelle suivante :

$$\bar{n} = 38,4 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1.64} \quad \text{pour } 350 \leq \Gamma^* \leq 1800 \quad (\text{I.10})$$

$$\bar{n} = 33 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2.35} \quad \text{pour } 1800 \leq \Gamma^* \quad (\text{I.11})$$

La figure I.5 donne la taille moyenne des agrégats en fonction de la pression de stagnation pour une température de buse de 140 K. Dans les conditions courantes d'expérimentation, c'est-à-dire $P_0 = 2$ bars, nous obtenons une taille moyenne des agrégats de 16 et la largeur de la distribution estimée par Buck *et al.* est de la moitié de la taille moyenne.

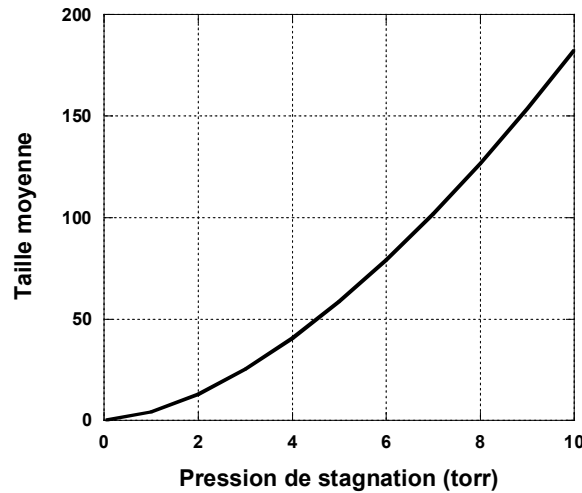


Figure I.5. Taille moyenne des agrégats d'argon en sortie de buse en fonction de la pression de stagnation au niveau de la source pour une température de 140 K.

L'enceinte de la source est pompée par une pompe à diffusion d'un débit de 8000 L s^{-1} couplée à une pompe primaire de $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Cette vitesse de pompage impose une contrainte sur le débit de gaz. Le débit de gaz émis par la source peut s'écrire :

$$\frac{dN}{dt} = C \frac{T_e}{T_0} \sqrt{\frac{300}{T_0}} P_0 d_0^2 \quad (\text{I.12})$$

où C est une constante qui dépend du gaz, pour l'argon $C = 14 \text{ L cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, T_e et T_0 sont respectivement les températures de l'enceinte et de la buse en Kelvin, P_0 la pression de stagnation en mbar et d_0 le diamètre de la buse en cm. Ce débit doit être absorbé par la pompe, on doit donc vérifier l'équation suivante :

$$D = S \times P_b = C \frac{T_e}{T_0} \sqrt{\frac{300}{T_0}} P_0 d_0^2 \quad (\text{I.13})$$

où D (torr L s^{-1}) est le paramètre de pompage défini comme le produit de la vitesse de pompage S (L s^{-1}) et la pression de l'enceinte P_b (torr). En conséquence, à une température ambiante et pour une pression dans l'enceinte de $7 \cdot 10^{-5}$ torr, nous pouvons atteindre une pression maximale P_0 de 13 bars. Dans ces conditions, la taille moyenne des agrégats formés est de 17. Néanmoins, lorsque la buse est à 140 K, la pression maximale de stagnation possible est de 5 bars ce qui correspond à une taille moyenne des agrégats de 46 atomes.

d) Ionisation

Une fois le faisceau d'agrégats neutres formé à la sortie de la buse et après avoir extrait la partie centrale avec l'écorceur, les agrégats sont ionisés par impact d'électrons d'énergie 70 eV émis par un filament en boucle de Tungstène thorié (figures I.6 et I.7).

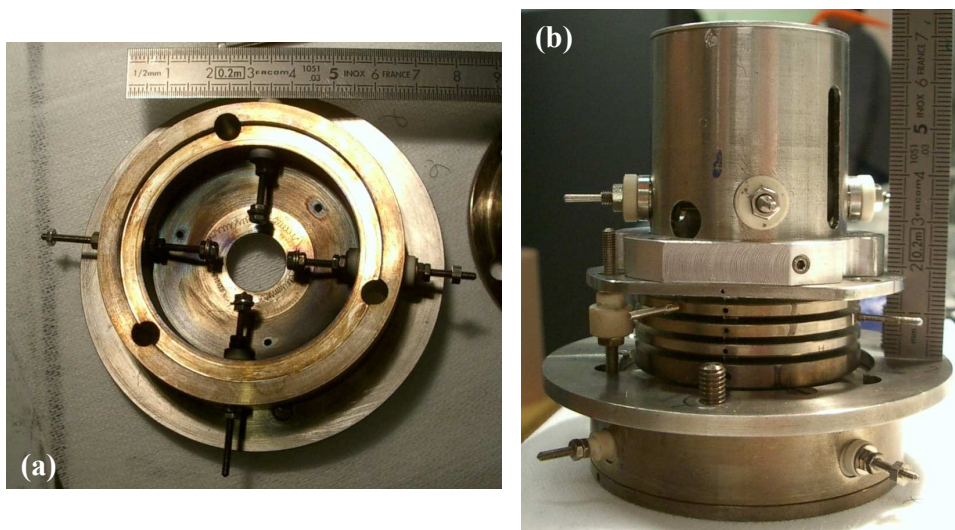


Figure I.6. (a) photo du filament en boucle de tungstène thorié, (b) photo du filament (partie basse) et du système d'extraction (partie haute).

Le dopage par le Thorium permet d'abaisser le travail de sortie des électrons et d'augmenter ainsi l'émissivité du filament. L'intensité du courant électronique mesuré sur l'anode cylindrique (figures I.7 (b)) est de l'ordre de 10 mA. Les sections efficaces d'ionisation par impact électronique d'agrégats d'argon ont été mesurées par Zavilopulo [10]. Pour un agrégat Ar_2^+ , la section efficace présente un seuil à 12 eV et un maximum à 70 eV.

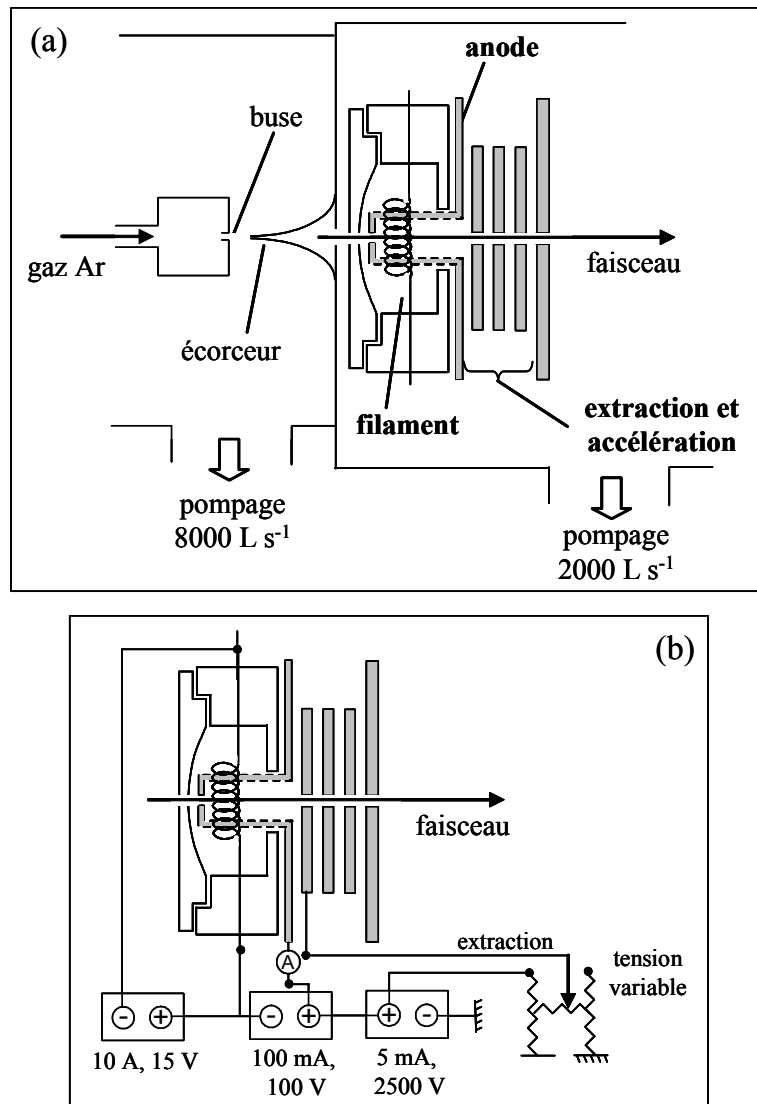


Figure I.7. Schéma de la source avec l'impact électronique.

(a) schéma mécanique, (b) montage électrique.

A priori, l'énergie interne transmise aux agrégats lors de l'impact électronique n'est pas connue. Elle peut être soit sous forme d'énergie rovibrationnelle, soit sous forme électronique et rovibrationnelle dans un état métastable.

Les agrégats ionisés Ar_n^+ sont produits de deux façons [5] :

- soit par ionisation directe d'un agrégat neutre Ar_n ;
- soit par ionisation d'un agrégat de masse supérieure Ar_p pour former Ar_p^+ suivie de l'évaporation de $(p-n)$ atomes neutres, ayant pour effet de diminuer son énergie interne.

La distribution en taille des agrégats ionisés n'est alors pas la même que celle des agrégats neutres. Nous traiterons plus en détails les mécanismes de formation de Ar_2^+ dans le Chapitre III.

Par cette technique de jet supersonique couplé à une ionisation par impact électronique, on obtient aisément un faisceau continu d'agrégats d'argon Ar_n^+ pour $n = 2$ à 10 de grande densité. L'utilisation d'un hacheur pour la mesure des temps de vol qui requière une grande intensité de faisceau incident peut alors être employé à haute fréquence (section suivante).

e) L'accélération, le hachage et la déflexion

Afin de pouvoir détecter les fragments neutres avec une efficacité convenable, il est nécessaire d'accélérer les particules qui ont initialement une vitesse subsonique et une énergie cinétique faible. Puisque la zone d'ionisation est portée à une haute tension positive de 2500 V, l'extraction et l'accélération des ions formés sont effectuées en portant la première électrode au potentiel de la masse (figure I.7). Le faisceau est ensuite focalisé et dirigé par quatre paires de déflecteurs vers un diaphragme de sortie (figure I.8). Ce diaphragme est isolé électriquement pour permettre de mesurer l'intensité du courant d'ions avec un pico-ampèremètre. Dans le cas de l'argon, l'intensité totale est de quelques 10^{-8} A comprenant des Ar^+ , des Ar_2^+ avec un facteur 1/100 et des Ar_3^+ avec un facteur d'environ 1/300.

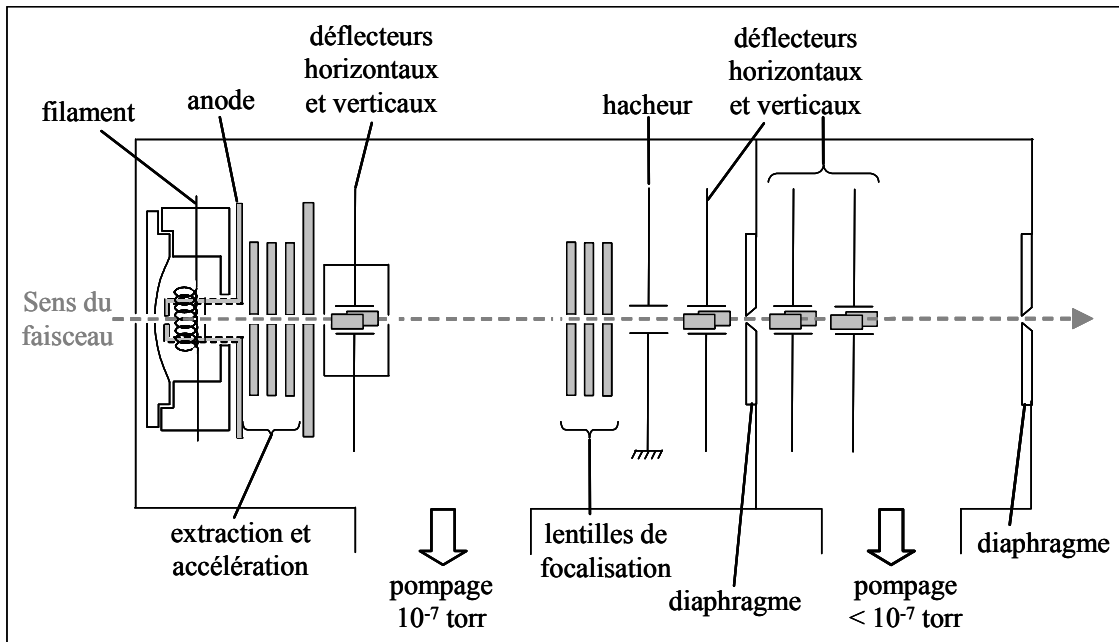


Figure I.8. Schéma de la source d'ions.

Le hacheur, qui donne au faisceau incident la structure en temps nécessaire à la spectrométrie par temps de vol, est constitué de deux plaques parallèles. Deux modes de découpage temporel ont été successivement utilisés :

- Dans le premier cas, dit « en porte », une des deux plaques est constamment maintenue à une tension nulle tandis que l'autre plaque est portée à une tension de -50 V qui bascule à une tension nulle pendant des durées de 300 ns à 1 μ s (le plus souvent 500 ns) à la fréquence de 100 à 1000 Hz (figure I.9 (a)).
- Dans le second cas, dit « en front », une plaque est à une tension nulle, comme précédemment, et la seconde est portée à une tension en créneau de ± 12 V (figure I.9 (b)) de sorte que le faisceau ne se propage en ligne droite que lors du passage du front de montée ou de descente de la tension. Ce mode de fonctionnement permet d'obtenir des bouffées d'ions d'une trentaine de nanosecondes de large comme le montre les enregistrements de la figure I.10.

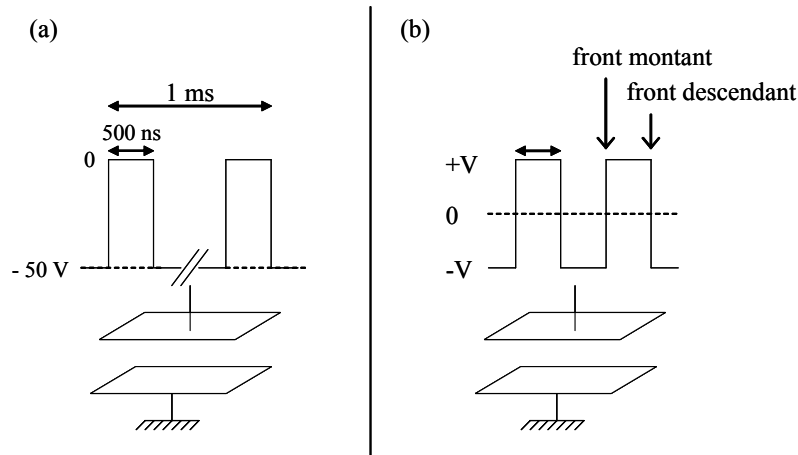


Figure I.9. Tensions d'alimentation des plaques pour les deux modes de découpage.
(a) hacheur en porte, (b) hacheur en front.

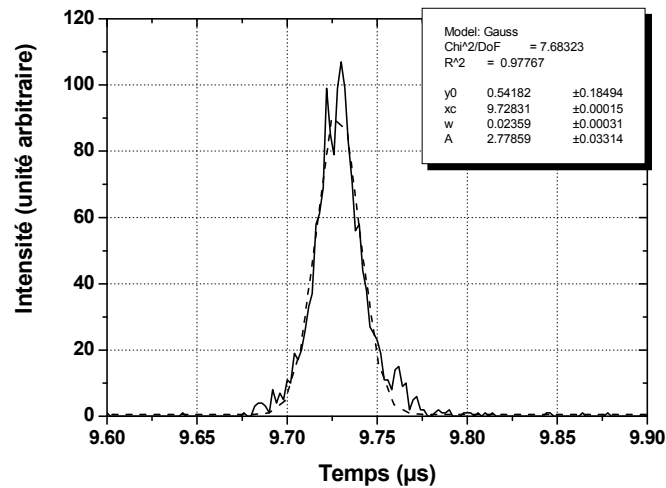


Figure I.10. Enregistrement de la largeur temporelle des bouffées d'ions issus du mode « front ».

La qualité des mesures de temps de vol dépend de la précision avec laquelle nous connaissons la dispersion énergétique et la largeur temporelle du paquet d'ions issu d'une période de hachage. Une étude antérieure du groupe [11] a montré que la longueur temporelle du paquet avec un hacheur en mode « front » ne dépendait pas du temps de montée de la tension mais de la valeur de la tension. Ce type de découpage se répercute sur l'énergie des particules. Pour un faisceau incident non haché dont l'énergie cinétique est E_0 , le hachage (+V, -V) donne aux bouffées d'ions du front montant une énergie $E = E_0 + V$ et, inversement, une énergie cinétique $E = E_0 - V$ aux particules issues du front descendant. Un modèle simple

est donné dans la figure I.11. Ce modèle suppose que la particule est au potentiel nul à l'extérieur du hacheur et qu'elle le traverse en suivant la ligne médiane. Au passage du front, l'énergie potentielle de l'ion est modifiée.

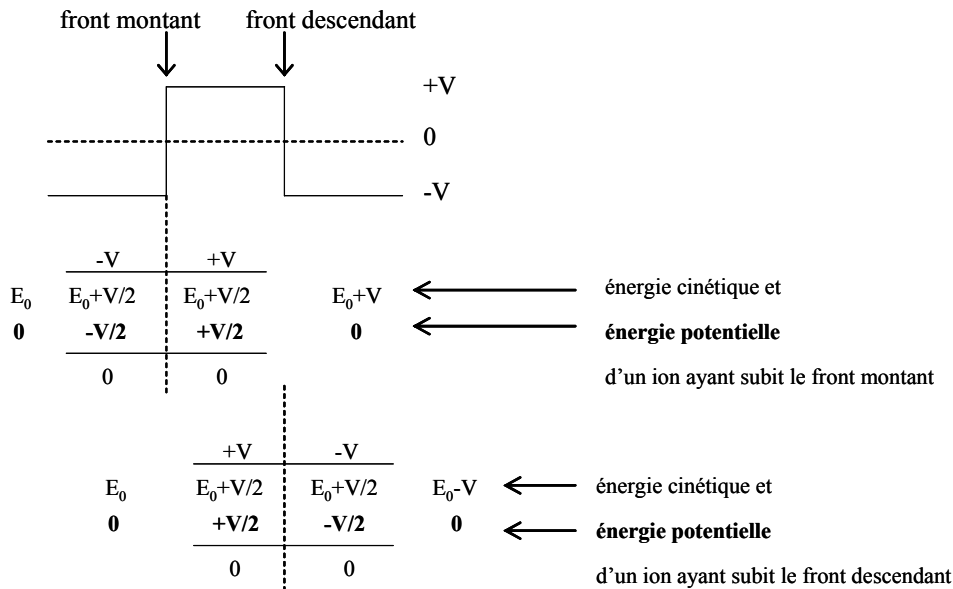


Figure I.11. Représentation schématique de l'effet de la tension du hacheur sur la valeur absolue de l'énergie des ions.

Bien qu'introduisant un décalage en énergie, que nous avons calibré dans notre spectromètre, nous avons utilisé ce dernier mode de hachage « en front » montant pour les expériences de photofragmentation car elle donne une largeur temporelle plus faible que le second mode présenté. En effet, le temps d'interaction entre le faisceau d'ions et le faisceau laser est d'autant plus précis que le faisceau d'ions est étroit, le faisceau laser étant le facteur limitant avec un pulse de l'ordre de 300 ns.

La dernière série de déflecteurs horizontaux et verticaux (figure I.8) permet d'agir sur le faisceau incident par des effets de lame et de prisme. On dévie le faisceau d'ions de 3° par rapport à l'axe initial. Cet angle permet, grâce à un diaphragme de 2 mm de diamètre, d'éliminer les projectiles neutres formés en amont issus principalement de l'évaporation unimoléculaire, des collisions et de l'échange de charge des agrégats avec le gaz résiduel.

2) Source d'ions moléculaires complexes – Electrospray

En général, la formation des ions est effectuée dans une source à basse pression (10^{-3} – 10^{-4} torr) par ionisation induite par impact électronique. Dans ce cas, on peut aussi bien produire des ions à partir de composants gazeux que solides ou liquides après chauffage pour les vaporiser. Pour les composants moléculaires, et plus particulièrement les molécules d'intérêt biologique, l'impact électronique conduit généralement à des fragmentations multiples et le plus souvent ne produit pas le composant ionique désiré. De même, dans les sources à décharge, dans lesquelles l'énergie de l'impact électronique peut être réduit provoquant une diminution de l'efficacité d'ionisation, le composant moléculaire est chauffé dans le plasma.

De nouvelles sources ont été introduites en spectrométrie de masse permettant l'analyse des protéines et des peptides. Parmi ces méthodes, on trouve la spectrométrie de masse par désorption de plasma (PDMS) développé par Torgerson *et al.* en 1974 [12] ou en 1981 la technique de bombardement d'atomes rapides (FAB) [13]. En 1988, deux autres types de sources ont été introduites et sont maintenant plus généralement utilisés :

- Lors de l'*International Mass Spectrometry Conference* à Bordeaux, Franz Hillenkamp [14-18] présentait un nouveau mode d'ionisation appelé MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation*) dont le principe repose sur l'irradiation par un laser pulsé (UV) d'un échantillon de molécules déposés en matrice qui provoque la désorption et l'ionisation des molécules de l'échantillon par transfert de proton entre la matrice et l'échantillon. Une telle source produit en général des ions moléculaires froids.
- Quelques mois auparavant, lors de l'*American Society of Mass Spectrometry Conference* de Juin 1988 à San Francisco, John Fenn, de l'université de Yale, présenta l'application de l'Electrospray (ESI pour *ElectroSpray Ionization*) à l'analyse de protéines. Ceci constituait une véritable innovation pour la spectrométrie de masse des biomolécules de haute masse moléculaire. Elle permet d'obtenir des ions en phase gazeuse à partir d'ions moléculaires en solution.

C'est ce dernier type de source que nous avons choisi d'utiliser. Notre source Electrospray est une « Analytica » à macro débit (quelques $\mu\text{L min}^{-1}$). Elle nous permet de réaliser un faisceau d'acides aminés protonés ou de poly-peptides protonés avec des intensités élevées.

a) Principe de fonctionnement général

Dans une source Electrospray, le processus de production des ions peut être simplement décrit. Il peut être scindé en quatre étapes successives (figure I.12) :

- Nébulisation du liquide contenant en solution la molécule à ioniser dans un champ électrique élevé à la pression atmosphérique,
- Evaporation du solvant,
- Formation d'ions en phase gazeuse,
- Production d'un faisceau d'ions à une pression de 10^{-4} torr.

Chacune de ces étapes est effectuée dans des chambres dont le vide est assuré par des pompages différentiels.

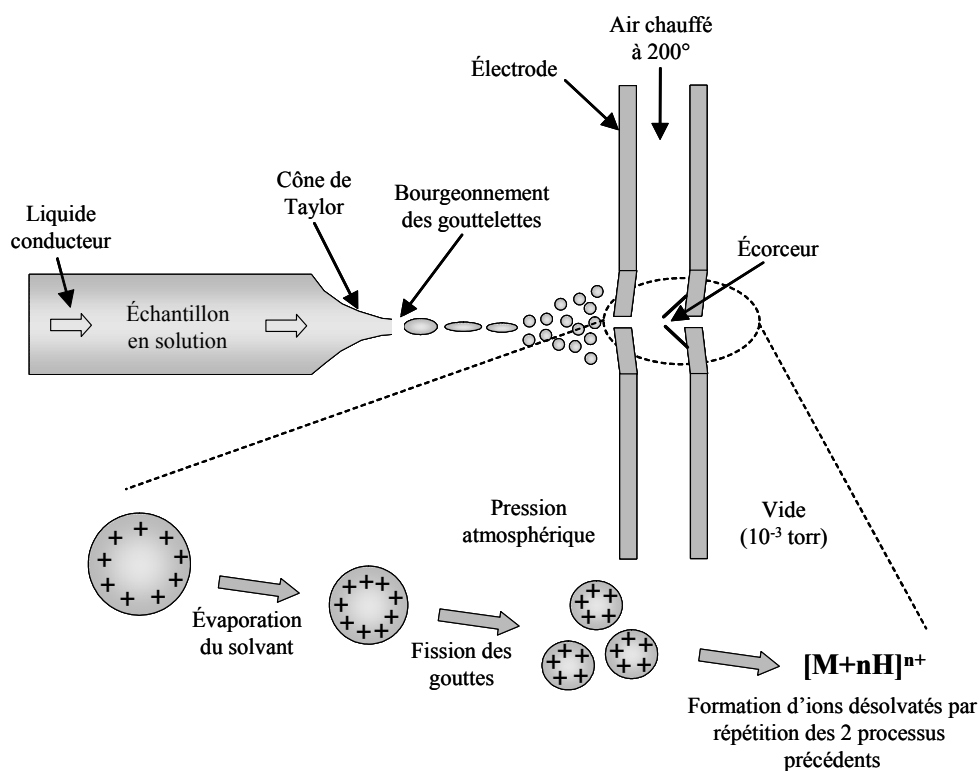


Figure I.12. Schéma de principe général de l'ionisation par Electrospray dans le cas de la production d'ions positifs.

b) Notre montage de l'Electrospray

La source et son adaptation sur le spectromètre sont montrées schématiquement sur la figure I.13. La solution contenant l'échantillon est introduite par une aiguille située elle-même dans un tube d'où s'écoule un gaz qui permet de vaporiser la solution dans la chambre de vaporisation. Dans notre cas, nous avons observé que l'ajout d'un gaz de vaporisation n'améliorait en rien la production des ions. L'application d'un champ électrique élevé (-2900 V) entre la pointe de l'aiguille (à la masse) et la première électrode (*end plate*) produit une séparation entre les ions positifs et négatifs de la solution. L'enceinte de la chambre de vaporisation est portée à un potentiel de -2500 V (figure I.15).

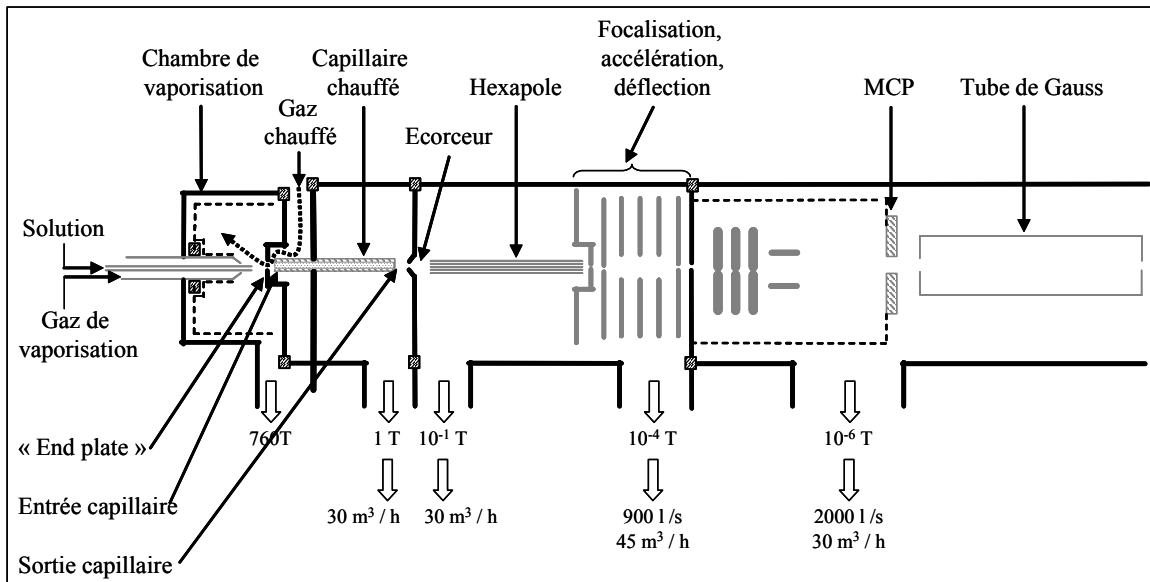


Figure I.13. Représentation du montage de l'Electrospray couplé à l'hexapôle et des systèmes d'extraction et de focalisation.

La répulsion électrostatique entre les ions positifs augmente la tension de surface du liquide pour former un cône, appelé cône de *Taylor* (figure I.14). L'accumulation des charges à la pointe du cône provoque un filament liquide qui se divise en gouttelettes chargées. Elles sont ensuite accélérées dans la zone de plus faible potentiel. Le diamètre des gouttes est de l'ordre du micromètre et dépend du potentiel électrique, du débit de la solution et de la nature du solvant. Pendant le transport, la taille des gouttelettes diminue par évaporation du solvant et par explosions « coulombiennes » successives (divisions spontanées de la gouttelette chargée en gouttelettes plus petites, provoquées par une charge surfacique très élevée). Dans

ce cas, les répulsions électrostatiques des charges l'emportent sur la tension superficielle qui garantissait la cohésion de la goutte.

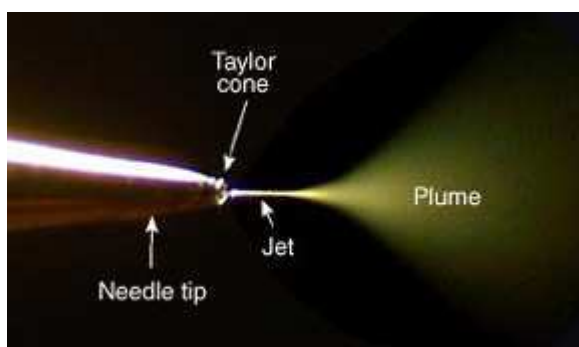


Figure I.14. Photo du jet issu du capillaire d'un Electro spray.

Les ions partiellement évaporés sont accélérés vers l'entrée d'un capillaire de verre porté à une tension de -500 V par rapport à la *end plate*. Un flux de gaz chauffé (de l'air dans notre cas) à 200°C qui s'écoule autour du capillaire assure l'évaporation du solvant et chauffe le capillaire. La traversée des ions à travers le capillaire ($\Phi \cong 0,5\text{ mm}$, $l \cong 20\text{ mm}$) est provoquée par le flux différentiel de gaz entre la chambre de vaporisation à la pression atmosphérique et la seconde chambre maintenue à la pression de 1 torr à l'aide d'une pompe primaire à palettes de $30\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$. Ainsi, la traversée des ions dans le capillaire termine l'évaporation du solvant. A sa sortie, un *skimmer* assure une pression différentielle avec la troisième chambre maintenue à une pression de quelques 10^{-1} torr par une seconde pompe à palettes de $30\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$. A la sortie de cet écorceur, les ions sont focalisés et transportés à une énergie d'une vingtaine d'électronvolts à travers un guide d'ions hexapolaire. Cette zone est vidée par une pompe turbomoléculaire de 900 L s^{-1} et une pompe primaire de $45\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$. Ce pompage permet d'atteindre un vide de 10^{-4} torr dans la zone de sortie de l'hexapôle.

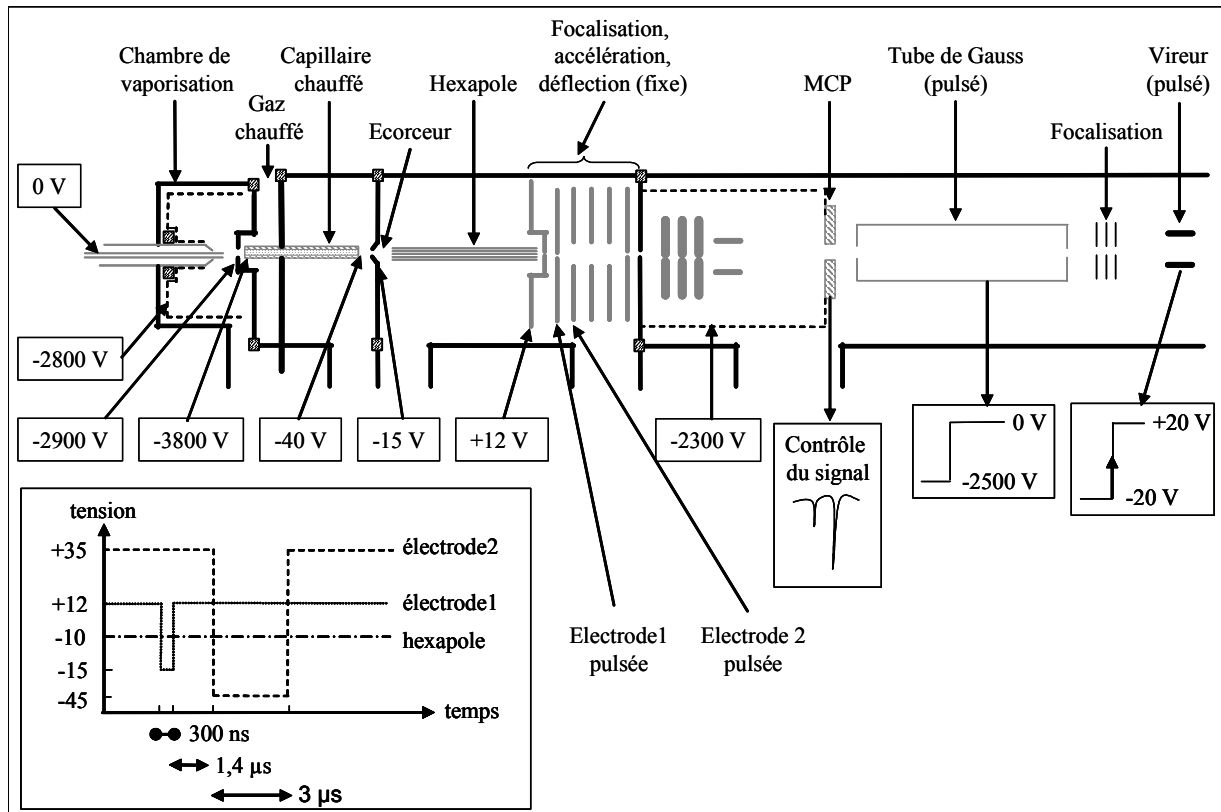


Figure I.15. Schéma du montage complet de l'Electrospray avec les tensions appliquées et le chronographe.

Grâce au couplage de la source Electrospray et du guide d'ions hexapolaire, on forme un faisceau d'ions relativement collimaté qui peut être ensuite propagé jusqu'à la zone d'interaction souhaitée. Ce type de source délivre un faisceau d'ions continu. Le regroupement en paquet des ions est effectué grâce à un ensemble d'électrodes pulsées temporellement à la sortie de l'hexapôle. La figure I.15 montre schématiquement le chronographe des tensions appliquées aux électrodes à la sortie de l'hexapôle. Les ions sont piégés dans l'hexapôle au moins pendant 1 à 2 ms par une barrière de potentiel de quelques Volts appliquée à l'électrode de sortie (électrode 1). Ils sont extraits pendant quelques centaines de nanosecondes tout en étant maintenus confinés pendant 1 à 3 µs par l'électrode 2 avant d'être accélérés, focalisés et dirigés par des plaques déflectrices vers l'entrée du tube de Gauss dont la tension est rapidement ramenée au potentiel de la masse lors de leur passage. Les paquets d'ions sont ensuite focalisés de nouveau et sélectionnés en masse par un vireur pulsé. Le nombre d'ions par paquet pour de la tryptamine protonée est, au niveau du piège, de l'ordre de 500 ions avec une largeur d'une vingtaine de nanosecondes (figure I.16).

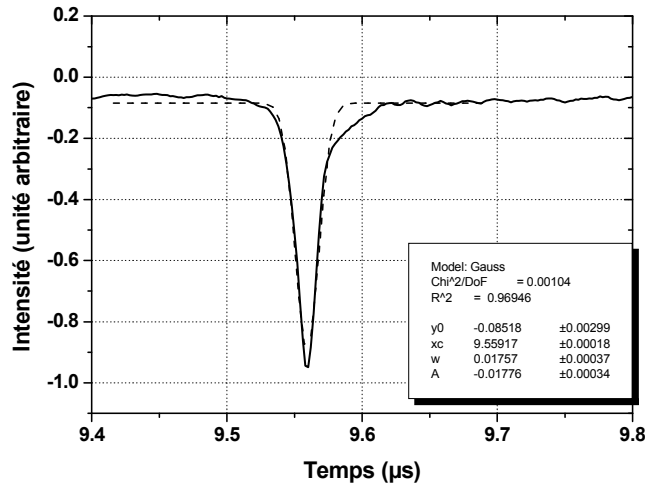


Figure I.16. Largeur temporelle du faisceau de tryptamineH⁺ issu de l'Electropray.

Enfin, comme dans le cas de la source d'agrégats, la même série de déflecteurs horizontaux et verticaux permet de dévier le faisceau d'ions de 3° par rapport à l'axe initial de façon à s'aligner avec l'axe du piège à ions électrostatique.

C. Le piège à ions électrostatique

Le faisceau d'ions pénètre ensuite dans le piège à ions électrostatique. La mise au point et la calibration de ce piège constitue une partie essentielle de mon travail de thèse et seront détaillées dans le Chapitre II de ce manuscrit. Je ne vais ici que décrire succinctement son fonctionnement et indiquer quelles sont les incidences sur les spécificités du faisceau d'ions.

Ce piège à ions linéaire a été construit au *Weizmann Institute of Science*, c'est une réplique du modèle de Zajfman *et al.* Une description complète est donnée dans les références [19-22] et un schéma est représenté sur la figure I.17. Ce piège d'une longueur totale de 407 mm est constitué de deux miroirs électrostatiques cylindriques identiques avec une zone centrale sans champ de 200 mm. Il permet de piéger des bouffées d'ions dans la direction longitudinale et de le focaliser dans la direction transverse. Les deux miroirs sont identiques et sont réalisés par deux jeux de huit électrodes cylindriques dont une fait office de lentille focalisatrice. Ces électrodes sont portées à différentes hautes tensions positives dont les

valeurs, pour des ions d'énergie 2500 eV, sont indiquées sur la figure I.17. Le choix des potentiels se fait en ajustant la résonance des ions dans le piège. Les ions oscillent entre les deux miroirs électrostatiques avec, au premier ordre, une période $T \propto L \sqrt{\frac{M}{2qE_0}}$ où L , M , q et E_0 sont respectivement la double longueur du piège, la masse, la charge et l'énergie initiale des ions. Au second ordre, cette période dépend des tensions sur les électrodes et de la géométrie du piège.

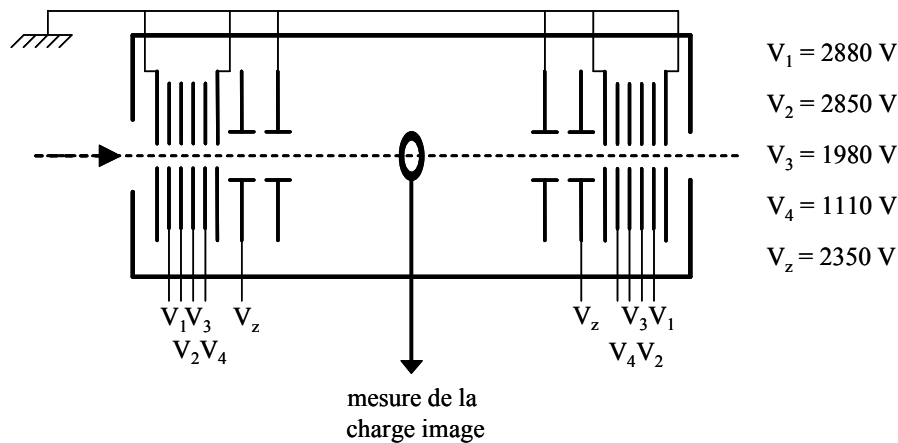


Figure I.17. Schéma du piège à ions électrostatique avec les valeurs des hautes tensions appliquées.

Pour laisser pénétrer le paquet d'ions dans l'enceinte du piège, on abaisse la tension des électrodes d'entrée et on alimente les électrodes de sortie. Une fois les ions introduits, il suffit de basculer rapidement (environ 300 ns) les hautes tensions sur les électrodes d'entrée pour piéger les ions dans l'enceinte. Les paquets d'ions oscillants dans le piège sont détectés par la mesure de la charge image induite par les ions sur une électrode en anneau (*pick-up*) localisée dans la zone sans champ (figure I.17). L'intensité de ce signal permet de contrôler les oscillations et la différence de temps entre les deux maxima indique l'élargissement ou le regroupement temporel des ions pour des largeurs de paquet supérieures au temps de réponse de l'amplificateur (300 ns) (voir Chapitre II). Enfin, la transformée de Fourier de ce signal permet de déterminer la fréquence d'oscillation, donc la masse, des ions piégés. La figure I.18 montre un signal typique enregistré sur le *pick-up* pour un paquet d'ions dont la largeur temporelle à l'injection était de 1 μs .

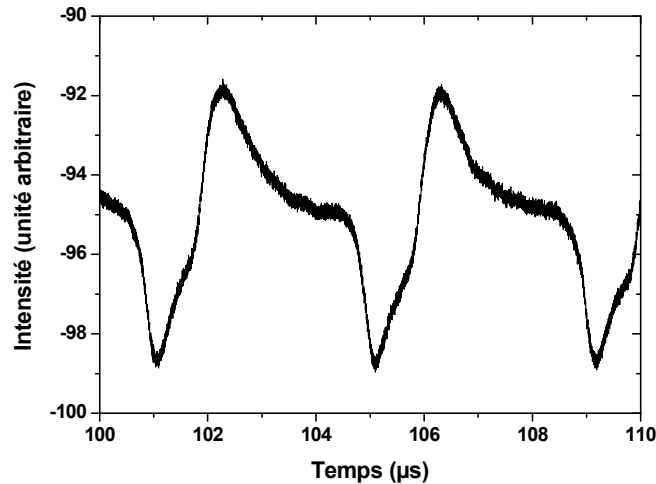


Figure I.18. Signal typique d'un paquet d'ions ($1 \mu\text{s}$) passant à travers le pick-up.

Suivant la nature des ions piégés, leur stabilité électronique et les réglages des focalisations du piège, nous pouvons les confiner pendant une durée variant de $1 \mu\text{s}$ à 1s . En fonction du type d'expérience à réaliser, on libère les ions après une durée plus ou moins longue. Durant ce temps de confinement, les ions peuvent disparaître par diffusion sur le gaz résiduel ou relaxer s'ils sont métastables.

D. La post-accélération et la zone d'interaction

Avant d'arriver dans la zone d'interaction avec le laser, les ions sont post-accélérés jusqu'à des énergies pouvant atteindre 6000 eV par une série de lentilles électrostatiques. Ces lentilles, cylindriques, sont au nombre de 6 et les différents potentiels sont ajustés séparément pour limiter la dispersion angulaire du faisceau (figure I.19). Cette réaccélération permet de modifier aisément l'énergie cinétique du faisceau au niveau de la zone d'interaction sans changer les réglages du faisceau incident en amont. Un diaphragme de 2 mm de diamètre placé en aval de la réaccélération permet de limiter la taille du faisceau avant l'interaction.

Notons que lorsqu'il y a post-accélération, l'ensemble de la zone d'interaction, l'analyseur électrostatique et le détecteur d'ions sont portés à la tension de réaccélération négative.

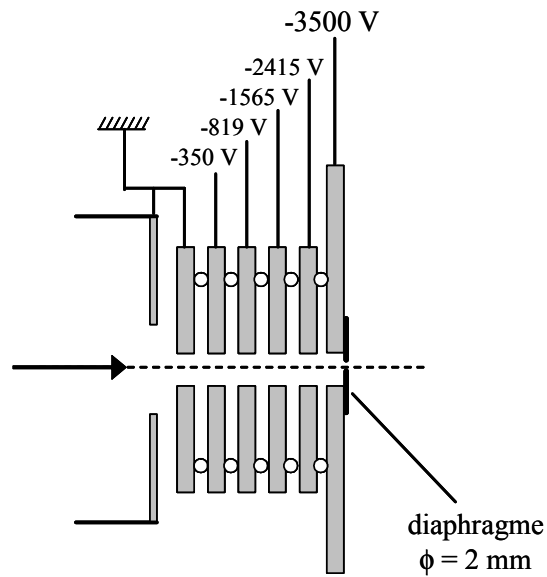


Figure I.19. Schéma du dispositif de post-accélération.

Dans le cas des mesures de durée de vie d'ions, le dispositif de post-accélération est retiré afin de ne pas limiter la détection de l'ensemble des produits neutres issus du piège électrostatique (limitation angulaire).

L'interaction entre le laser et le faisceau incident, pour les expériences présentées dans ce manuscrit, se produit à environ 15 mm en aval de la réaccélération. A cet endroit le faisceau a les caractéristiques suivantes : un diamètre de 2 mm, une énergie de 6000 eV et une largeur temporelle de 30 ns grâce à l'utilisation du hachage en mode « front ». L'impulsion du laser JADE (description dans la section I.G.1) présente une largeur temporelle de l'ordre de 300 ns et un diamètre d'environ 1 mm lorsqu'il est focalisé. Le faisceau laser et le faisceau d'ions se croisent de façon orthogonale délimitant un volume d'interaction présentée sur la figure I.20. Plus le volume est petit, plus les distances parcourues par les ions par la suite seront définies avec précision. Nous discuterons dans les chapitres suivants l'incidence de la taille de la zone d'interaction sur l'étude de la dynamique de photofragmentation.

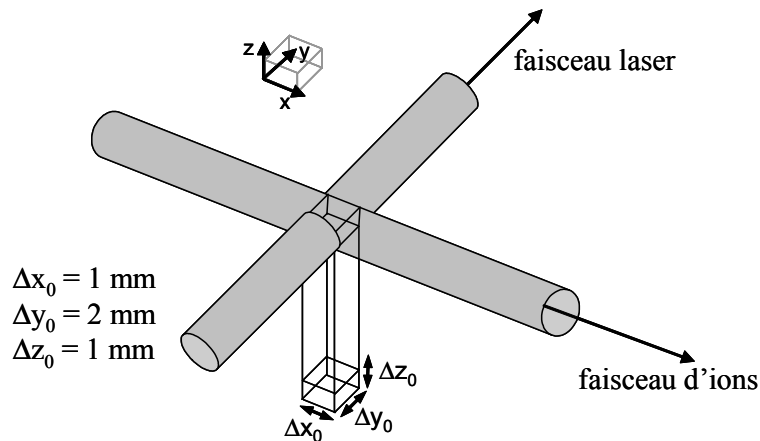


Figure I.20. Représentation simplifiée de la zone d'interaction entre le laser et le faisceau d'ions.

E. L'analyseur électrostatique

Après l'interaction, les fragments ioniques et neutres sont séparés par un analyseur électrostatique à plaques parallèles. Cette technique a été utilisée pour la première fois en 1929 par Hugues avec un système à 127° [23]. L'analyseur utilisé ici fait un angle de 45° avec l'axe du faisceau d'ions incident [24] (figure I.21). L'homogénéité du champ électrique créé entre les deux plaques extérieures de l'analyseur est assurée par une série de cadres de garde (figure I.21 (b)).

La spécificité d'un analyseur électrostatique à plaques parallèles à 45° est de présenter un plan focal objet confondu avec l'entrée de l'analyseur. En réalité dans le montage expérimental, la zone d'interaction (de dispersion) est située en amont de l'analyseur (350 mm) ; les propriétés d'autofocalisation du plan objet situé sur la face d'entrée de l'analyseur ne sont donc pas utilisées. A partir des données expérimentales (temps et positions des ions sur le détecteur), on remonte par un calcul de cinématique inverse aux vecteurs vitesse des particules détectées. L'analyseur électrostatique nous permet de séparer les produits neutres des produits chargés que le champ électrique disperse en q/m .

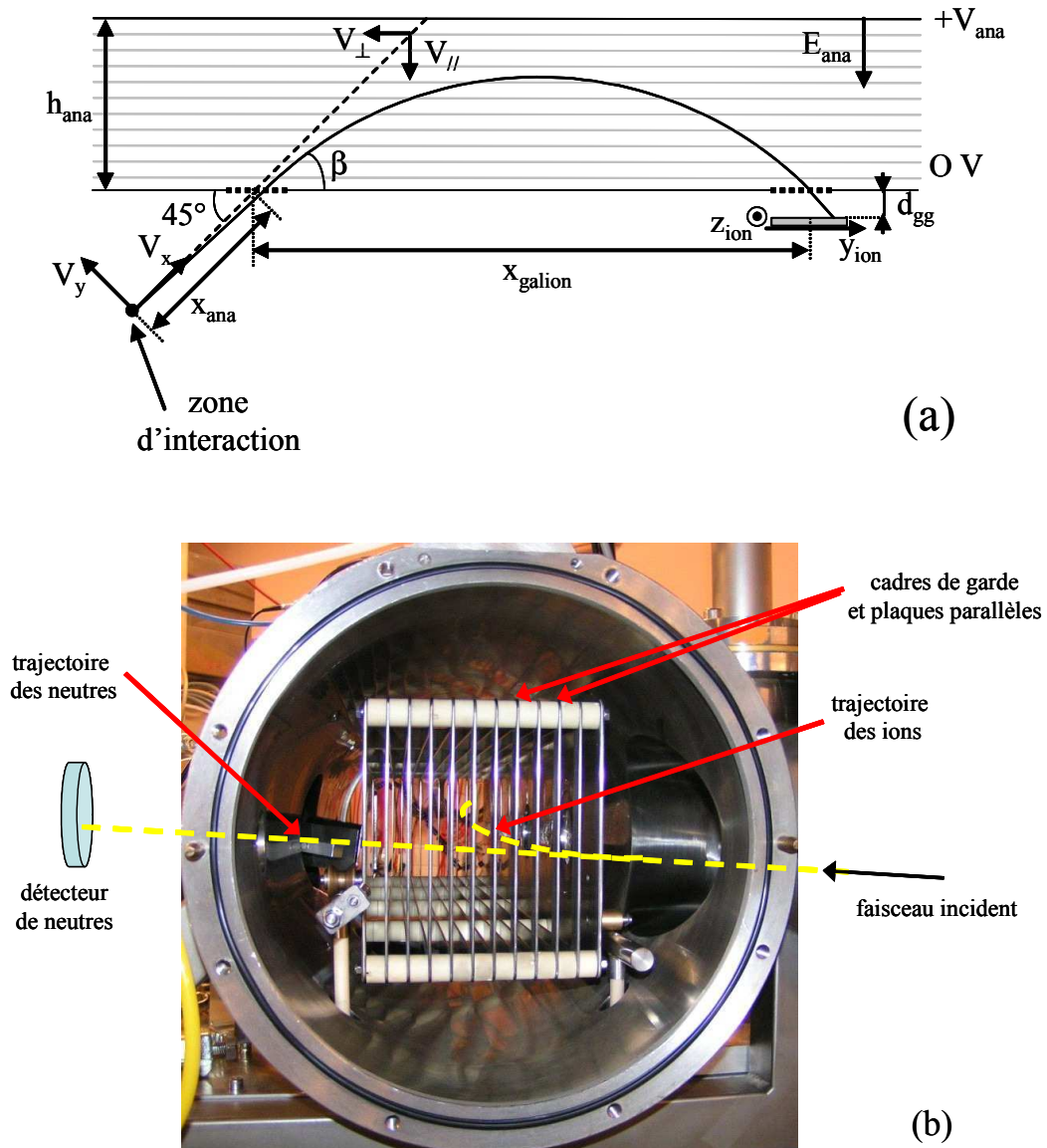


Figure I.21. (a) Schéma de l'analyseur électrostatique et trajectoire d'un ion.
 (b) Photo de l'analyseur électrostatique vue de côté.

Pour un faisceau d'ions faiblement dispersé angulairement, l'énergie des ions est donnée par la relation suivante :

$$E_0 = \frac{V_{ana}}{2h_{ana}} \cdot \frac{x_{galion} + y_{ion}}{\sin(2\beta)} \quad (I.14)$$

où V_{ana} est la tension de l'analyseur, h_{ana} l'épaisseur, y_{ion} la position horizontale de l'ion sur le détecteur et x_{galion} repère la position du détecteur (figure I.21 (a)). On remarque que pour $\beta = 45^\circ$:

$$\frac{\partial E_0}{\partial \beta} = \frac{V_{\text{ana}}}{h_{\text{ana}}} (x_{\text{galion}} + y_{\text{ion}}) \cotan(2\beta) = 0 \quad (\text{I.15})$$

et
$$\frac{\partial E_0}{\partial y_{\text{ion}}} = \frac{V_{\text{ana}}}{2h_{\text{ana}}} \quad (\text{I.16})$$

La résolution en énergie de l'analyseur, permettant un bon pouvoir de résolution, dépend de la résolution en position sur le détecteur d'ions ($dy = 0,1 \text{ mm}$) soit :

$$\frac{dE_0}{E_0} = \frac{dy}{x_{\text{galion}}} = \frac{0,1}{500} \quad \text{pour } x_{\text{galion}} = 500 \text{ mm} \quad (\text{I.17})$$

La figure I.21 (a) schématise la trajectoire d'un ion dont la position d'arrivée (y_i, z_i) sur le détecteur est mesurée ainsi que le temps de vol entre la zone d'interaction et le détecteur, noté t_i . La vitesse de l'ion (de charge q et de masse m) est déterminée à partir de ces trois paramètres. La composante V_z de la vitesse perpendiculaire au plan de l'analyseur ne subit pas le champ électrique. Elle est donnée simplement par :

$$V_z = \frac{z_i}{t_i} \quad (\text{I.18})$$

Les composantes V_x et V_y (figure I.21 (a)) sont exprimées *via* un changement de repère correspondant à une rotation d'un angle de 135° ($180^\circ - 45^\circ$, noté χ) autour de l'axe Z dans le plan de l'analyseur. On note V_\perp et V_\parallel (figure I.21 (a)) les composantes dans les directions perpendiculaire et parallèle au champ électrique $\overrightarrow{E_{\text{ana}}}$ de l'analyseur. On obtient alors les relations suivantes :

$$\begin{pmatrix} V_x \\ V_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi \\ \sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_\perp \\ V_\parallel \end{pmatrix} \quad (\text{I.19})$$

et
$$V_\perp = \frac{y_i + x_{\text{ana}} |\cos \chi| + x_{\text{galion}}}{t_i} \quad (\text{I.20})$$

$$V_\parallel = \frac{t_i \frac{qV_{\text{ana}}}{h_{\text{ana}} m} + \sqrt{\left(t_i \frac{qV_{\text{ana}}}{h_{\text{ana}} m}\right)^2 - 8 \frac{qV_{\text{ana}}}{h_{\text{ana}} m} (x_{\text{ana}} \sin \chi + d_{\text{gg}})}}{4} \quad (\text{I.21})$$

Précisons qu'en sortie d'analyseur, sur la trajectoire des particules neutres, sont positionnés des déflecteurs horizontaux. Ces déflecteurs permettent de dévier les fragments

ioniques parasites c'est-à-dire ceux pour lesquels le champ dans l'analyseur n'est pas assez élevé et qui traverse le trou de sortie de l'analyseur. Ces fragments ioniques correspondent à des ions de masse plus grande et/ou d'énergie plus élevée que celui que l'on analyse. Il peut aussi subsister dans le faisceau incident d'autres masses issues de la source qui sont également dévié par ces déflecteurs.

F. Le système de détection

Les informations sur la position et le temps d'arrivée de chaque particule nécessaires à l'étude de la dynamique de fragmentation sont fournies par un élément multiplicateur d'électrons couplé à un détecteur sensible en position (figure I.22).

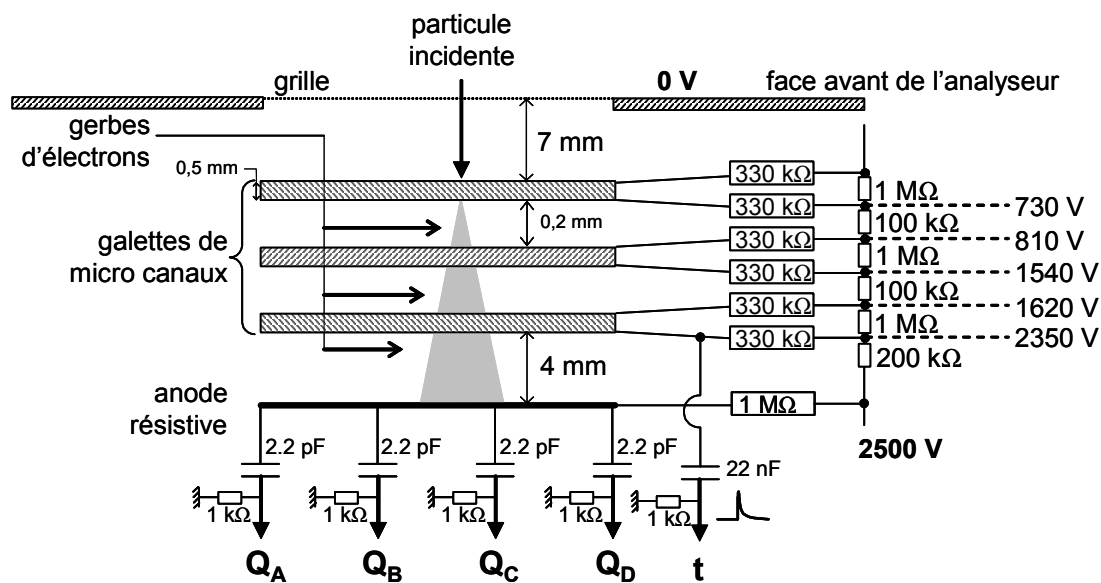


Figure I.22. Schéma du détecteur des ions sensible en temps et en position.

Le système multiplicateur d'électrons, constitué d'un empilement de trois galettes de microcanaux, montées en chevrons (configuration Z), est destiné à amplifier le signal que provoque l'impact d'une particule et à coder sa position. Le gain total de l'ensemble des trois galettes est de l'ordre de 10^7 à 10^8 . Le codage de la position est réalisé soit à l'aide d'une anode résistive caractérisée par un temps de codage des positions de quelques microsecondes et une résolution spatiale de 0,1 mm, soit par un ensemble de deux lignes à retard croisées

dont le faible temps de codage de l'ordre de 40 ns permet la localisation quasi-simultanée de deux particules sur le même détecteur. Comme les systèmes que nous avons étudiés ne produisent qu'une seule particule ionique et plusieurs fragments neutres, le codage par anode résistive a donc été utilisé pour la détection des ions et le second système pour la détection des neutres.

1) Détection de la particule ionique : anode résistive

Les anodes résistives permettent de déterminer les coordonnées de l'impact du paquet d'électrons issu des galettes de microcanaux et donc de remonter à celles de la particule incidente. Le principe est de mesurer les charges recueillies aux quatre sommets de l'anode (figure I.23). Pour cela, les charges passent par une étape d'amplification (PAC 03, IPN Orsay) et de mise en forme (INC Technique 7175) puis elles sont codées par une carte de numérisation quatre voies (DATEL PC 414 Ar).

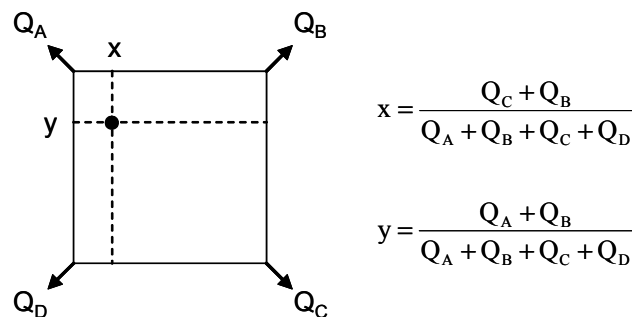


Figure I.23. Détermination de la position d'un impact sur l'anode résistive par division de charges.

L'arrivée d'une particule sur la face d'entrée de l'ensemble de galettes provoque la production d'une gerbe d'électrons. Cette production est vue comme un appel de courant dans la chaîne d'alimentation des galettes, autrement dit comme un signal électrique positif à la sortie. Ce signal est traduit en signal logique d'une durée de 14 ns après un passage par un amplificateur rapide (DGM-O, IPN Orsay) à niveau et un discriminateur à fraction constante. Ce signal logique est, par la suite, envoyé sur une des 7 voies « stops » d'un convertisseur

temps numérique multivoies (CTNM3, IPN Orsay, pas de 250 ps) et en même temps utilisé pour déclencher, après un retard adapté, une carte de conversion « analogique – numérique » (DATEL PC 414Ar) qui échantillonne simultanément les quatre signaux issus des quatre charges (Q_A , Q_B , Q_C , Q_D). Ces informations sont codées en 12 bits et stockés dans un FIFO (First In First Out memory) de la carte DATEL. La position de la particule est ainsi codée en $4096 * 4096$ pixels. La durée totale du codage est de l'ordre de $3 \mu s$. Ce temps mort est inhérent non pas au convertisseur mais au temps d'écoulement des charges sur l'anode résistive. La résolution spatiale de ce système de localisation est de l'ordre de $0,1 \text{ mm}$. La figure I.24 donne un schéma de principe de l'enchaînement électronique de mesure des signaux.

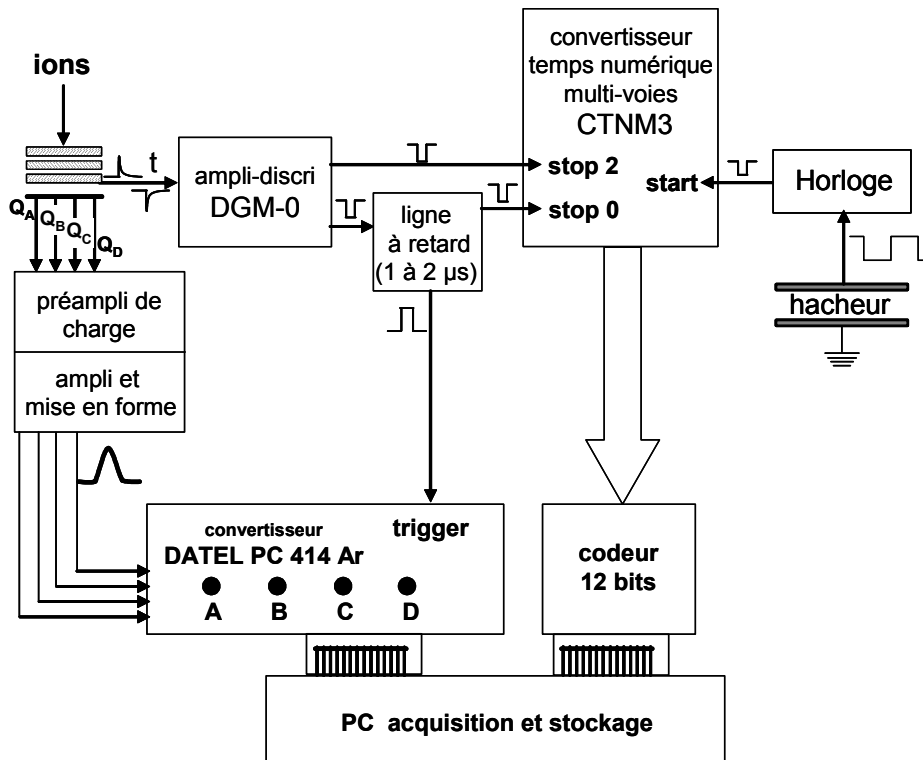


Figure I.24. Schéma de l'électronique d'acquisition du détecteur des ions.

Nous avons réalisé une calibration en localisation de ce détecteur en plaçant une lampe halogène pour illuminer uniformément l'ensemble du détecteur. La figure I.25 présente l'image obtenue. Connaissant le diamètre effectif mécanique des galettes de microcanaux ($\phi = 40 \text{ mm}$), on détermine le facteur de proportionnalité entre le codage en pixels des signaux électroniques et la position en mm des particules sur la galette : 90 pixels / mm .

Avec ce même ensemble « détecteur – codage », en utilisant une mire percée de diaphragme, il avait été montré précédemment sur le spectromètre monté au LCAM la linéarité du codage. L'éclairage uniforme du détecteur nous permet de vérifier aisément l'homogénéité de la détection (gain uniforme) en utilisant les projections de l'image obtenue (figure I.25). Ce type de défaut peut être en partie corrigé en ajustant la tension entre les galettes et les seuils des discriminateurs des signaux.

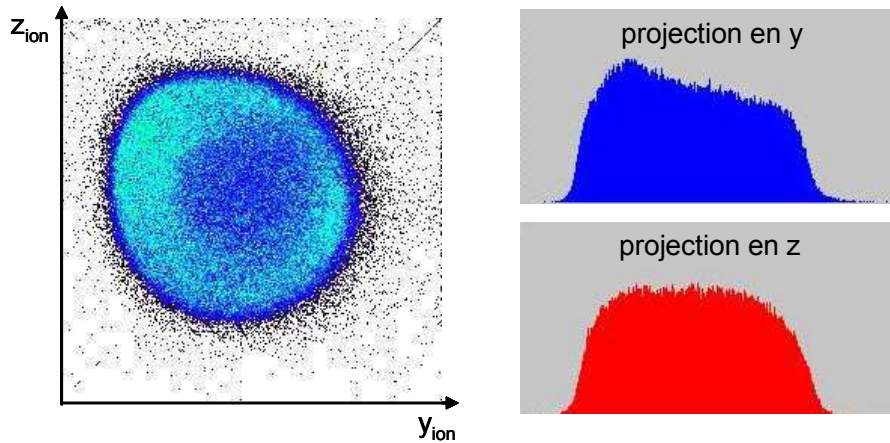


Figure I.25. Image et projections du détecteur des ions exposé uniformément avec des photons UV issus d'une lampe halogène.

La différence de temps entre deux particules ne doit pas être inférieure à $3 \mu\text{s}$ pour que la seconde particule soit prise en compte et localisée.

2) Détection des particules neutres : lignes à retard

L'empilement des galettes de microcanaux dans le cas du détecteur des neutres est semblable à celui utilisé pour les ions à quelques exceptions près. L'anode résistive est remplacée par une double ligne à retard, la grille placée en avant des galettes est portée à la masse et la face avant des galettes est portée à la haute tension et l'arrière à la masse.

Le système à lignes à retard, développé par Schmidt-Böcking [25], consiste en un double bobinage formant deux lignes à retard bifilaires croisées dans les sens horizontal et vertical. L'avalanche d'électrons issue des galettes de microcanaux induit un signal qui se propage le long des fils dans les deux directions opposées. La mesure des temps d'arrivée des impulsions aux deux extrémités des fils permet de remonter à la position de l'impact (figure I.26).

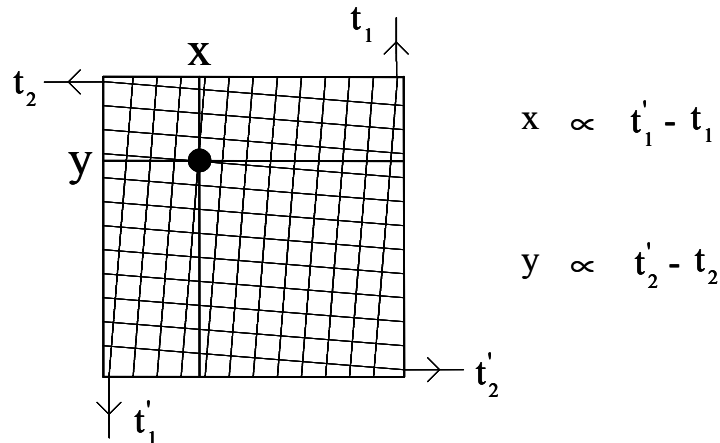


Figure I.26. Détermination de la position d'un impact par lignes à retard.

Le principe du codage et de l'acquisition du temps d'arrivée et de la position des particules neutres par le système à lignes à retard est résumé sur la figure I.27. Les quatre signaux temps-positions issus des lignes à retard sont amplifiés puis envoyés vers un discriminateur à fraction constante (Schlumberger, IN2P3 Orsay) et enfin vers le convertisseur temps numérique multivoies CTNM3. Le signal temps issu des galettes est inversé puis passe à travers un amplificateur (DGM-O, IPN Orsay) et est enfin envoyé vers le CTNM3. Après codage dans le convertisseur, les données transitent vers le PC où elles sont stockées.

La résolution spatiale de ce système est de l'ordre de 0,5 mm. Les temps morts des codages de la position et du temps d'arrivée sont de l'ordre de 50 ns. Ce type de détecteur permet la localisation quasi simultanée de particules sur le même détecteur [25]. Un détecteur sans temps mort basé sur l'utilisation simultanée de lignes à retard et d'une caméra CCD a été mis au point par l'équipe et sera installé auprès de cette expérience prochainement. Un descriptif de ce nouveau détecteur est donné en annexe de ce chapitre.

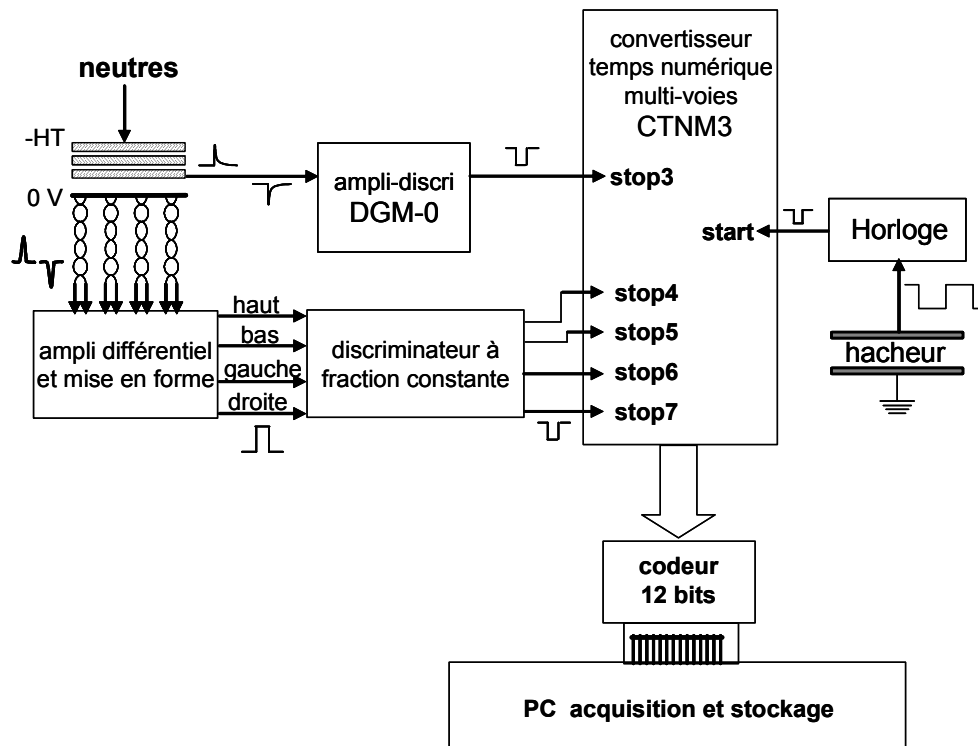


Figure I.27. Schéma de l'électronique d'acquisition du détecteur des neutres.

Une calibration similaire à celle effectuée sur le détecteur des ions a été effectuée afin de déterminer le facteur de calibration pixel / mm en fonction de la taille mécanique effective des galettes de microcanaux ($\phi = 47$ mm) et du codage. De cette façon, on obtient un facteur de 52 pixels / mm.

3) Caractéristiques générales de l'ensemble de détection

La taille des détecteurs réduit l'acceptance angulaire de collection des particules diffusées. Le diamètre utile des galettes de microcanaux (40 mm pour les ions et 47 mm pour les neutres) et la longueur de vol des fragments issus de la zone d'interaction ($\cong 1100$ mm) conduit à un demi-angle limite d'environ $1,2^\circ$ dans le référentiel du laboratoire. Précisons ici l'intérêt de la post-accélération qui permet de réduire l'ouverture angulaire du cône de diffusion des particules émises de façon à optimiser leur collection sur les détecteurs.

La connaissance de l'efficacité absolue de détection des fragments ioniques et neutres est nécessaire à la détermination des probabilités de fragmentation des agrégats ainsi que des différents rapports de branchement. Des études antérieures [26] ont montrées que l'efficacité de détection d'atomes ou de molécules neutres, d'ions positifs simplement chargés atomiques ou moléculaires n'est fonction que de l'énergie cinétique de la particule incidente. Pour des énergies de particules de 2500 eV et 6000 eV, l'efficacité de détection est respectivement d'environ 0,3 et 0,4. Notons également ici l'intérêt de la post-accélération qui augmente significativement l'énergie des particules incidentes.

G. Les lasers

Pour induire la fragmentation des agrégats ou des molécules, il est nécessaire d'apporter une perturbation extérieure au système. Pour cela, nous avons la possibilité d'utiliser deux sources de lumières différentes : un laser nanoseconde et un laser femtoseconde, tout deux sont cadencés au kHz. Dans les paragraphes qui vont suivre, l'ensemble des caractéristiques de ces deux lasers est décrit.

1) Le laser nanoseconde

Le laser nanoseconde « JADE » est un laser commercial de la société Thalès Laser de type Nd : YLF pompé par diode. Un schéma descriptif de la cavité est donné sur la figure I.28.

Un faisceau infrarouge à 1054 nm oscille dans la cavité et est amplifié dans le barreau Nd : YLF pompé par diode. Un cristal doubleur non linéaire LBO placé au sein de la cavité permet d'obtenir la seconde harmonique du Nd : YLF à 527 nm. Une lentille permet de rendre cette oscillateur stable tout en focalisant le faisceau dans le cristal doubleur de manière à augmenter son rendement de conversion. Le faisceau est polarisé grâce à un polariseur dans la cavité. Un cristal acousto-optique permet de fonctionner en mode *Q-Switch* et d'obtenir des impulsions courtes d'environ 280 ns. Trois miroirs R_{\max} à 1054 et 527 nm garantissent les

réflexions dans la cavité et un quatrième miroir dichroïque réfléchit le faisceau infrarouge à 1054 nm et transmet le faisceau visible à 527 nm. On laisse ainsi sortir le faisceau visible et on confine l'infrarouge dans la cavité.

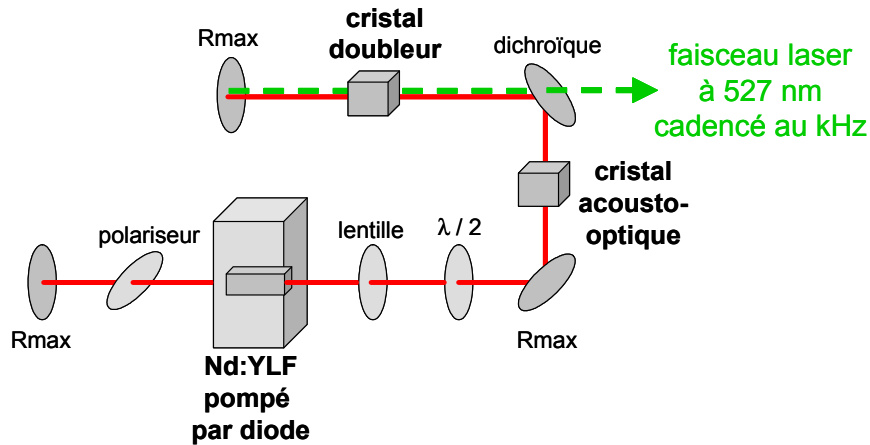


Figure I.28. Schéma de principe du laser JADE.

En sortie de cavité, les caractéristiques du faisceau sont données dans la liste ci-dessous :

- longueur d'onde 527 nm
- taux de répétition 1 kHz
- énergie maximale par impulsion 20 mJ
- puissance moyenne maximale 20 W
- largeur de l'impulsion $\cong 280$ ns
- polarisation horizontale
- diamètre du faisceau 5 mm
- diamètre du faisceau focalisé 1 mm

Nous verrons dans le Chapitre IV que l'énergie par impulsion va être un paramètre important pour éviter les fausses coïncidences. En effet, si les photofragmentations sont trop nombreuses, les coïncidences enregistrées peuvent être fortuites.

2) Le laser femtoseconde

Nous avons également la possibilité d'utiliser une chaîne laser femtoseconde (figure I.29) implantée au sein du centre national de cinétique rapide ELYSE et basée sur un système commercial de la société Spectra Physics. Les impulsions laser issues de la chaîne sont réparties sur plusieurs installations expérimentales.

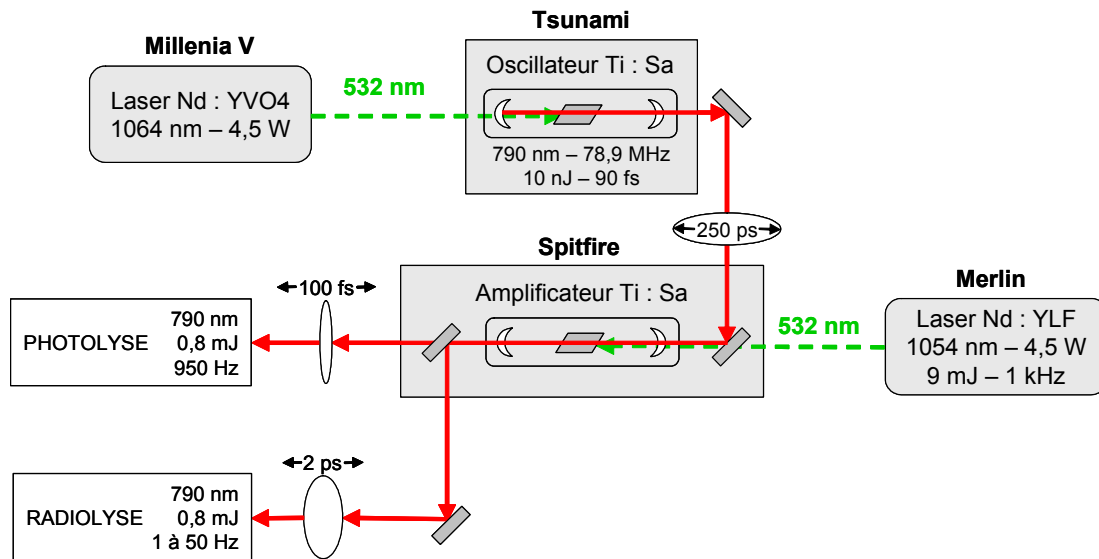


Figure I.29. Schéma de la chaîne laser femtoseconde

Un oscillateur Titane : Saphir délivre des impulsions laser courtes (environ 90 femtosecondes) centrées à 790 nm avec un taux de répétition proche de 80 MHz. L'énergie par impulsion initiale de quelques nJ est très insuffisante pour les besoins des expériences de physico-chimie. Les impulsions sont donc amplifiées dans un amplificateur régénératif en utilisant la technique d'amplification à dérive de fréquence. A la sortie de la chaîne laser, les impulsions laser de 110 - 120 femtosecondes, toujours centrées à 790 nm, ont une énergie de 800 μ J et un taux de répétition de 1 kHz.

L'originalité du système est de posséder deux sorties en parallèle de durée et de fréquence différentes. En effet, juste avant la compression des impulsions laser, un système de cellules de Pockels et de polariseur Glan Taylor prélève entre 1 et 50 impulsions par seconde sur les 1000 présentes. Cette fréquence de prélèvement est pilotée par un logiciel extérieur. Ensuite, deux compresseurs indépendants peuvent comprimer les impulsions laser.

Nous disposons donc de deux sorties qui fonctionnent en simultanée et qui délivrent des impulsions laser centrées sur 790 nm avec une énergie de 800 μ J. D'une part, la sortie « photolyse » délivre des impulsions de 100 fs à 1 kHz, d'autre part, la sortie « radiolyse » délivre des impulsions picoseconde avec une fréquence qui peut varier de 1 à 50 Hz. C'est la sortie « photolyse » que nous utilisons dans nos expériences pour son taux de répétition élevé.

Les caractéristiques du faisceau obtenu dans ces conditions sont résumées dans la liste suivante :

- longueur d'onde 790 nm
- taux de répétition 1 kHz
- énergie maximale par pulse 800 μ J
- largeur de pulse 100 - 120 fs
- diamètre du faisceau 5 mm
- diamètre du faisceau focalisé 1 mm

H. La synchronisation temporelle de l'expérience

Les différents éléments du dispositif expérimental sont commandés par un générateur d'impulsion programmable (GINI) géré par une horloge à quartz de 4*26 MHz et piloté par ordinateur. Ce module a été conçu et développé au laboratoire au sein de l'équipe par J. C. Brenot et est basé sur un module de contrôle avec un FPGA¹ *Xilinx Spartan II*. Le module est un générateur d'impulsions à dix sorties. Les impulsions peuvent être déclenchés soit par une horloge extérieure, soit par une horloge interne programmable et délivrée par le module. Les impulsions générées sont indépendantes avec des durées et des retards programmables par pas de 10 ns. Les sorties sont de type TTL 50 Ω et permettent de synchroniser les éléments du dispositif expérimental les uns par rapport aux autres selon une séquence temporelle bien définie. La précision des déclenchements dépend du quartz installé dans le module, ici 125 ps. Deux modes de fonctionnement particuliers sont disponibles : soit le mode « complément » qui permet d'inverser la sortie initialement programmée, soit le

¹ Un FPGA (Field-Programmable Gate Array) est un circuit intégré qui peut être reprogrammé après sa fabrication.

mode « rafale » qui permet au sein d'une enveloppe définie par l'utilisateur de générer un train d'impulsions de période donnée.

1) La détection des particules neutres en fonction du temps

Pour les mesures de temps de vie d'états électroniques (Chapitre III), l'horloge interne au boîtier synchronise les différents éléments du dispositif de l'expérience. La figure I.30 résume la synchronisation temporelle du dispositif.

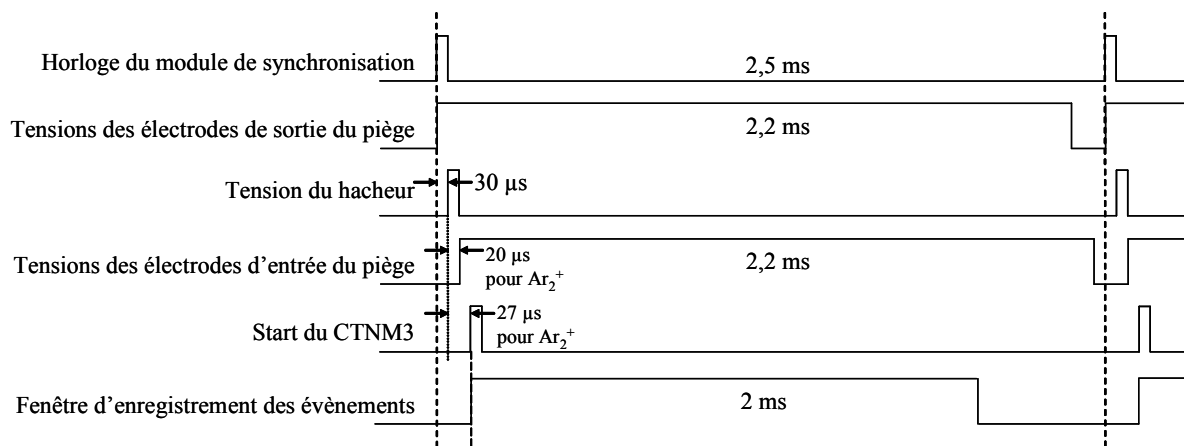


Figure I.30. Diagramme temporel pour l'expérience de mesure de temps de vie de l'état métastable de Ar_2^+ par exemple pour une durée d'oscillations de 2 ms.

Par exemple, pour un temps total d'oscillations de 2 ms des ions dans le piège, on fixe l'horloge interne à une cadence de 400 Hz. Le temps de référence auquel on pulse le faisceau d'ions doit être parfaitement connu pour la suite des évènements et le temps mis par les ions pour aller du hacheur au centre du piège à ions détermine la fenêtre d'entrée du piège. Ce temps dépend de la distance de vol et de la vitesse des particules. La tension sur les électrodes de sortie du piège est maintenue en permanence. Ensuite, on démarre le système d'acquisition (le CTNM3) après l'établissement des hautes tensions (7 μs) des électrodes d'entrée qui sont basculées rapidement (300 ns). De cette façon, on s'affranchit des bruits électroniques qui saturent les mémoires d'acquisition. Ceci n'altère en rien la physique, c'est-à-dire l'éventualité d'éliminer des évènements, puisque les particules arrivent sur les détecteurs dans

un temps plus long (11 μs) compte tenu de la distance à parcourir. Si toutefois, des bruits électroniques subsistent après l'établissement des hautes tensions, un mode dit *stop gate* permet d'inhiber les entrées « stop » du CTNM3 pendant un intervalle de temps choisi.

2) La détection des particules neutres et ionisée à un temps donné

Les expériences de photofragmentation nécessitent une synchronisation parfaite entre le passage du paquet d'ions et le laser dans la zone d'interaction (Chapitre IV). Pour cela, l'ensemble du dispositif est synchronisé sur l'impulsion laser détectée avec une photodiode rapide (temps de réponse de 10 ns). La figure I.31 décrit le chronogramme des déclenchements des différents éléments du dispositif expérimental.

L'horloge créée à partir du laser est synchronisée sur l'impulsion laser précédent celle qui va induire la fragmentation. L'horloge est retardée par exemple de 945,3 μs par rapport à l'impulsion précédente. Dans un but de clarification, on représente sur le diagramme temporel le retard entre la seconde impulsion et l'horloge, soit 54,7 μs . Une enveloppe de travail (mode rafale du GINI) permet de déclencher plusieurs fois le hacheur et le système d'acquisition pour un seul déclenchement laser. Lors du premier déclenchement du système d'acquisition, le laser fragmente les ions et on enregistre les données issues de cette interaction. Par contre, lors du second déclenchement du CTNM3, seules les fragmentations induites par collision et par échange de charge avec le gaz résiduel sont enregistrées. De cette façon il est possible de soustraire le « bruit » dû aux collisions dans les histogrammes à une dimension des mesures en présence de laser. On obtient ainsi la distribution réelle due à la photofragmentation. Nous remarquons cependant que nos données sont enregistrées événement par événement correspondant à un ensemble de données temps et positions pour des particules issues d'une même interaction. On ne peut donc pas soustraire les événements « collision » des événements « laser » dans le cas de corrélations bidimensionnelles comme on peut le faire pour une distribution à une seule variable.

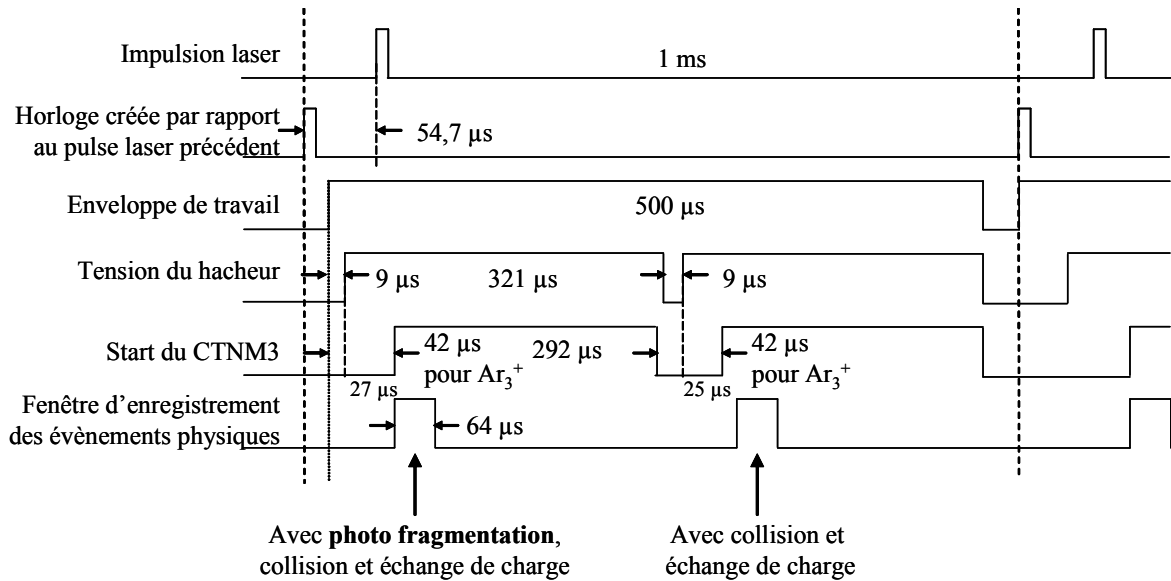


Figure I.31. *Diagramme temporel pour les expériences de photofragmentation dans le cas de Ar_3^+ .*

I. Les différentes expériences réalisables

Avec ce dispositif expérimental, nous pouvons réaliser plusieurs types de mesures en utilisant différemment les éléments en présence. La première étude utilisant ce dispositif est la mesure de la durée de vie de l'état métastable de l'agrégat Ar_2^+ . Les résultats de ces mesures seront présentés dans le Chapitre III. Avant cela, les différents éléments utilisés sont résumés ci-dessous :

- la source d'agrégats (jet supersonique et ionisation par impact électronique),
- accélération à 2500 eV,
- hachage en « porte » du faisceau (largeur temporelle 500 ns),
- déviation du faisceau selon un angle de 3° ,
- oscillation des ions dans le piège électrostatique,
- détection des fragments neutres issus des collisions à l'intérieur du piège.

La quantité de particules perdues dans le piège en fonction de leur temps d'arrivée est la donnée mesurable nécessaire à la détermination du temps de vie des ions piégés.

La seconde expérience réalisée est l'étude de la photofragmentation des agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+ . L'ensemble des résultats sera présenté dans le Chapitre IV de ce manuscrit. Pour effectuer les mesures, nous utilisons les éléments suivants :

- la source d'agrégats (jet supersonique et ionisation par impact électronique),
- accélération à 2500 eV,
- hachage en « front » du faisceau (largeur temporelle 30 ns),
- déviation du faisceau selon un angle de 3° ,
- post-accélération jusqu'à 6000 eV avant l'interaction,
- photoexcitation avec un laser ns à 527 nm,
- détection en coïncidence des fragments ionique et neutres issus de la fragmentation.

Enfin la troisième expérience, dont certains résultats seront présentés dans le Chapitre II et dans les perspectives de ce travail, est l'étude de la tryptamine protonée. Pour se faire, les éléments suivants sont utilisés :

- la source Electrospray,
- déviation du faisceau selon un angle de 3° ,
- oscillation des ions moléculaires dans le piège électrostatique,
- photoexcitation avec un laser ns à 263 nm,
- détection en coïncidence des fragments ionique et neutres issus de l'interaction.

Des expériences de photofragmentation peuvent aussi être réalisées en changeant la localisation de l'interaction. En effet, il est possible d'exciter le système en amont du piège puis de piéger le fragment ionique afin d'étudier les éventuelles fragmentations secondaires. On peut aussi exciter le système dans le piège après l'avoir fait osciller de façon à le laisser se refroidir vibrationnellement. Toutes ces possibilités seront étudiées par l'équipe dans l'avenir.

Annexe : Le détecteur à temps mort nul

Le système de détection actuel permet la mesure d'une particule ionique sur le système à anode résistive et de plusieurs fragments neutres quasi-simultanés avec le système à lignes à retard. Si la différence de temps d'arrivée entre deux particules neutres est supérieure au temps mort du détecteur, c'est-à-dire au temps nécessaire pour propager le signal à travers les lignes à retard, les deux particules sont enregistrées et pourront servir à l'interprétation des résultats. Cependant, dans le cas inverse, si la différence est inférieure au temps mort, les paramètres des particules (positions et temps) seront faussés voire inexistant. Il est important de préciser que cette perte d'évènements est systématique et directement reliée à une cinématique de fragmentation bien particulière.

Les évènements perdus correspondent à des types de dissociations spécifiques comme par exemple avec un plan de dissociation parallèle au plan du détecteur des neutres (figure A.1 (a)), ou avec une très faible énergie de dissociation (figure A.1 (b)). Le temps mort est donc à l'origine d'un artéfact expérimental et non pas à une simple perte d'efficacité.

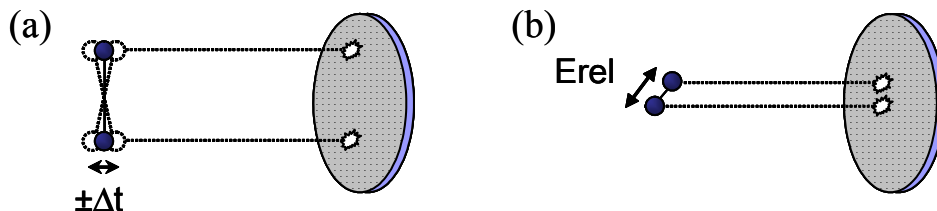


Figure A.1. Représentation de deux cas pour lesquels les évènements ne sont pas enregistrés.

(a) dissociation parallèle au plan du détecteur, (b) énergie relative faible.

Pour résoudre ce problème lié au temps mort de la détection, l'équipe a mis au point un nouveau détecteur multi-particules sans temps mort, sensible en temps et en position [27, 28]. Son principe est de coupler deux systèmes de détection indépendants qui observent le même phénomène et de se servir de la complémentarité des informations fournies pour aboutir à une mesure de la localisation des évènements avec un temps mort nul. La figure A.2 présente le schéma du détecteur.

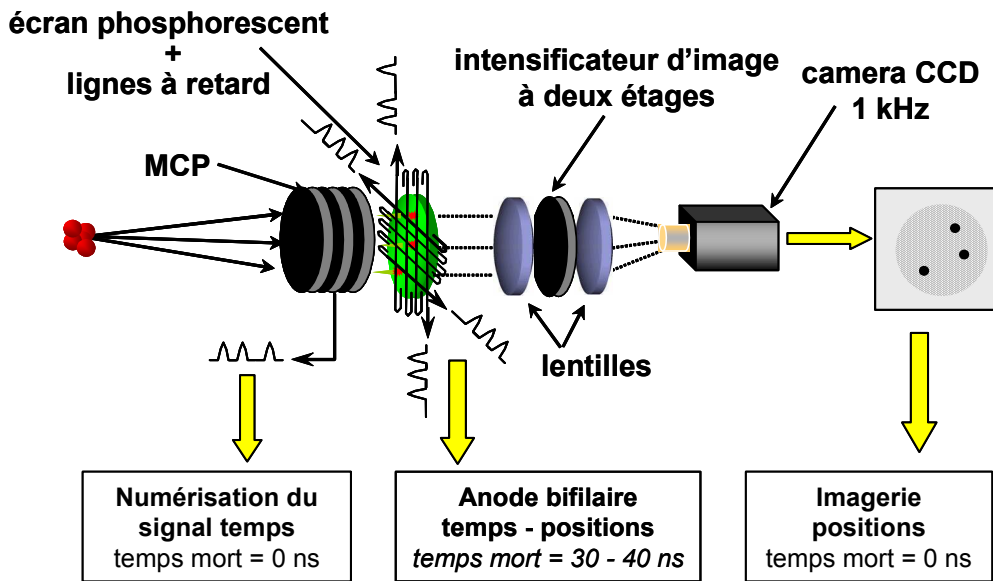


Figure A.2. Schéma du détecteur multi-particules sans temps mort sensible en temps et en position et à haut taux de répétition.

Un assemblage de galettes de microcanaux (MCPs) montées en chevron est utilisé comme amplificateur. Une particule arrivant sur la face d'entrée des MCPs engendre une gerbe d'électrons avec un gain de l'ordre de 10^7 électrons par particule. Le signal électronique engendré par la gerbe d'électrons à la sortie des MCPs est enregistré par une carte de numérisation à raison de 1 point par nanoseconde délivrant ainsi le temps d'arrivée de la particule. Un suréchantillonnage du signal avec un pas de 125 ps permet de se rapprocher du signal original. Cette méthode permet de séparer deux impulsions jusqu'à une différence de temps d'arrivée de l'ordre de 2 ns (limitée par la largeur des signaux) (figure A.3).

La gerbe d'électrons traverse ensuite les lignes à retard et finit sa course sur un écran phosphore. Les photons émis sont alors enregistrés avec une caméra CCD *via* un intensificateur d'image. La caméra permet ainsi d'obtenir les positions des fragments sans aucun temps mort. La traversée des lignes à retard par la gerbe d'électrons induit des signaux donnant accès à la position et au temps d'arrivée des particules. Les lignes à retard permettent alors de faire correspondre les temps d'arrivée mesurés à l'aide du numériseur aux positions obtenues sur la caméra.

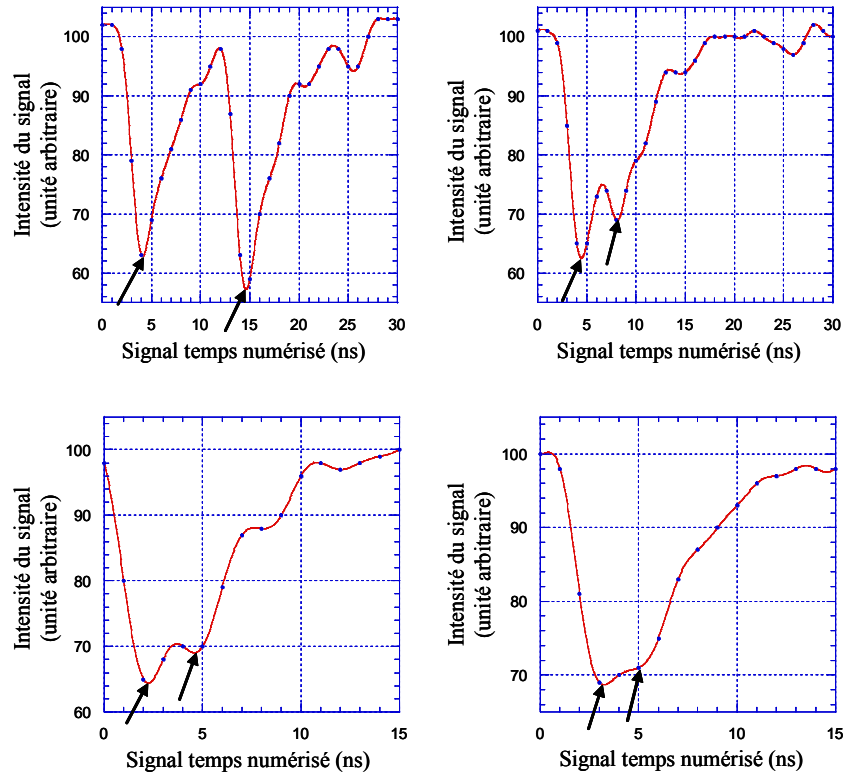


Figure A.3. Diagrammes des signaux temps pour quatre évènements différents.

Points : signal temps numérisé.

Courbe : signal suréchantillonné.

La caméra CCD est constituée d'une surface sensible de 256×256 pixels. Ceci nous permet d'avoir d'emblée une résolution en position de l'ordre de 0,2 mm, valeur inférieure à la résolution obtenue avec un détecteur à lignes à retard standard. Cependant, en calculant le barycentre des spots, nous améliorons nettement la résolution ($< 100 \mu\text{m}$). Lorsque deux spots sont très proches l'un de l'autre, le calcul des barycentres devient délicat. Les tests montrent que l'on peut encore facilement distinguer deux particules dont les impacts sont séparés d'environ 2 mm (figure A.5).

Lorsque deux spots arrivent simultanément sur le détecteur, les lignes à retard sont « aveugles ». On obtient alors le temps d'arrivée commun aux deux spots avec les galettes et les positions d'arrivée avec la caméra permettant à elles seules de déterminer les angles de dissociation ainsi que l'énergie relative des fragments.

Si maintenant les particules sont trop proches en temps ou en position pour être séparées, les intensités des signaux s'additionnent. L'intensité du pic final peut donc nous conduire à identifier plusieurs évènements au lieu d'un.

L'avantage principal de ce nouveau dispositif de détection est de pouvoir comptabiliser tous les évènements, ce qui n'est pas réalisable avec le système simple. En effet, même si certains évènements ne peuvent être exploités entièrement par manque d'informations lorsque les lignes à retard deviennent « aveugles », ils seront pris en compte dans les statistiques des différents mécanismes grâce à la caméra.

Voici quelques exemples d'acquisitions réalisées avec le nouveau détecteur à temps mort nul. Sur les représentations ci-dessous, les croix rouges de l'image de gauche représentent les impacts enregistrés par les lignes à retard, les croix vertes sont les barycentres des spots retrouvés par le programme. Les spots de la caméra sont visibles sur l'image de droite avec leur barycentre.

Le premier exemple (figure A.4) montre deux impacts relativement éloignés l'un de l'autre et non simultanés. Dans ce cas, les lignes à retard perçoivent tous les fragments ainsi que la caméra. Nous pouvons voir sur cet exemple que la méthode de recherche de barycentre est fiable et que les positions données par ces barycentres et les lignes à retard sont semblables.

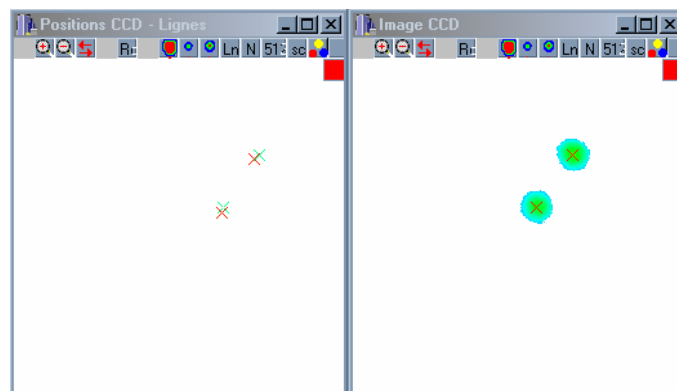


Figure A.4. Image de spots enregistrés avec la caméra.
Exemple d'un évènement montrant deux impacts éloignés.

Le deuxième exemple (figure A.5) montre deux spots très rapprochés, c'est à dire à quelques millimètres l'un de l'autre. Comme dans le cas précédent, les résultats des deux systèmes de localisation sont compatibles. La recherche de barycentre de spots permet de séparer deux spots séparés de 2 mm.

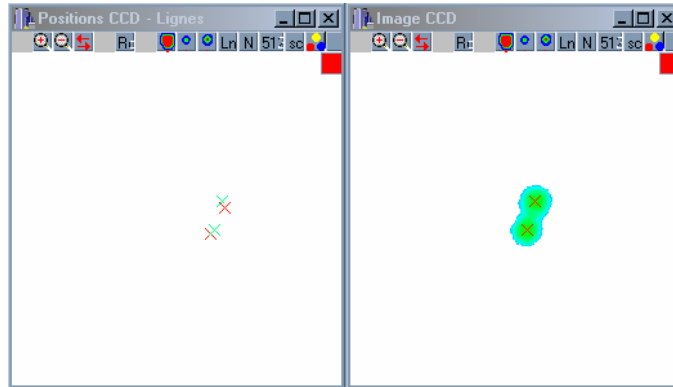


Figure A.5. Image de spots enregistrés avec la caméra.

Exemple d'un évènement montrant deux impacts très rapprochés.

Enfin le troisième exemple (figure A.6) représente trois impacts. Les barycentres de chaque spots sont correctement retrouvés comme nous pouvons le constater sur l'image de droite. Mais sur l'image de gauche, les lignes à retard ont enregistré seulement un évènement. En effet, l'arrivée de deux impacts durant le codage de la position par les fils d'un impact arrivé précédemment n'est pas perçue. Les fils deviennent donc, dans ce cas, « aveugles » pour deux impacts sur trois. Néanmoins, par calculs de la conservation de quantité de mouvement et des informations temps issues du suréchantillonnage, il est possible de valider ces évènements.

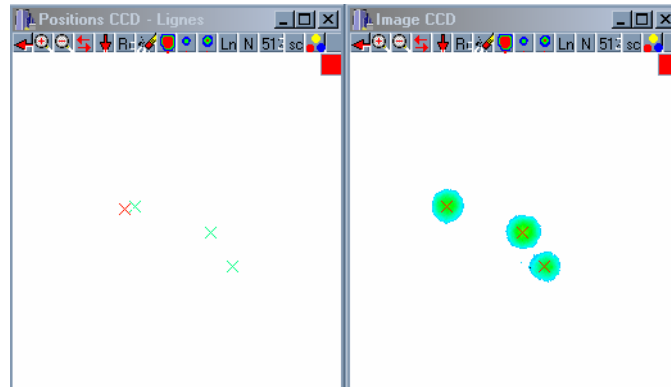


Figure A.6. Image de spots enregistrés avec la caméra.

Exemple d'un évènement montrant trois impacts arrivés dans un laps de temps court.

Précisons que pour les résultats présentés dans ce rapport, le temps mort de la détection n'est pas gênant. Compte tenu de la dynamique de fragmentation du système Ar_3^+ étudié avec un laser polarisé horizontalement et de l'énergie relative déposée dans le système de l'ordre de 1 eV, la différence de temps d'arrivée entre les deux fragments neutres est principalement de 70 ns. On est donc au-delà du temps mort (50 ns) des lignes à retard. Pour le système Ar_2^+ , il n'y a bien sûr qu'un seul fragment neutre donc le problème ne se pose pas. Cependant, pour des expériences sur Ar_3^+ avec une polarisation verticale (Chapitre IV) ou pour des expériences sur de plus gros systèmes qui pourront fragmenter en plusieurs fragments neutres, il sera nécessaire d'employer ce dispositif comme par exemple pour la tryptamine protonée qui est notre prochain sujet d'étude.

Références du Chapitre I

1. Zajfman, D., O. Heber, L. Vejby-Christensen, I. Ben-Itzhak, M. Rappaport, R. Fishman, and M. Dahan, *Electrostatic bottle for long-time storage of fast ion beams*. Phys. Rev. A, 1997. **55**(3): p. R1577-R1580.
2. Osborn, D.L., D.J. Leahy, D.R. Cyr, and D.M. Neumark, *Photodissociation spectroscopy and dynamics of the $N_2O_2^-$ anion*. J. Chem. Phys., 1996. **104**(13): p. 5026-5039.
3. Dempster, A.J., *A new method of positive ray analysis*. Phys. Rev., 1918. **11**: p. 316-324.
4. Miller, D., and G. Scoles, *Free jet sources*, in *Atomic and molecular beam methods I*, G. Scoles, Editor. 1988: Oxford University Press, New York.
5. Haberland, H., *Clusters of atoms and molecules*, ed. Springer-Verlag. Vol. Chemical Physics 52. 1994.
6. Hagena, O.F., and W. Obert, *Cluster formation in expanding supersonic jets : effect of pressure, temperature, nozzle size, and test gas*. J. Chem. Phys., 1972. **56**(5): p. 1793-1802.
7. Hagena, O.F., *Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows*. Surf. Sci., 1981. **106**: p. 101-116.
8. Hagena, O.F., *Condensation in free jets : comparison of rare gases and metals*. Z. Phys. D, 1987. **4**: p. 291-299.
9. Buck, U., and R. Krohne, *Cluster size determination from diffractive He atom scattering*. J. Chem. Phys., 1996. **105**(13): p. 5408-5415.
10. Zavilopulo, A.N., A.I. Dolgin, and M.A. Khodorkovsky, *Investigation of argon cluster ionization cross-sections by electron-impact*. Phys. Scripta, 1994. **50**(6): p. 696-700.
11. Picard, Y.J., *Dynamique de fragmentation induite par collision de petits agrégats métalliques*. soutenue le 8 avril 1999, Université Paris XI, Orsay.
12. Torgerson, D.F., R.P. Skowronski, and R.D. Macfarlane, *New approach to the mass spectrometry of non-volatile compounds*. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1974. **60**: p. 616-621.
13. Barber, M., R.S. Bordoli, R.D. Sedgwick, and A.N. Tyler, *Fast bombardment of solids as an ion source in mass spectroscopy*. Nature, 1981. **293**(5830): p. 270.
14. Karas, M., D. Bachmann, U. Bahr, and F. Hillenkamp, *Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds*. Int. J. Mass. Spectrom., 1987. **78**: p. 53-68.
15. Karas, M., and F. Hillenkamp, *Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10 000 Daltons*. Anal. chem., 1988. **60**(20): p. 2299-2301.
16. Karas, M., U. Bahr, and F. Hillenkamp, *UV laser matrix desorption/ionization mass spectrometry of proteins in the 100 000 dalton range*. Int. J. Mass. Spectrom., 1989. **92**: p. 231-242.
17. Karas, M., U. Bahr, A. Ingendoh, E. Nordhoff, B. Stahl, K. Strupat, and F. Hillenkamp, *Principles and applications of matrix-assisted UV-laser desorption/ionization mass spectrometry*. Anal. Chim. Acta., 1990. **241**: p. 175-185.
18. Hillenkamp, F., M. Karas, R.C. Beavis, and B.T. Chait, *Matrix-assisted laser desorption-ionization mass spectrometry of biopolymers*. Anal. chem., 1991. **63**(24): p. 1193A-1203A.

19. Wester, R., K.G. Brushan, N. Altstein, D. Zajfman, O. Heber, and M.L. Rappaport, *Radiative lifetime measurement of the $\alpha^3\Sigma^+$ metastable state of NO^+ using a new type of electrostatic ion trap*. J. Chem. Phys., 1999. **110**(24): p. 11830-11834.
20. Pedersen, H.B., D. Strasser, S. Ring, O. Heber, M.L. Rappaport, Y. Rudich, I. Sagi, and D. Zajfman, *Ion motion synchronization in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. Lett., 2001. **87**(5): p. 055001.
21. Pedersen, H.B., D. Strasser, O. Heber, M.L. Rappaport, and D. Zajfman, *Stability and loss in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. A, 2002. **65**: p. 042703.
22. Pedersen, H.B., D. Strasser, B. Amarant, O. Heber, M.L. Rappaport, and D. Zajfman, *Diffusion and synchronization in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. A, 2002. **65**: p. 042704.
23. Hughes, A.L., and V. Rojansky, *Analysis of electronic velocities by electrostatic means*. Phys. Rev., 1929. **34**: p. 284.
24. Roncin, P., H. Laurent, and M. Barat, *An electrostatic spectrometer for a simultaneous analysis of energy and scattering angle*. J. Phys. E Sci. Instrum., 1986. **19**(1): p. 37-40.
25. Dorner, R., H. Khemliche, M.H. Prior, C.L. Cocke, J.A. Gary, R.E. Olson, V. Mergel, J. Ullrich, and H. SchmidtBocking, *Imaging of saddle point electron emission in slow p-He collisions*. Phys. Rev. Lett., 1996. **77**(22): p. 4520-4523.
26. Barat, M., J.C. Brenot, J.A. Fayeton, and Y.J. Picard, *Absolute detection efficiency of a microchannel plate detector for neutral atoms*. Rev. Sci. Instrum., 2000. **71**(5): p. 2050-2052.
27. Ismail, I.M., *Développement d'un détecteur sans temps mort sensible en temps et en position : application à l'étude des collisions de petits agrégats d'argon Ar_n^+ sur une cible d'argon*. soutenue le 25 novembre 2005, Université Paris XI, Orsay.
28. Ismail, I.M., M. Barat, J.C. Brenot, J.A. Fayeton, V. Lepere, and Y.J. Picard, *A zero dead-time, multihit, time and position sensitive detector based on micro-channel plates*. Rev. Sci. Instrum., 2005. **76**(4).

Chapitre II. Piège à ions électrostatique

Chapitre II. Piège à ions électrostatique

A. Introduction	69
B. Principe général de fonctionnement	71
C. Montage	73
1) Montage mécanique	73
2) Montage électrique	75
a) Montage des électrodes	75
b) Anneau « pick-up »	76
D. Réglages du piège - synchronisation	81
1) Pré-sélection en masse	84
2) Conditions d'oscillations – synchronisation	84
3) Etude en fonction des oscillations	89
4) Régimes de stabilité	91
5) Nombre d'ions minimum critique	92
6) Résolution en masse	94
E. Conclusion	98
Références du Chapitre II	99

A. Introduction

L'utilisation des pièges à ions et des anneaux de stockage d'ions lourds a eu un impact significatif sur de nombreuses recherches en physique. Dans ces dispositifs, les ions sont piégés durant des temps longs, disons de l'ordre de la seconde. Pour des faisceaux à basse énergie (meV à eV), il est commun d'utiliser des pièges et pour des faisceaux à hautes énergies (MeV) des anneaux de stockage. Dans les pièges à ions, tels que le piège de Paul (piège quadrupolaire) [1], le piège de Penning [2], le piège de Paul-Straubel [3] ou le piège statistique et dynamique de Kingdom [4, 5], ainsi que dans les anneaux de stockage, les ions sont confinés grâce à des champs électromagnétiques statiques ou dépendants du temps.

Durant les dix dernières années, le besoin de piéger des faisceaux d'ions rapides (nécessaire si l'on désire détecter des espèces neutres), en particulier des espèces de masse de plus en plus élevées telles que les agrégats et les biomolécules, a conduit au développement d'anneaux de stockage et de pièges à ions purement électrostatiques. Le premier piège a été conçu par Zajfman [6] comme un résonateur dans lequel les ions oscillent entre une paire de miroirs électrostatiques. Des dispositifs similaires basés sur le même principe, mais utilisant des électrodes de réflexion légèrement différentes, ont été construits, comme le piège CONETRAP [7]. Un anneau de stockage électrostatique ELISA [8, 9] a également été installé permettant le stockage de faisceaux d'ions d'énergie de quelques keV. Par opposition aux anneaux de piégeage magnétiques, ces dispositifs sont relativement petits et, comme le confinement des ions est assuré par un seul champ électrostatique, il n'y a aucune limitation de la masse des ions piégés.

Un piège à ions est nécessaire dans nos expériences pour résoudre et sélectionner en masse des systèmes moléculaires complexes et biologiques. On pourra par exemple obtenir la distribution isotopique C_{12}/C_{13} . Le principe de l'obtention des informations sur la masse repose sur la longueur du temps d'observation. En effet, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ (où ΔE est l'incertitude sur l'énergie mesurée, Δt le temps d'observation et \hbar est la constante de Planck), plus le temps est long, plus la mesure de l'énergie est précise. Comme la période dans le piège dépend seulement de l'énergie, la mesure de cette période et donc de la fréquence d'oscillation ν seront d'autant plus précises

que le temps d'observation sera grand. Ainsi, si on fait osciller dans le piège un paquet d'ions, une analyse par transformée de Fourier de la période d'oscillation conduit à une résolution en masse :

$$\frac{\Delta m}{m} = 2 \frac{\Delta v}{v} \quad (\text{II.1})$$

Finalement, plus le temps d'observation est grand, meilleure sera la résolution en masse.

Plusieurs types d'expériences nécessitent l'emploi d'un piège. Jusqu'à maintenant, les expériences ont exploité le confinement de paquets d'ions pendant un long temps et ont porté sur la détermination du temps de vie d'atomes ou de molécules métastables (ions positifs ou négatifs) [10-14]. On peut par exemple citer la mesure de la durée de vie de l'état métastable de Ar_2^+ , qui sera présenté dans le Chapitre III, ou encore le piégeage de HeH^+ [15] qui a permis de diminuer l'énergie vibrationnelle de la molécule et d'en déterminer la section d'échange de charge dissociative. En effet, les longs temps de piégeage permettent une relaxation des degrés de liberté internes (on parlera de refroidissement pour les niveaux vibrationnels ou rotationnels et de désexcitation pour les niveaux électroniques métastables). Typiquement, les temps de vie d'états électroniques métastables et les transitions moléculaires se situent dans l'intervalle de temps de la microseconde à la seconde, fenêtre temporelle qui peut être atteinte avec ce type de piège. En outre, ce type de confinement pourrait permettre l'identification des produits issus de certaines réactions en piégeant le fragment ionique. Il est également possible de perturber les particules piégées avec une excitation contrôlée comme avec un laser par exemple. Enfin, un dernier avantage concerne le cas d'espèces qui sont difficiles à produire ou sont disponibles en petite quantité. En les stockant, il est possible d'augmenter le rapport signal sur bruit et l'efficacité des expériences.

Le piège à ions de type résonateur présente des propriétés particulières comme le regroupement des ions piégés et le grand pouvoir de focalisation du faisceau. Un phénomène de synchronisation du mouvement des ions a été observé par Pedersen *et al.* [16]. Il indique que des effets dynamiques non triviaux se mettent en place quand le faisceau de particules chargées est piégé entre les deux miroirs électrostatiques. Ces phénomènes seront discutés dans ce chapitre.

B. Principe général de fonctionnement

Le concept du piège à ions électrostatique est basé sur une analogie avec l'optique classique. Il est en effet possible de piéger un faisceau de photons entre deux miroirs si les conditions de stabilité sont vérifiées. Pour des miroirs symétriques, c'est-à-dire pour une cavité symétrique, ces conditions sont données par [6, 17] :

$$\frac{L}{4} < f < \infty \quad (\text{II.2})$$

où L est la distance entre les deux miroirs, et f la distance focale d'un miroir. Il est également connu que la trajectoire d'un ion dans un potentiel électrique V est équivalente à celle d'un photon dans un matériau avec un indice de réfraction n . En optique électronique ou ionique, l'indice n est proportionnel à \sqrt{V} . C'est à travers cette similarité que le concept de piégeage des ions entre deux miroirs électrostatiques est né. Il n'est cependant pas nécessaire que les miroirs soient sphériques. Ainsi, une certaine liberté pour le type des électrodes et les potentiels existe pour créer les miroirs électrostatiques, seule la relation II.2 décrit la stabilité du piège. Par analogie, cette relation s'écrit, pour des ions :

$$V > \frac{E_0}{q} \quad (\text{II.3})$$

avec E_0 l'énergie du faisceau incident et q la charge des ions. Un schéma du piège à ions basé sur cette idée est donné dans la figure II.1. Ce piège a été développé par Daniel Zajfman au *Weizmann Institute of Science* (Israël) en 1996 [18, 19].

Chaque miroir est constitué de huit électrodes sur lesquelles sont appliquées des tensions différentes permettant de vérifier les conditions de stabilité de la relation II.3. Les miroirs peuvent être constitués d'un nombre quelconque d'électrodes. Elles influent seulement sur la forme du potentiel dans lequel les ions se déplacent. Les quatre électrodes (V_1 à V_4 sur la figure II.1) sont utilisées pour produire des barrières de potentiel dans la direction longitudinale du piège, tandis que les électrodes plus larges (V_5 sur la figure II.1) sont utilisées pour focaliser les ions. En général, plusieurs configurations de tension sont possibles pour obtenir un piégeage des ions pourvu que la distance focale des miroirs obéisse à l'équation II.2. Nous verrons dans les sections suivantes les valeurs utilisées dans notre dispositif.

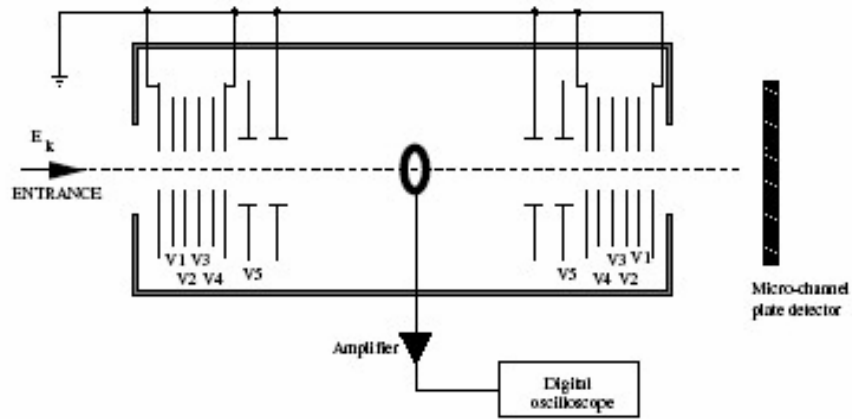


Figure II.1. Schéma du piège à ions électrostatique développé à l'institut Weizmann [18, 19].

Pour injecter les particules dans le piège, on abaisse les tensions des électrodes d'entrée pour permettre au faisceau d'énergie cinétique de quelques keV de pénétrer dans le piège, tout en maintenant les tensions sur les électrodes de sortie afin que le paquet d'ions soit réfléchi dans la direction de l'entrée. On commute ensuite rapidement les tensions des électrodes d'entrée quand le paquet d'ions est localisé dans le piège. Il est important de basculer les tensions dans un laps de temps plus rapide que la période typique d'oscillation des ions dans le piège, qui est de l'ordre de quelques microsecondes pour un ion de masse de l'ordre de 100 uma. Une fois piégés, les ions sont détectés en utilisant une électrode en anneau *pick-up* située dans la zone sans champ entre les deux miroirs (figure II.1). Cet anneau mesure la charge image induite par les ions lorsqu'ils le traversent. La transformée de Fourier de ce signal fournit un spectre en fréquence nécessaire pour identifier les masses des ions confinés. Les caractéristiques et le fonctionnement du *pick-up* seront détaillés dans la section II.c.2.b.

C. Montage

1) Montage mécanique

Toutes les électrodes dans le piège sont faites d'acier inoxydable 304. Une vue globale de l'assemblage du piège est donnée sur la figure II.2. Les électrodes de chaque jeu de miroir sont espacées et alignées par des billes de céramiques (figures II.2 (b) et (d) et II.3 (a)). Les deux jeux d'électrodes sont reliés par quatre tiges qui garantissent le parallélisme des électrodes aux deux extrémités. L'assemblage complet des électrodes est installé dans une enceinte cylindrique de 100 mm de diamètre à multiples passages sous vide (figure II.2 (a)).

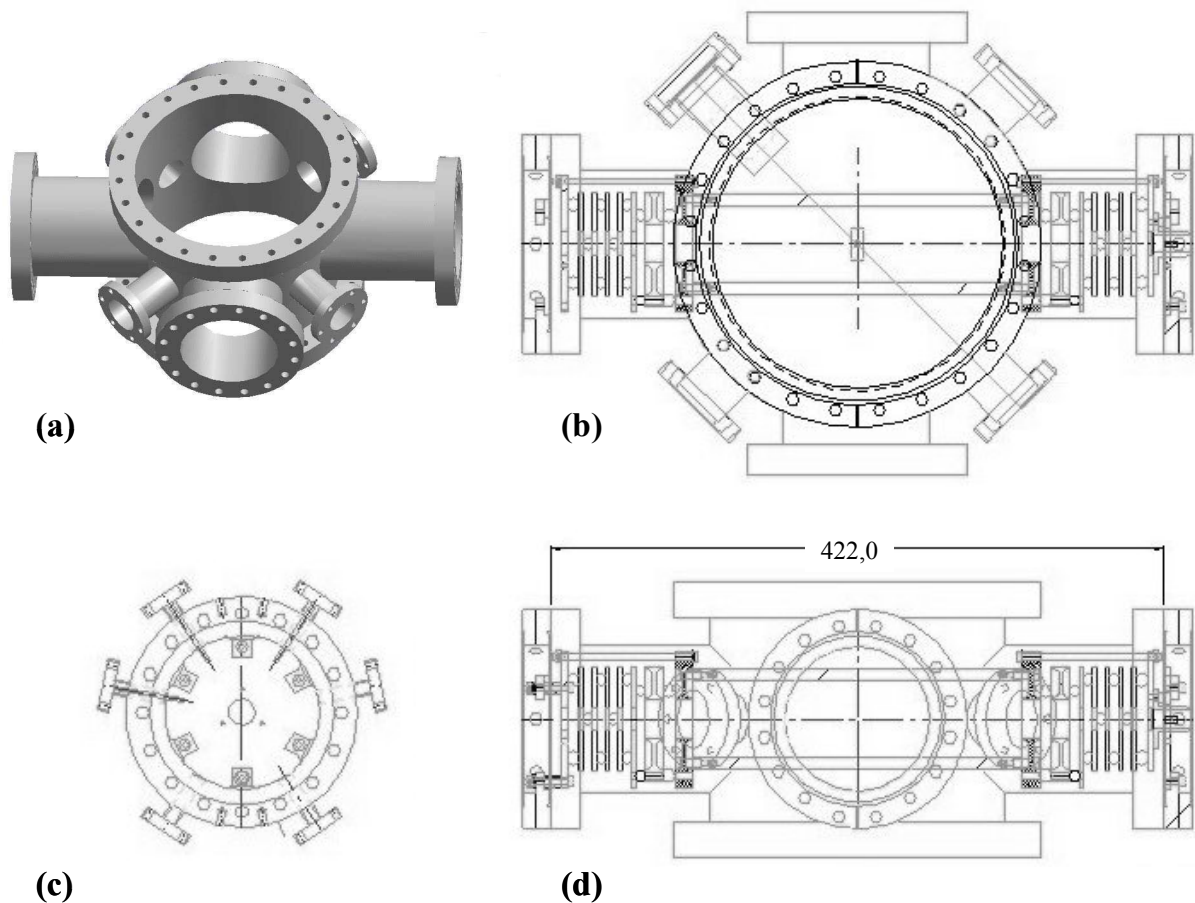


Figure II.2. Schéma technique du piège électrostatique. (a) vue générale de l'enceinte, (b) vue de dessus de l'assemblage de l'enceinte et du piège, (c) vue dans la direction longitudinale du piège des arrivées de tension des électrodes et (d) vue de côté.

Le diamètre du trou central des six électrodes les plus externes des miroirs (V_0, V_1, V_2, V_3, V_4 et V_5 sur la figure II.3 (b)) est de 16 mm et leur épaisseur est de 3 mm. Le diamètre de celui des électrodes de focalisation (V_z et V_7 sur la figure II.3 (b)) est plus grand (26 mm) pour minimiser les aberrations. La distance entre chaque électrode V_i pour $i = 0$ à 5 et z est de 6 mm, et entre V_z et V_7 elle est de 8 mm. Au total, la distance entre les deux électrodes V_0 est de 407 mm. L'électrode cylindrique *pick-up* localisée au centre du piège est un anneau d'inox d'épaisseur 8,5 mm et de diamètre interne de 19,7 mm placé à l'extrémité d'une tige d'inox de 155 mm.

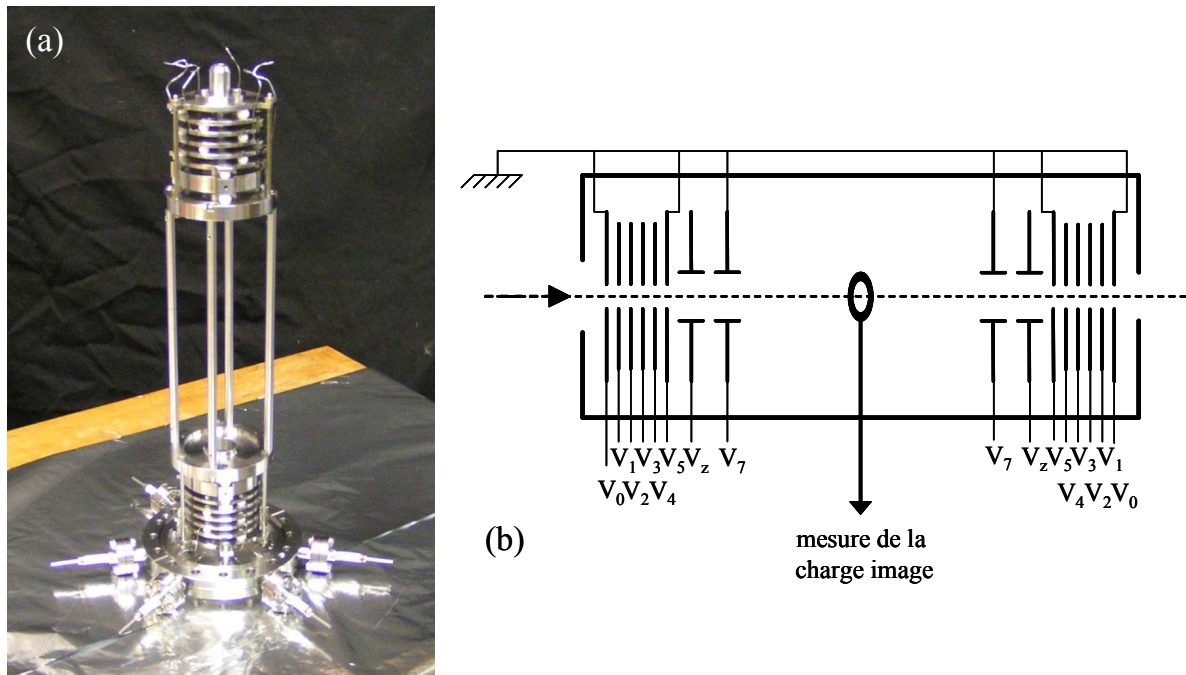


Figure II.3. (a) Photo du piège électrostatique, (b) schéma du piège.

Le piège est maintenu dans un vide de quelques 10^{-10} torr par une pompe cryogénique de 1000 L s^{-1} . Un système de lampe infrarouge a été installé à l'intérieur de l'enceinte pour dégazer les molécules adsorbées sur les parois de l'enceinte en complément des tresses chauffantes placées à l'extérieur.

2) Montage électrique

a) Montage des électrodes

Chaque électrode est connectée à un passage sous vide haute tension situé sur un des deux anneaux placés aux extrémités du piège (figure II.2 (c)) par l'intermédiaire d'un fil d'acier inoxydable soudé par point à l'électrode. Les hautes tensions nécessaires pour alimenter les électrodes sont fournies par six alimentations FUG (HCN 140M-6500, 6,5 kV/20 mA) et quatre alimentations FAST (NHQ 204M, 4 kV/3 mA). Elles sont connectées aux électrodes à travers des *switchs* hautes tensions rapides (BEHLKE PUSH-PULL HTS 81-06-GSM 8 kV/60 A pour les deux plus hautes tensions V_1 , et 61-03-GSM 6 kV/30 A pour les huit autres). Le temps de montée des tensions sur les électrodes est de 300 ns. Ce temps de montée est ajusté par la valeur de la résistance de sortie du *switch*.

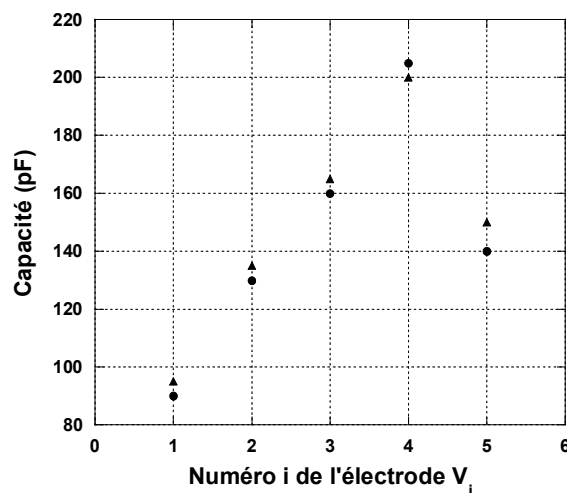


Figure II.4. Capacité de chaque paire « électrode - fil » en fonction du numéro i de l'électrode V_i (V_5 correspond ici à V_z).

Triangle : $f = 400$ Hz, Rond plein : $f = 1000$ Hz.

Pour connaître la puissance crête nécessaire à l'alimentation de chaque électrode, nous avons déduit la capacité de chaque ensemble i « électrode – fil » (figure II.4) en mesurant le courant crête pour deux fréquences différentes et pour une tension V donnée. La capacité est reliée au courant par la relation :

$$C = \frac{2I}{Vf} \quad (\text{II.4})$$

avec f la fréquence de commutation. Nous avons calculé en fonction de la tension les puissances crêtes nécessaires pour polariser les électrodes de capacité 90 et 200 pF comme cela est indiqué dans la figure II.5. Les alimentations disponibles peuvent fournir jusqu'à 140 W pour les FUG et 10 W pour les FAST et sont donc suffisantes pour nos besoins.

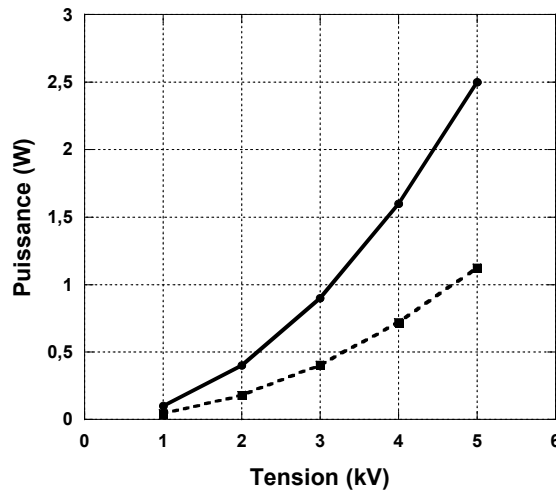


Figure II.5. Puissances crêtes nécessaires à une fréquence de 1 kHz en fonction de la tension appliquée pour l'électrode V_1 de capacité 90 pF (tirets) et pour l'électrode V_4 de capacité 200 pF (trait plein).

b) Anneau « pick-up »

La capacité de l'ensemble du *pick-up* avec la tige est d'environ 7 pF. Un amplificateur de charge rapide (PAC07 2, IPN Orsay) est utilisé pour permettre l'amplification du signal détecté et la numérisation de ce signal par une carte de numérisation Acqiris (DP110, 1 GSample/s, 250 MHz de bande passante, 8 bits pour le codage et 8 MégaPoints de mémoire). La résolution maximum de cette carte est de 80 ps avec une stabilité linéaire de 2 ppm, soit une dérive maximale de 2 à 100 ns pour des enregistrements de 1 à 50 ms. Le nombre de points échantillonnés pour chaque spectre est choisi par l'utilisateur et peut atteindre 8 MégaPoints.

La figure II.6 donne un signal type enregistré lors du passage d'un paquet d'ions de largeur temporelle de 500 ns à travers l'anneau. On distingue deux pics correspondant à la détection de la charge induite par le paquet d'ions entrant et sortant de l'anneau. Les deux pics sont équivalents mais le temps de décharge des condensateurs de l'amplificateur provoque une déformation du signal. Néanmoins, leurs surfaces sont égales.

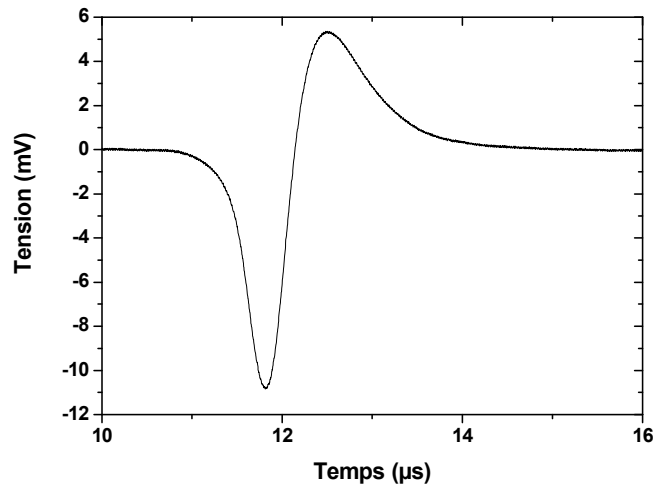


Figure II.6. Signal type enregistré sur le pick-up pour un paquet d'ions Ar^+ de 500 ns de large.

La charge induite sur le pick-up par un seul ion j est donnée par [18] :

$$q_j(t) = \epsilon_0 \int E_j(r_j, t) \cdot dS \quad (II.5)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, $E_j(r_j, t)$ est le champ électrique induit par l'ion à la position r_j et au temps t , et l'intégrale s'étend à toute la surface du pick-up.

Une mesure du gain de l'amplificateur de charge a été réalisée par J. Le Bris (IPN, Orsay) avec un marqueur radioactif associé à un détecteur SiLi. Il a obtenu un gain de 288 mV/MeV soit 6,52 mV/fC. Ce gain est directement relié au nombre d'ions lorsque la largeur temporelle du paquet d'ions est supérieure à la constante de temps de l'amplificateur de charge soit 300 ns. La surface du pic S est alors proportionnelle au nombre d'ions N qui traversent l'anneau :

$$S = \frac{qN}{C_f} \frac{1}{v} \quad (II.6)$$

avec, respectivement, v et q la vitesse et la charge des ions, l l'épaisseur du *pick-up* et C_f la capacité d'entrée de l'amplificateur de charge. Une capacité C_f de 2,81 pF a été mesurée par J. Le Bris. Pour des ions Ar^+ de 2500 eV, on peut alors écrire la relation de calibration de la façon suivante :

$$S(\text{mV} \cdot \mu\text{s}) = 4,4 \cdot 10^{-6} * N \quad (\text{II.7})$$

Une seconde méthode pour déterminer la capacité C_f consiste à injecter à travers l'anneau un nombre connu d'ions en considérant que, lors du passage du faisceau incident, le nombre d'ions est constant et directement proportionnel au courant mesuré sur le diaphragme faisant office de cage de Faraday et placé à la sortie de la source (section I.B.1.e.). Pour un courant mesuré de $1,5 \cdot 10^{-8}$ A et un paquet d'ions de largeur 500 ns, le nombre d'ions dans le paquet, après calibration, est de 31 250 ions par paquet. La figure II.6 donne l'enregistrement réalisé pour le passage de ce paquet à travers le *pick-up*. La surface de chacun des pics est égale à 5196 mV.ns. A partir de ces données, on peut alors estimer expérimentalement la capacité C_f à 0,08 pF et la relation de calibration devient :

$$S(\text{mV} \cdot \mu\text{s}) = 1,7 \cdot 10^{-4} * N \quad (\text{II.8})$$

Les deux méthodes de mesure de la capacité ne donnent pas la même calibration et rendent compte de la difficulté de déterminer avec précision le nombre d'ions avec le signal *pick-up*. C'est pour cette raison que pour l'expérience de mesure de la durée de vie de l'état métastable de Ar_2^+ , le taux d'ions incidents est déduit des mesures, faites sur le détecteur situé sur l'axe du faisceau, du taux de fragments neutres issus de la dissociation des ions (Chapitre III).

Pour tenter d'améliorer les mesures sur le *pick-up*, nous avons testé un second amplificateur de charge (PAC07 1, IPN Orsay), dont le temps de réponse plus long que le précédent intègre le nombre d'ions, à la différence du premier qui est de type différentiel comme un amplificateur à fraction constante. Nous avons enregistré les signaux pour différentes largeurs de paquet d'ions injectés (figure II.7) et mesuré les surfaces pour les deux amplificateurs. La figure II.8 donne la corrélation de la surface en fonction de la largeur du paquet pour les deux amplificateurs.

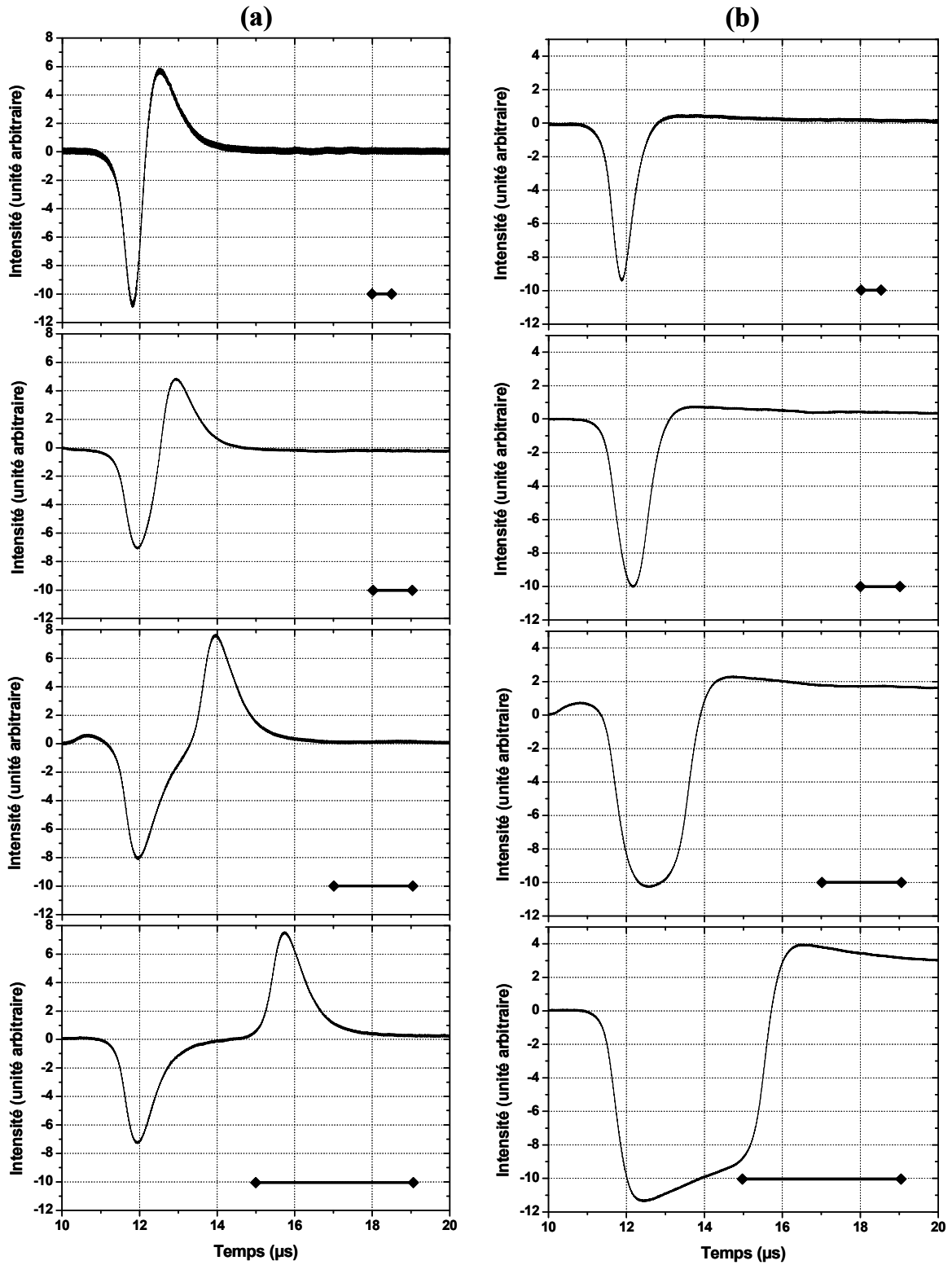


Figure II.7. Spectres du signal issu du pick-up pour différentes largeurs de paquet d'ions de 500 ns à 4 μs (indiquée sur chaque graphe par un trait).

(a) pour le premier ampli, (b) pour le second.

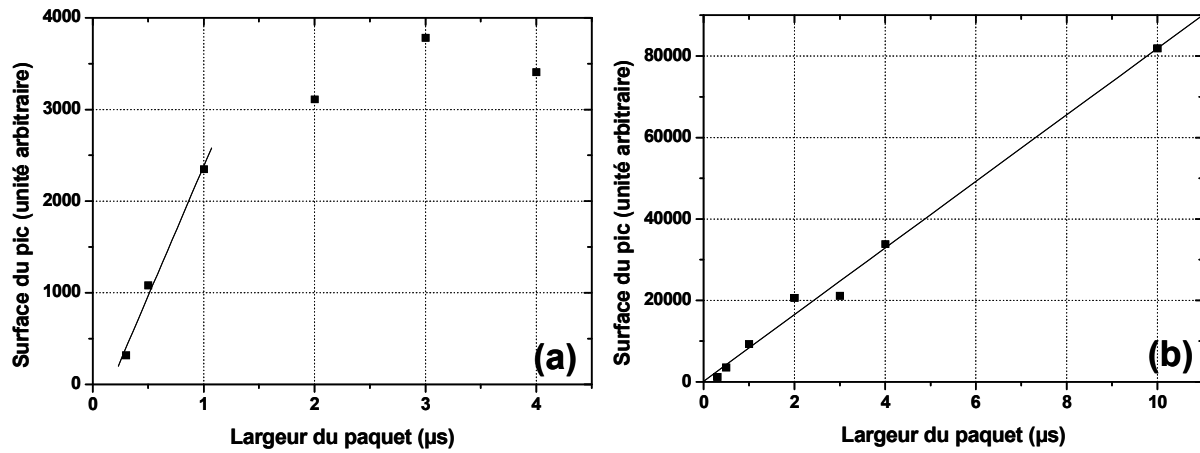


Figure II.8. Surface des pics du signal pick-up pour (a) le premier amplificateur, (b) le second en fonction de la largeur du paquet.

Les corrélations « surface - largeur » montrent que le premier amplificateur a un comportement linéaire pour des largeurs inférieures à 1 μs , contrairement au second qui est linéaire sur toute la gamme de largeur. Ce second amplificateur paraît donc meilleur pour effectuer des études de comptage d'ions. Cependant, l'aspect différentiel du premier permet une meilleure détermination du temps de passage des ions à travers l'anneau, contrairement à l'amplificateur intégrateur pour lequel le temps de passage se situe sur le front descendant du signal. C'est pour ces raisons que nous avons choisi d'utiliser le premier amplificateur favorisant la précision sur le temps de passage des ions ; ceci permet une analyse plus aisée du signal pour déterminer la masse de l'ion par transformée de Fourier (section II.D.6).

Une dernière observation peut être faite sur les corrélations de la figure II.7. La différence de temps entre les maxima des deux pics pour le premier amplificateur, ou entre les deux fronts pour le second, est une mesure de la largeur du paquet d'ions pour des largeurs supérieures au temps de montée de l'amplificateur.

D. Réglages du piège - synchronisation

Pour s'assurer que les conditions de piégeage sont correctes, il est important d'ajuster les tensions de polarisation de chacune des électrodes. Le réglage est contrôlé à l'aide du signal délivré par le *pick-up*. La figure II.9 présente un exemple de détection des oscillations de paquet d'ions Ar^+ ayant une largeur temporelle de 500 ns. Pour ce système, seules les collisions avec le gaz résiduel, avec des durées de vie de l'ordre de plusieurs millisecondes, conduisent à la diminution du signal induit par les ions. Dans ce cas, l'intensité des pics est peu modifiée en fonction du temps. Le contrôle de la hauteur du signal, autrement dit de la hauteur de l'enveloppe observée (figure II.9), permet de régler les tensions pour obtenir le temps de confinement maximum. La lente oscillation observée est due à la grande sensibilité de l'anneau qui détecte la fréquence de 50 Hz de la tension délivrée par EDF.

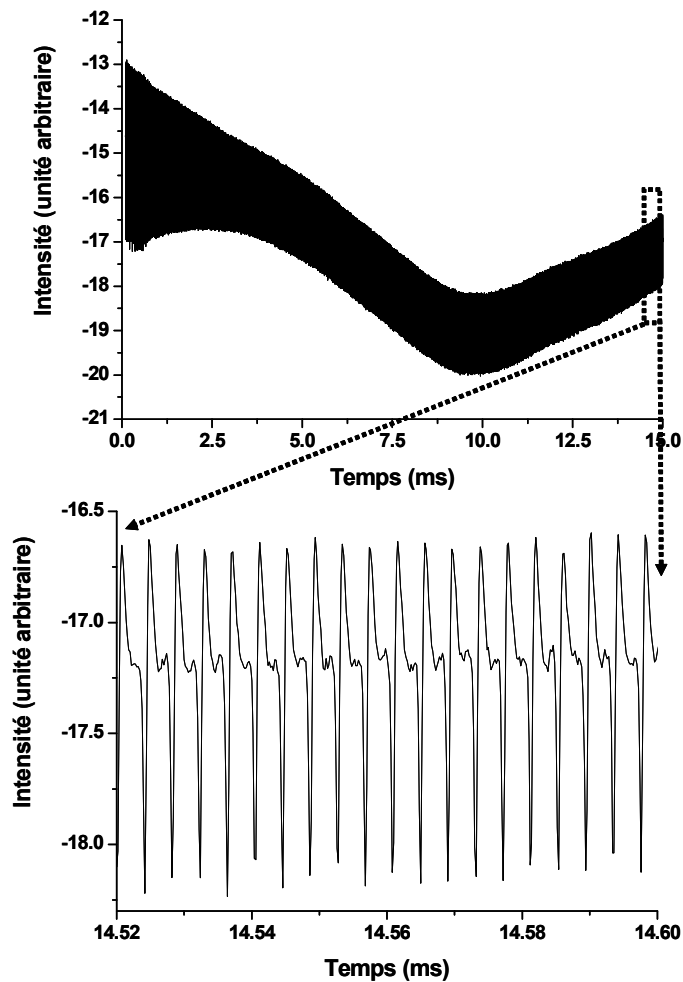


Figure II.9. Signal sur le *pick-up* obtenu pour les oscillations de Ar^+ pendant 15 ms.

Sur la figure II.9, on distingue à courtes valeurs du temps ($< 2,5$ ms) une forte diminution de l'intensité des pics. Pour des temps plus grands, le signal devient constant. Ceci est dû à deux processus. Le premier, agissant dans les premiers aller-retour ($n < 3$), et observé au début du spectre de la figure II.10 (b), est un processus « d'épluchage » du faisceau : les ions qui ne sont pas strictement dans l'axe du piège ont des trajectoires très divergentes et sortent du piège. Le second est un processus lié à la forme du paquet d'ions qui va subir durant le piégeage un regroupement temporel rapide puis un élargissement lent tout en conservant une intégrale constante du signal *pick-up*. Notons que cette caractéristique est difficile à percevoir sur la figure II.9. En effet, l'amplitude du signal délivrée par l'amplificateur du *pick-up* n'est pas linéaire avec le nombre d'ions du paquet contrairement à sa surface. Nous détaillerons cet aspect de regroupement plus loin dans ce chapitre.

La figure II.10 illustre l'évolution de la forme temporelle des pics pour une mauvaise et une bonne synchronisation. Le signal enregistré est celui donné par l'impact des particules neutres issues du piège et reçues sur le détecteur situé dans l'axe du faisceau. La distribution temporelle de ce signal permet de rendre compte de la qualité du piégeage. Les enregistrements correspondent à un paquet d'ions Ar^+ de largeur temporelle initiale de 500 ns et d'énergie de 2500 eV. Les largeurs des pics observés mettent en évidence soit le dégroupage du paquet d'ions initial (figure II.10 (a)) et par conséquent la mauvaise qualité de la synchronisation (avec les tensions $V_1 = 2470$ V, $V_2 = 2840$ V, $V_3 = 1950$ V, $V_4 = 1420$ V, $V_z = 2080$ V) soit, au contraire (figure II.10 (b)), le cas d'une bonne synchronisation (dont les valeurs sont données par la suite).

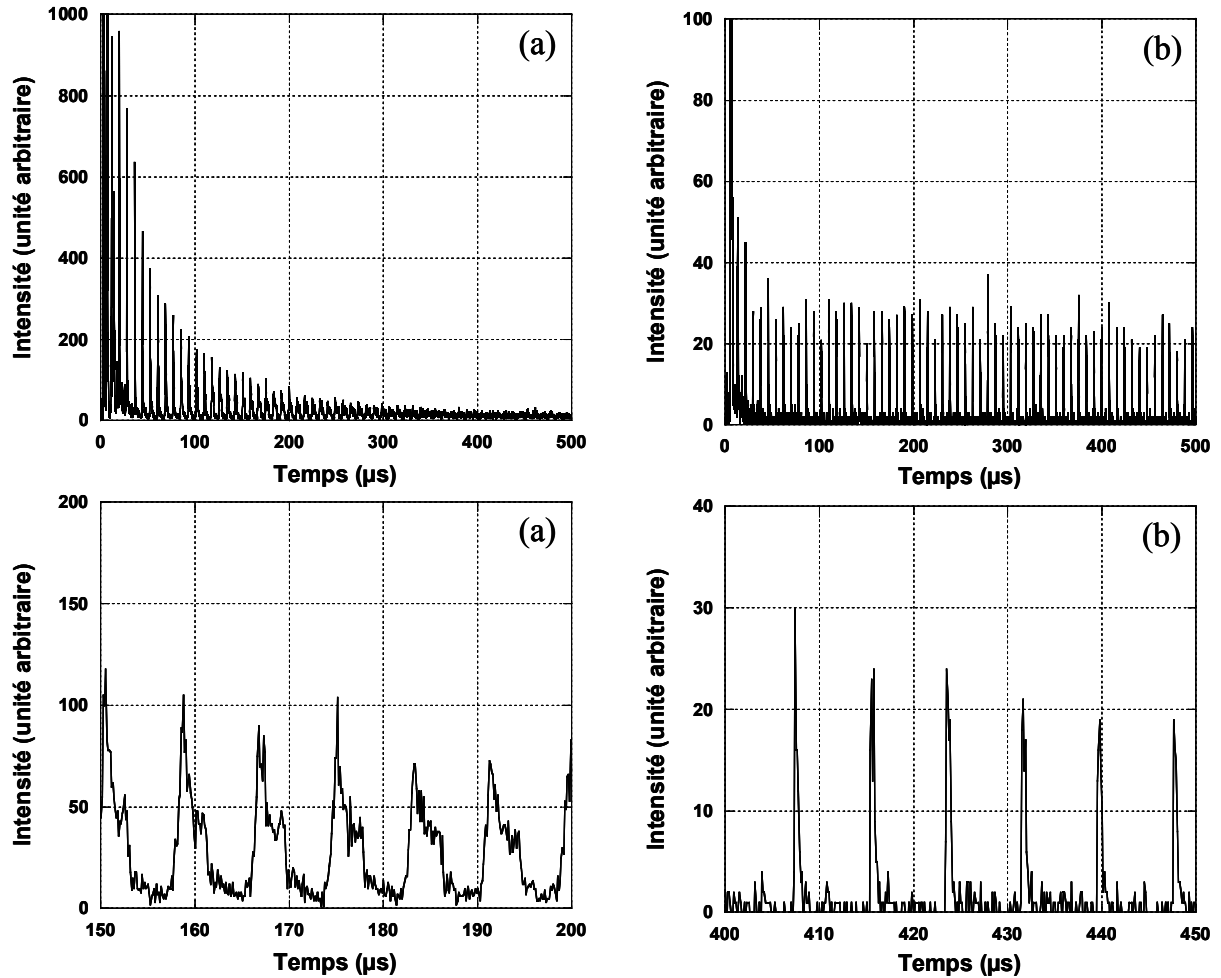


Figure II.10. Détection des fragments neutres issus du piège.

(a) pour une mauvaise synchronisation et (b) pour une bonne synchronisation.

En contrôlant les oscillations obtenues avec les deux types de détection (*pick-up* et neutres), nous avons pu optimiser les tensions des électrodes pour des ions d'énergie 2500 eV. Les valeurs obtenues :

$$V_1 = 2880 \text{ V}, V_2 = 2850 \text{ V}, V_3 = 1980 \text{ V}, V_4 = 1110 \text{ V}, V_z = 2350 \text{ V}$$

sont proches des valeurs recommandées par Pedersen *et al.* [18, 19] pour un piège identique mais pour des ions de 4200 eV. Ramenées à notre énergie les valeurs de ces tensions seraient $V_1 = 2800 \text{ V}$, $V_2 = 2900 \text{ V}$, $V_3 = 1935 \text{ V}$, $V_4 = 967 \text{ V}$. Par ailleurs, nous noterons qu'alors que Pedersen *et al.* observent deux zones de valeurs des tensions de focalisation ($V_z = 3100 \text{ V}$ et 4100 V , soit pour notre gamme d'énergie $V_z = 1850 \text{ V}$ et 2440 V), avec notre piège nous obtenons une focalisation optimale pour une seule valeur de la tension $V_z = 2350 \text{ V}$. La raison en sera discutée dans la section II.D.4.

1) Pré-sélection en masse

En jouant sur le temps de mise sous tension des électrodes de sortie et d'entrée du piège par rapport au passage du paquet d'ions, on peut sélectionner assez grossièrement un ion de masse donné. Par exemple, si l'on souhaite étudier les agrégats Ar_2^+ , on peut éliminer les ions Ar^+ plus rapides qui peuvent devenir gênants pour l'expérience souhaitée. Le piège est fermé après un aller-retour au cours duquel les ions de masses différentes se séparent du fait de leur différence de vitesse. Il suffit donc de ne mettre sous tension les électrodes d'entrée qu'après que les ions Ar^+ réfléchis par les électrodes de sortie aient passé la zone des électrodes d'entrée (figure II.11). Inversement, pour éliminer les ions plus lents, on ferme le miroir d'entrée, une fois que les ions rapides désirés sont entrés dans le piège.

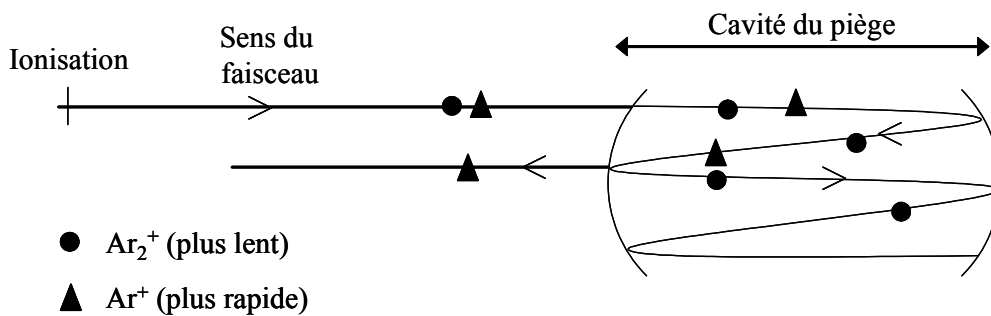


Figure II.11. Schéma du processus de pré-sélection en masse entre Ar^+ et Ar_2^+ .
 (Les oscillations dans le piège sont représentées décalées verticalement pour aider à la compréhension mais ne le sont pas en réalité).

2) Conditions d'oscillations – synchronisation

Ce piège électrostatique a la particularité de conserver la largeur temporelle des paquets d'ions injectés, voire de la diminuer. Sous certaines conditions de réglage des miroirs, les ions confinés ne diffusent pas sur toute la longueur du piège mais restent groupés et cela pendant un temps arbitrairement long. C'est ce que l'on appelle la synchronisation.

Pedersen *et al.* [18, 19] ont observé la synchronisation expérimentalement et l'ont expliqué à partir d'une modélisation avec le logiciel SIMION. Geyer et Tannor [20, 21] ont présenté une approche théorique pour analyser ce mécanisme. Ces auteurs ont démontré que pour avoir synchronisation il faut que les ions les plus rapides aient des périodes d'oscillations plus grandes que les ions les plus lents, c'est-à-dire :

$$\frac{dT}{dE_0} > 0 \quad (\text{II.9})$$

avec T la période d'oscillation et E_0 l'énergie des ions. Ce résultat semble contraire au principe de synchronisation qui consiste à avoir la même période pour des ions d'énergie différentes, soit :

$$\frac{dT}{dE_0} = 0 \quad (\text{II.10})$$

Ceci s'explique par la combinaison de deux effets que sont :

- Un effet « cinématique » (effet réflectron) pour lequel les ions de plus grande énergie auront une période plus grande. En effet, les particules rapides remontent plus haut la barrière de potentiel que les particules lentes, donc le temps qu'ils passent dans le miroir est plus long. Cependant, les ions rapides passent moins de temps dans la zone sans champ. Le bilan de la différence de temps entre ces deux aspects est une période plus grande pour les ions rapides que pour les lents :

$$\frac{dT}{dE_0} > 0 \quad (\text{II.11})$$

- Un effet « dynamique » pour lequel l'interaction coulombienne entre les ions d'énergie différente conduit à une dispersion opposée :

$$\frac{dT}{dE_0} < 0 \quad (\text{II.12})$$

qui compense l'effet décrit ci-dessus. Les auteurs montrent ainsi qu'il est nécessaire que les ions se repoussent mutuellement dans la zone des miroirs. Cette dernière condition implique donc une densité minimum dans le paquet d'ions pour assurer la synchronisation (section II.D.5). De même, une trop grande densité d'ions (typiquement 10^7 ions/paquet) implique une grande charge d'espace qui induit des pertes comme cela a été observé dans les expériences de Pedersen *et al.* [19].

Le piège peut être symbolisé par un modèle de barrière de potentiel schématisé sur la figure II.12 et déterminé par :

$$U(z) = \begin{cases} 0 & \text{pour } |z| \leq L/2 \\ F(|z| - L/2) & \text{pour } |z| > L/2 \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

où $L = 226 \text{ mm}$ est la longueur de la zone de vol libre centrale et $F = \frac{dU}{dz}$ le gradient de potentiel dans les miroirs, autrement dit la pente de la barrière de potentiel.

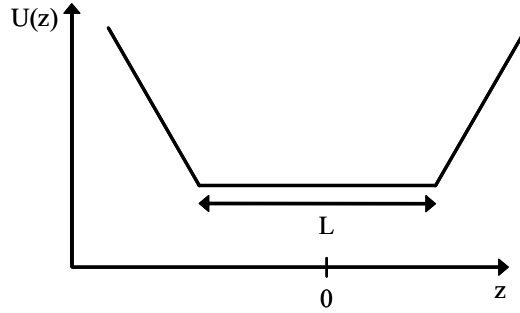


Figure II.12. *Modèle à une dimension du potentiel formé par les électrodes du piège.*

La période dans la zone sans champ est donnée pour un ion de masse M et de quantité de mouvement $p_0 = \sqrt{2ME_0}$:

$$T_L = \frac{ML}{p_0} \quad (\text{II.14})$$

Dans la zone des miroirs, la période s'écrit :

$$T_m = \frac{2p_0}{F} \quad (\text{II.15})$$

Soit α le paramètre de dispersion, c'est-à-dire le rapport entre les temps dans la zone de vol libre et dans les miroirs, tel que :

$$T_L = \alpha T_m \quad (\text{II.16})$$

avec $\alpha = \frac{LF}{4E_0}$ (II.17)

La période totale s'écrit alors comme :

$$T = 2T_m + 2T_L = 2L \sqrt{\frac{M}{2E_0}} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (\text{II.18})$$

et la dispersion dans le piège comme :

$$\frac{\partial T}{\partial p_0} = \frac{4}{F} (1 - \alpha) \quad (\text{II.19})$$

S'il y a synchronisation, d'après la relation II.9, il faut alors que :

$$\frac{\partial T}{\partial p_0} > 0 \quad \text{soit} \quad \alpha < 1 \quad (\text{II.20})$$

Ceci implique que les ions passent plus de temps dans les miroirs que dans la zone sans champ. La condition $\alpha < 1$ conduit à une condition de réglage de la barrière de potentiel telle que :

$$F < \frac{4E_0}{L} \quad (\text{II.21})$$

La dispersion en énergie de deux ions ($\Delta p_0 = \frac{1}{2} \frac{p_0}{E_0} \Delta E_0$) se traduit par une dispersion en distance Δz telle que :

$$\Delta z = \frac{2T_m}{M} (1 - \alpha) \Delta p_0 \quad (\text{II.22})$$

La condition de réglage de la barrière de potentiel n'est pas suffisante pour expliquer les conditions de synchronisation observées expérimentalement. En effet, il faut tenir compte de l'interaction entre les ions dans la zone des miroirs, interaction qui conduit à une augmentation du temps passé par les ions dans le miroir. Les ions les plus rapides seront ralentis tandis que les plus lents seront accélérés. Sans interaction il y a une séparation linéaire du paquet d'ions avec le temps (dégroupage). Dans le modèle de Geyer et Tannor [20, 21], l'interaction entre deux ions est modélisé par un retard supplémentaire. Ils analysent le dégroupage du paquet d'ions dans son ensemble et montrent que les paquets d'ions passent de la forme cylindrique dans la zone sans champ à une forme sphérique sous l'effet des interactions répulsives entre les ions.

Lorsque les conditions de synchronisation sont vérifiées, les particules peuvent être confinées pendant des temps allant de la microseconde jusqu'à la seconde en fonction des systèmes et de leur stabilité (dépendant principalement de la pression dans le piège). Avec notre dispositif, nous avons piégé des ions Ar^+ jusqu'à 80 ms (figure II.13), au-delà le paquet se dégroupé.

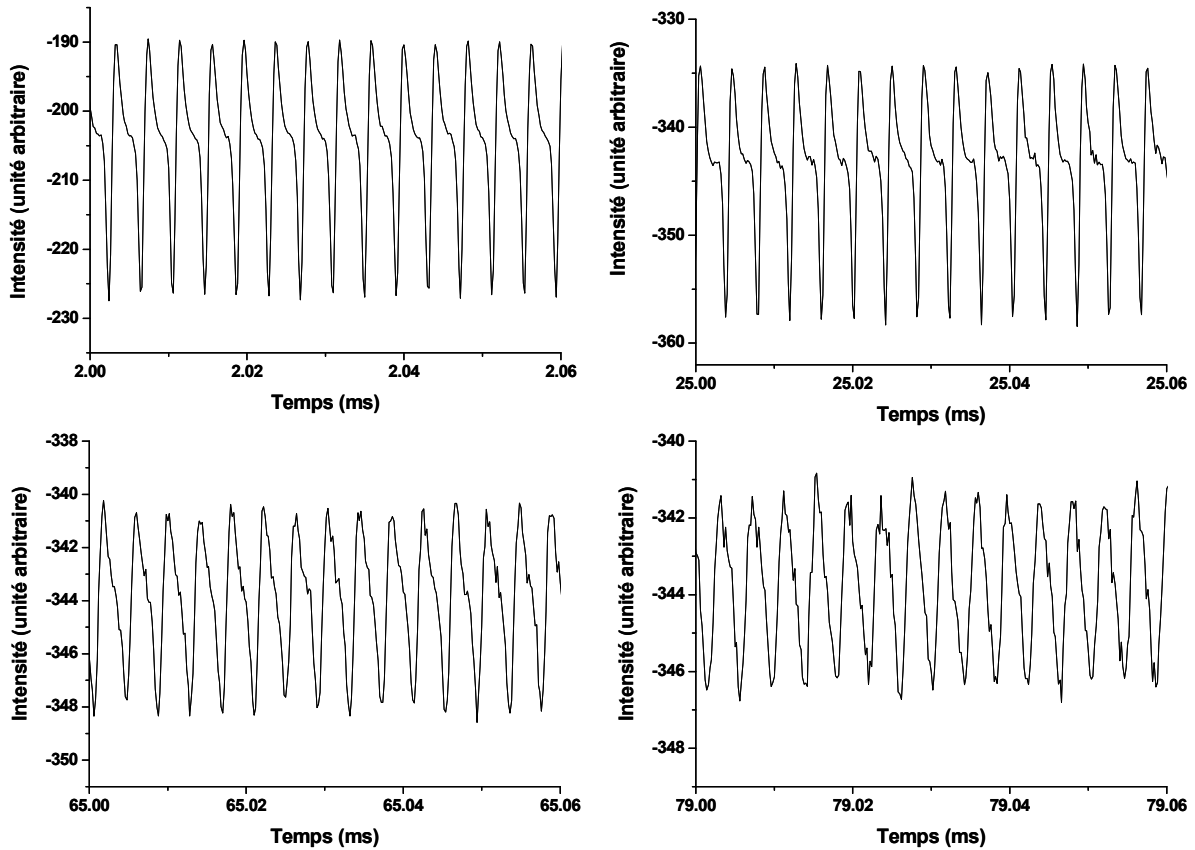


Figure II.13. Signaux observés sur le pick-up pour des paquets de Ar^+ de 500 ns de large à différents temps de piégeage.

Les études menées sur le fonctionnement du piège à ions ont donc montré que deux mécanismes en compétition sont à l'origine du mouvement de synchronisation des ions : la diffusion des ions dans la partie centrale qui modifie la dispersion effective, et la diffusion due aux interactions « ion – ion », dépendante de la densité du paquet dans la zone du miroir, qui implique des transferts de quantité de mouvement et donc modifie la vitesse des particules.

3) Etude en fonction des oscillations

La dynamique des paquets d'ions piégés peut être observée dans l'évolution de leur largeur temporelle avec le temps de piégeage. D'après Pedersen *et al.* [18, 19], le mouvement de diffusion longitudinal des ions dans le paquet provient de quatre mécanismes :

- Les ions peuvent se déphaser à cause de la large distribution de la période d'oscillation qui provient de la différence entre les trajectoires des ions. Ce temps d'oscillation est caractéristique de la géométrie du piège et des conditions d'injection.
- Les ions ont une distribution en énergie initiale, qui provient de leur formation dans la source, augmentant la distribution du temps d'oscillation.
- Les ions piégés sont sujets à des perturbations extérieures issues de la diffusion par le gaz résiduel ou du champ de fuite créé par les tensions des électrodes.
- La répulsion Coulombienne entre les ions mène à une perturbation interne de leur mouvement et par conséquent affecte le modèle de diffusion.

Les figures II.14 (a) et (b) représentent l'évolution de la largeur du paquet d'ions ou de neutres en fonction du temps de piégeage ou du nombre d'oscillations effectuées par les ions. On distingue plusieurs structures. Dans un premier temps, durant les premières 500 ns de piégeage, la largeur du paquet diminue d'une valeur initiale de 500 ns à environ 100 ns suivant la mesure réalisée (figure II.14 (a)). Ensuite, la largeur du paquet d'ions augmente jusqu'à un temps de piégeage de l'ordre de 1,5 ms, atteignant alors une largeur de 300 ns. Après cette croissance initiale, la largeur du paquet se stabilise autour de 150 ns (figure II.14 (b)). Pedersen *et al.* [18], qui ont effectué des mesures similaires pour de plus grands nombres d'oscillations, ont observé plusieurs sauts dans la structure durant les 5000 premières oscillations. Au-delà de ces 5000 oscillations, la largeur du paquet est constante.

Sur la figure II.14 (c) est présentée la variation de la surface des pics de neutres. Conjointement à la réduction de la largeur du paquet d'ions, une diminution de la surface du pic traduit une diminution du nombre d'ions dans le paquet. Au-delà de 2 ms, le nombre d'ions se stabilise.

La diminution de la largeur du paquet est attribuée à un effet de regroupement temporel du paquet d'ions dû aux processus de synchronisation en particulier à l'interaction « ion – ion » au niveau des miroirs.

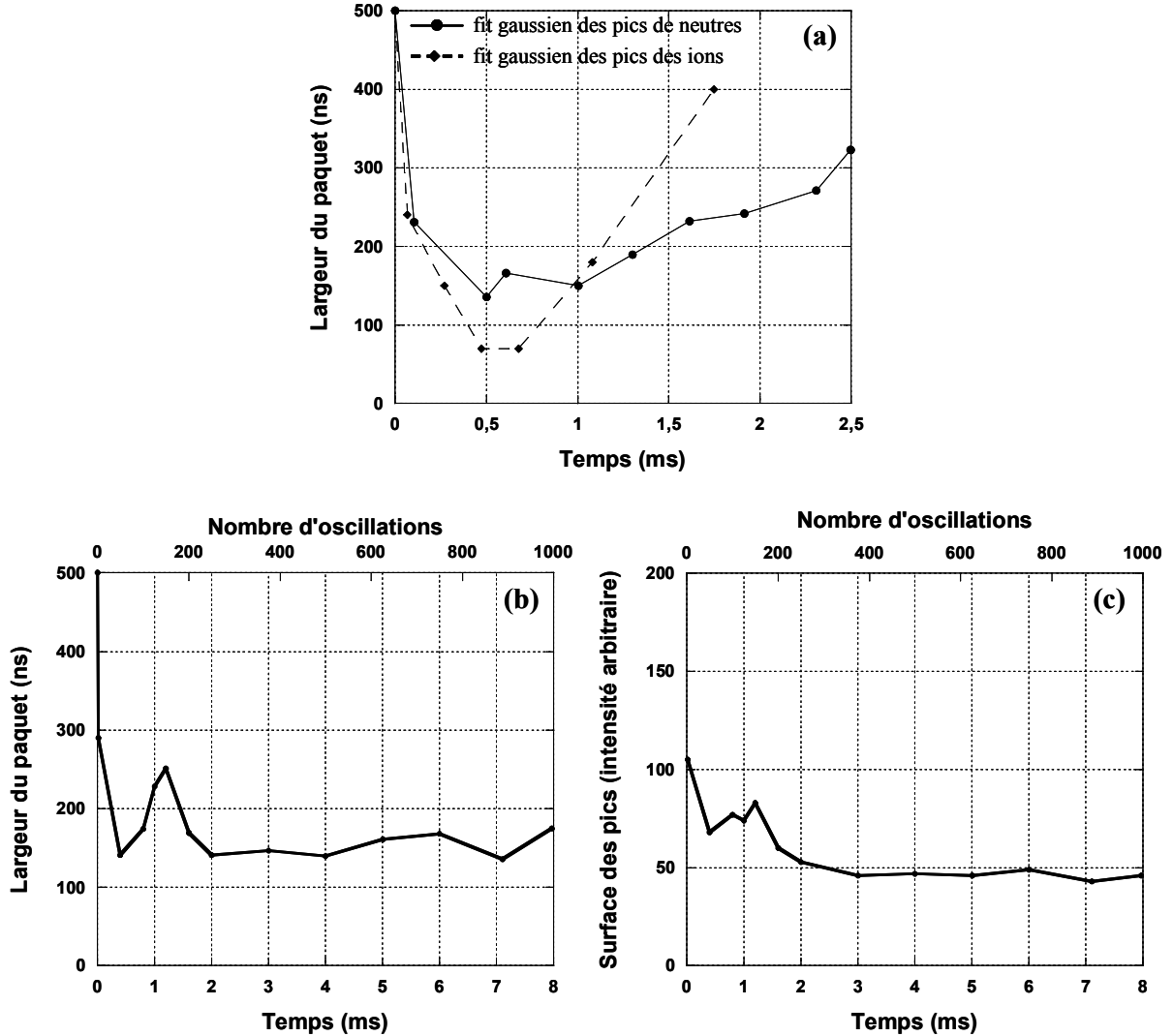


Figure II.14. (a) Largeur des paquets d'ions ou neutres en fonction du temps de piégeage
 (b) Largeur des paquets pour les neutres et (c) surface des pics
 en fonction du nombre d'oscillations dans le piège.

Il est intéressant de relever pour chaque oscillation les positions y et z d'impact des ions neutralisés dans le piège sur le détecteur situé dans l'axe de confinement pour en déduire la distribution radiale telle que :

$$r = \sqrt{(y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} \quad (\text{II.23})$$

z_0 et y_0 décrivant le point où l'axe du piège croise le plan du détecteur. Le diamètre de la tache de diffusion est également déterminé. La figure II.15 présente l'ensemble de ces relevés ainsi que l'évolution de la largeur temporelle du paquet d'ions. On distingue deux comportements différents. Lorsque le nombre d'oscillations est inférieur à 10, le paquet d'ions est peu dispersé radialement mais sa position oscille autour de la position centrale. En revanche, lorsque le nombre d'oscillations dans le piège est supérieur à 10, la distribution spatiale s'élargit, occupant tout l'espace des phases, et son amplitude se stabilise.

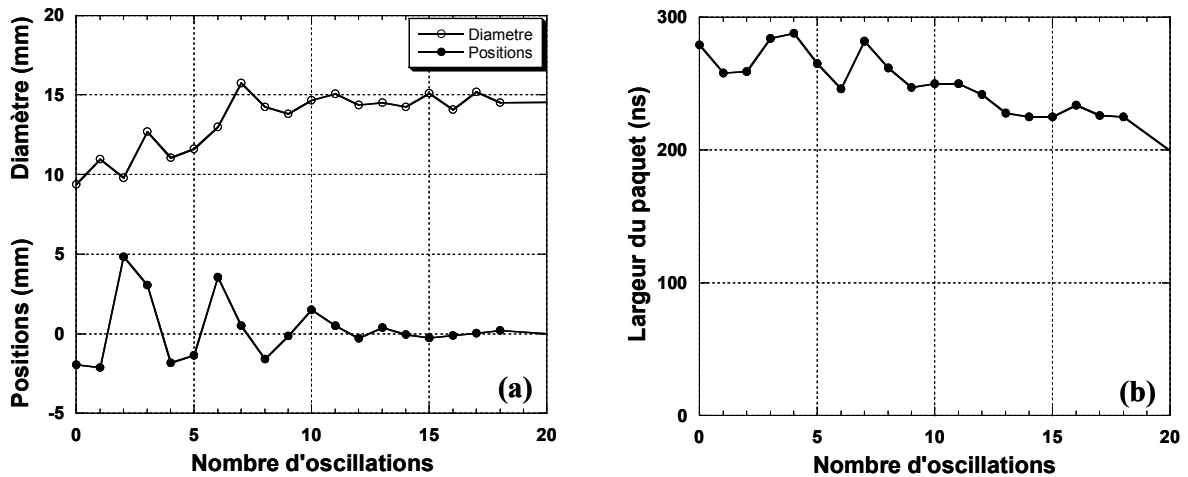


Figure II.15. (a) Positions et diamètre de l'image par rapport à l'axe du piège et (b) largeur du paquet en fonction du nombre d'oscillations des paquets d'ions dans le piège.

4) Régimes de stabilité

Ainsi qu'il a été rappelé au début de cette section, un seul régime de synchronisation (une seule valeur de V_z) est observé avec notre dispositif contrairement à Pedersen *et al.* [19] et Attia *et al.* [22] qui observent deux régimes de synchronisation pour des ions d'énergie 4200 eV. Ils correspondent à deux gammes de valeurs de la tension de l'électrode de focalisation V_z ($2,7 < V_z < 3,2$ ou $4,0 < V_z < 4,3$ kV). La tension de l'électrode V_z de notre piège est fixée à 2350 V ce qui correspond au second intervalle de Pedersen et Attia. Comme le montre la figure II.15, après un certain nombre d'oscillations, la position moyenne du faisceau d'ions dans le piège devient constante tandis que le diamètre du faisceau est grand, explorant ainsi tout l'espace des phases. L'absence d'un second régime peut provenir de cette

répartition dans l'espace des ions d'énergie 2500 eV. En effet, d'après les mêmes auteurs, le diamètre de l'image de diffusion des particules neutres est plus grand pour le régime à faible valeur de V_z (avec $R \cong 12$ mm) par rapport à celui de plus grande valeur ($R \cong 4$ mm). Sur notre dispositif et compte tenu de l'énergie des ions de 2500 eV, le diamètre de l'image de diffusion est de l'ordre de 15 mm (figure II.15). Par conséquent, le second régime conduit à un diamètre beaucoup plus grand et ne peut être détecté avec notre montage pour lequel le diamètre des électrodes limite l'ouverture angulaire du faisceau. Considérant le plus petit diamètre des électrodes et la longueur de vol jusqu'au détecteur de particules neutres qui nous permet de contrôler le piégeage, on peut estimer la proportion maximale détectable de la vitesse transverse à l'axe du piège par rapport à la vitesse longitudinale. Ce rapport est de 1 % et correspond à une ouverture angulaire du faisceau de $2,3^\circ$.

5) Nombre d'ions minimum critique

Les conditions de synchronisation prévoient, d'après Pedersen *et al.* [18], un nombre minimum de 2000 ions dans un paquet pour que la synchronisation ait lieu. Cependant, des mesures faites à faible nombre d'ions par paquet montrent que les oscillations sont toujours là. En effet, nous avons introduit dans le piège des paquets d'ions composés de 3 à 300 ions puis, à partir des signaux temps enregistrés sur le détecteur de neutres ou sur le détecteur d'ions, nous avons déterminé la largeur temporelle des pics. Ces mesures sont présentées dans la figure II.16.

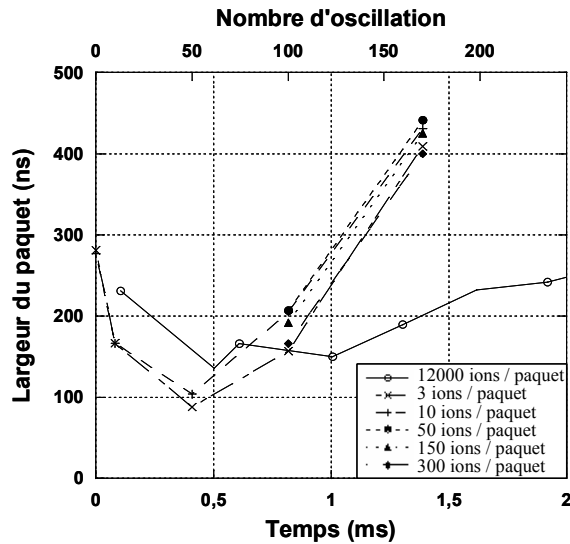


Figure II.16. Largeur du paquet d'ions en fonction du nombre d'oscillations ou du temps de piégeage pour différents nombres d'ions dans le paquet.

On remarque une diminution rapide jusqu'à 0,5 ms comme pour le confinement de paquets plus denses comme cela est rappelé sur la figure II.16 avec un paquet de 12 000 ions. Par contre, la deuxième structure observée correspond à une augmentation de la largeur du paquet beaucoup plus rapide que dans le cas de paquets denses. Cette différence dans le comportement provient des processus régulant la synchronisation. En effet, le processus évoqué jusque là d'interaction « ion – ion » participant à la synchronisation ne peut pas être envisagé avec aussi peu d'ions. Dans le cas de 50 ions dans le paquet de 500 ns de largeur initiale, la distance moyenne entre deux ions est de 1,5 mm, une distance trop élevée pour que l'effet des interactions « ion - ion » soit efficace. Le seul processus alors envisageable est le processus de type réflectron au voisinage des électrodes « miroir », c'est-à-dire que les ions subissent seulement le champ électrostatique du piège.

Il est important de préciser que les mesures à faible nombre d'ions ne peuvent pas être réalisées avec le signal issu du *pick-up* car il faut un minimum de 1500 ions par paquet pour être détecté.

6) Résolution en masse

Une étude sur la résolution en masse du piège a été effectuée par l'analyse de deux systèmes : CO_2 ($m = 44,0011$) et N_2O ($m = 43,9898$) dont la différence de masse théorique est très faible. Les mesures ont été réalisées sans aucune modification de réglage tant du faisceau que du piège si ce n'est le gaz injecté. Les enregistrements du signal *pick-up* des oscillations pendant 40 ms avec un pas de 20 ns sont présentés sur la figure II.17. Les deux pics indiqués par les flèches représentent les paquets d'ions pour le même nombre d'oscillations dans le piège.

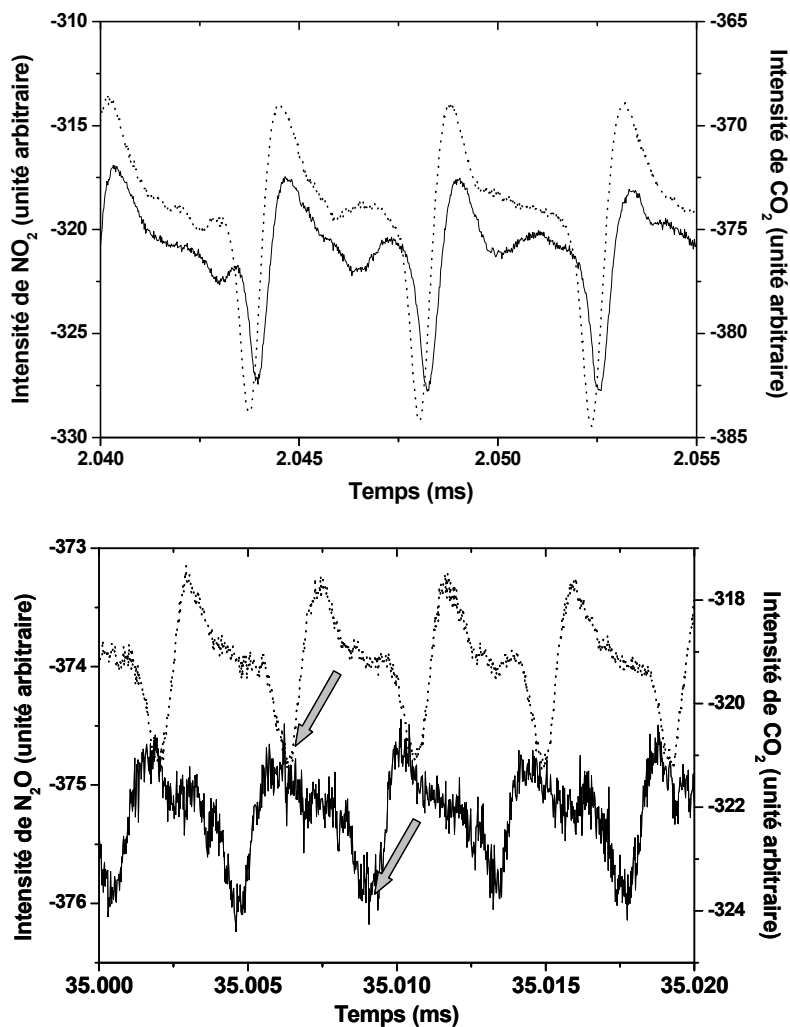


Figure II.17. Superposition du signal du pick-up enregistré pour N_2O (traits pleins) et CO_2 (pointillés) à deux temps de piégeage différents.

La transformée de Fourier du signal en temps permet d'obtenir les spectres en fréquence des oscillations de CO_2 et N_2O présentés dans la figure II.18. On remarquera que l'on obtient jusqu'à six harmoniques de fréquence. Ce nombre d'harmoniques exploitables dépend du temps de réponse de l'amplificateur de charge et du système électronique d'acquisition (temps total estimé à environ 500 ns) qui nous limite à une fréquence maximum proche de 2 MHz.

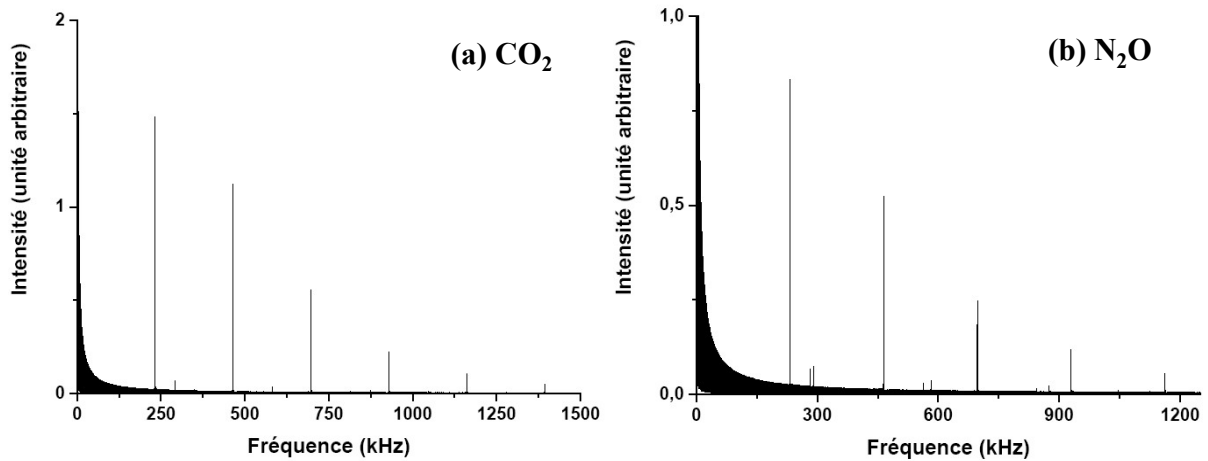


Figure II.18. Spectre, après transformée de Fourier, des oscillations de (a) CO_2 et (b) N_2O .

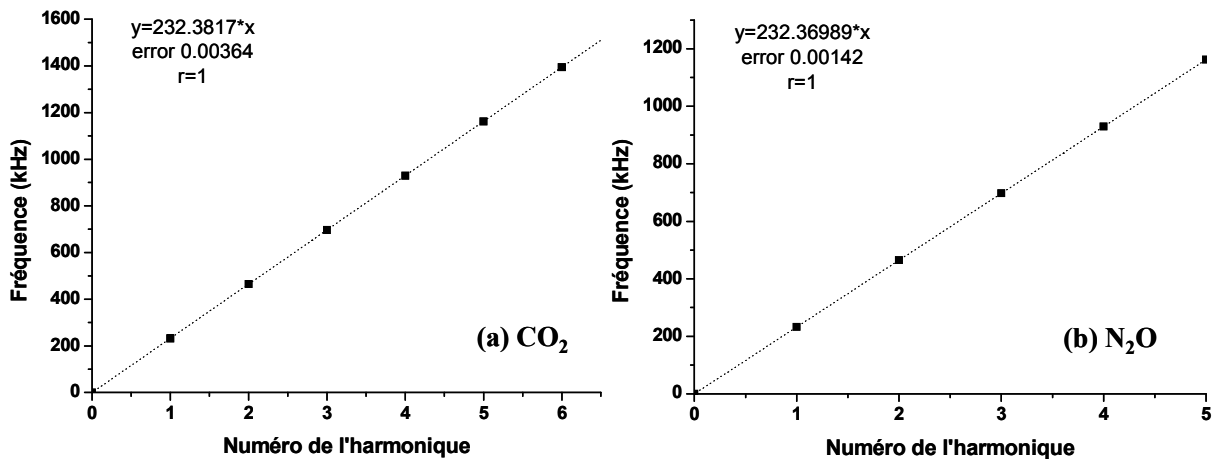


Figure II.19. Fréquence en fonction du numéro de l'harmonique pour (a) CO_2 et (b) N_2O . et leur régression linéaire.

Pour chaque harmonique, on relève la position du maximum et on trace ces relevés en fonction du numéro de l'harmonique. La figure II.19 présente les courbes obtenues. La pente

de la régression linéaire donne directement la fréquence d'oscillation dans le piège. Les fréquences des systèmes CO₂ et N₂O sont alors :

$$\nu = 232382 \pm 4 \text{ Hz pour CO}_2$$

$$\nu = 232370 \pm 1 \text{ Hz pour N}_2\text{O}$$

La fréquence et l'incertitude obtenues par la régression linéaire permettent d'estimer la résolution en masse à $1,5 \cdot 10^{-3}$ uma d'après la relation suivante :

$$\Delta m = 2m \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad (\text{II.24})$$

La différence de fréquence des deux systèmes conduit à une différence en masse de $5 \cdot 10^{-3}$ uma, proche de la valeur théorique de départ ($1 \cdot 10^{-2}$). La largeur à mi-hauteur du pic après transformée de Fourier dépend de la fenêtre temporelle d'observation. En effet, plus la fenêtre d'observation est grande, plus le pic sera fin, comme l'indique la relation suivante :

$$d\nu \approx \frac{1}{T_{\text{acc}}} \quad (\text{II.25})$$

Ainsi, plus le pic est étroit et plus la séparation entre deux masses est aisée. Pour concrétiser cette remarque, nous avons souhaité effectuer une mesure avec un mélange des 2 gaz précédents. Malheureusement, aucun résultat satisfaisant n'a été obtenu car la source ne délivrait pas un mélange des deux ions dans des proportions permettant leur identification simultanée.

Récemment, la mesure des oscillations sur le *pick-up* a été réalisée pour un autre système confiné dans le piège : la tryptamine protonée obtenue avec la source Electrospray. Cette mesure a été enregistrée pour un temps d'observation de 8,5 ms avec un pas d'échantillonnage du signal de 40 ns. Après transformée de Fourier de ce signal (figure II.20), on obtient jusqu'à une dizaine d'harmoniques exploitables, ce qui permet de résoudre les différentes masses des constituants du paquet d'ions oscillant dans le piège.

Quatre masses ont été mises en évidence : deux d'entre elles correspondent à la tryptamineH⁺ de masse 161 et son isotope avec le carbone 13, une autre est la masse 144 qui correspond à la perte du fragment NH₃, dissociation abondante lors de collisions de la tryptamineH⁺ avec le gaz résiduel [23], enfin la dernière masse observée est celle de l'azote (m = 28).

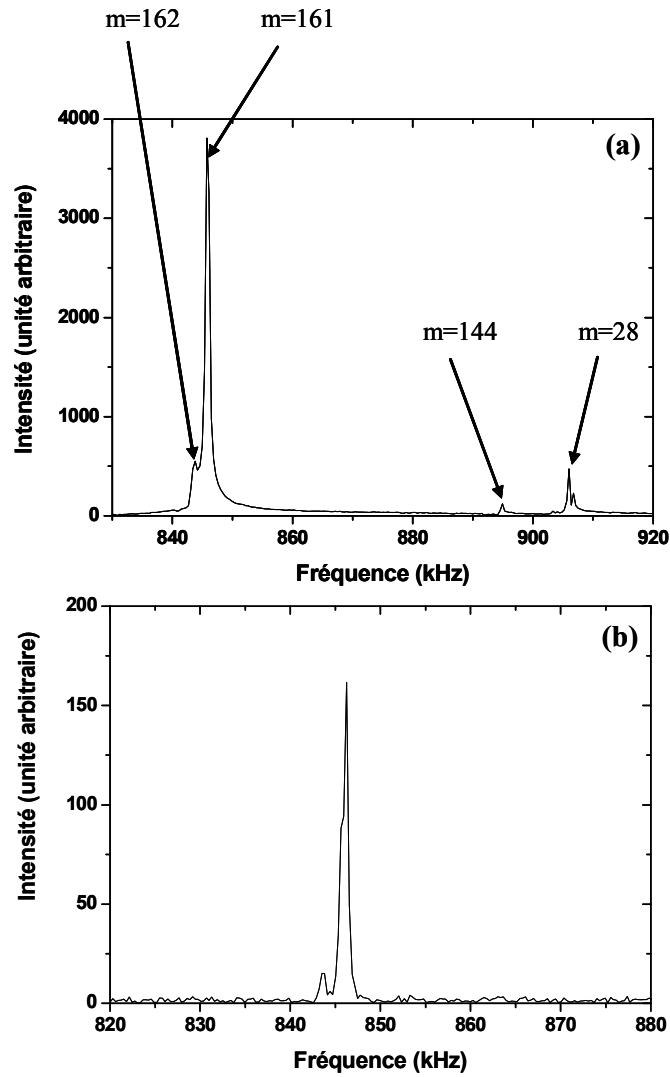


Figure II.20. Spectre de masse obtenu après TF pour la tryptamine H^+ au niveau de la 8^{ième} harmonique et de la 6^{ième} pour l'azote
(a) pour un paquet d'ions d'environ 100 ns,
(b) pour un paquet d'ions de 20 ns et préalablement sélectionné en masse.

E. Conclusion

Le piège à ions, décrit dans ce chapitre, présente l'avantage de n'avoir aucune limitation en ce qui concerne la masse de l'ion piégé grâce à l'emploi d'un champ uniquement électrostatique. Son principe de fonctionnement similaire à une cavité optique permet une utilisation simple et efficace pour piéger des ions d'énergie de quelques keV. Plusieurs mécanismes (interaction coulombienne, collisions...) durant le piégeage des ions sont en compétition et conduisent à la synchronisation des ions.

Ce piège donne accès à un large domaine d'applications qui nécessitent un long temps de confinement. Notre intérêt s'orientera plus particulièrement sur la sélection en masse de molécules complexes et les mesures de durée de vie d'états moléculaires dans la fenêtre de temps de quelques microsecondes à quelques millisecondes. La sélection en masse est possible grâce à des mesures sur de longs temps d'observation conduisant à une grande précision sur les fréquences d'oscillations obtenues après transformée de Fourier du signal enregistré sur le *pick-up*. Par contre, les mesures de durée de vie sont réalisées à partir de la détection des particules neutres issues du piège après dissociation du système par collision avec le gaz résiduel ou par dissociation radiative. Enfin, d'autres expériences sont envisagées telles que la spectrométrie de masse de fragments (MS-MS) ou la photodissociation sélective d'un fragment à la suite d'une première excitation.

Références du Chapitre II

1. Paul, W., *Electromagnetic traps for charged and neutral particles*. Rev. Mod. Phys., 1990. **62**(3): p. 531-540.
2. Dehmelt, H., *Experiments with an isolated subatomic particle at rest*. Rev. Mod. Phys., 1990. **62**(3): p. 525-530.
3. Yu, N., W. Nagourney, and H. Dehmelt, *Demonstration of new Paul-Straubel trap for trapping single ions*. J. Appl. Phys., 1991. **69**(6): p. 3779-3781.
4. Blümel, R., E. Bonneville, and A. Carmichael, *Chaos and bifurcations in ion traps of cylindrical and spherical design*. Phys. Rev. E, 1998. **57**(2): p. 1511 LP - 1518.
5. Blümel, R., *Dynamic Kingdon trap*. Phys. Rev. A, 1995. **51**(1): p. R30 LP - R33.
6. Zajfman, D., O. Heber, L. Vejby-Christensen, I. Ben-Itzhak, M. Rappaport, R. Fishman, and M. Dahan, *Electrostatic bottle for long-time storage of fast ion beams*. Phys. Rev. A, 1997. **55**(3): p. R1577-R1580.
7. Schmidt, H.T., H. Cederquist, J. Jensen, and A. Fardi, *Conetrap : a compact electrostatic ion trap*. Nucl. Instrum. Meth. A, 2001. **173**: p. 523-527.
8. Moller, S.P., *ELISA, and electrostatic storage ring for atomic physics*. Nucl. Instrum. Meth. A, 1997. **394**(3): p. 281-286.
9. Moller, S.P., and U.V. Pedersen, *Small electrostatic storage rings ; also for highly charged ions ?* Phys. Scripta, 2001. **T92**: p. 105-109.
10. Knoll, L., K.G. Brushan, N. Altstein, D. Zajfman, O. Heber, and M.L. rappaport, *Lifetime measurement of $Be^- (2s\ 2p^2\ ^4P_{3/2})$ using an electrostatic ion trap*. Phys. Rev. A, 1999. **60**(2): p. 1710-1712.
11. Wolf, A., K.G. Brushan, I. Ben-Itzhak, N. Altstein, D. Zajfman, O. Heber, and M.L. Rappaport, *Lifetime measurement of He^- using an electrostatic ion trap*. Phys. Rev. A, 1999. **59**(1): p. 267-270.
12. Wester, R., K.G. Brushan, N. Altstein, D. Zajfman, O. Heber, and M.L. Rappaport, *Radiative lifetime measurement of the $a^3\Sigma^+$ metastable state of NO^+ using a new type of electrostatic ion trap*. J. Chem. Phys., 1999. **110**(24): p. 11830-11834.
13. Bhushan, K.G., H.B. Pedersen, N. Altstein, O. Heber, M.L. Rappaport, and D. Zajfman, *Radiative lifetime of the metastable 1S_0 state of Xe_2^+* . Phys. Rev. A, 2000. **62**(1): p. 012504.
14. Lepere, V., I.M. Ismail, M. Barat, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, K. Wohrer, C. Jouvet, and S. Martrenchard, *Lifetime and yield of metastable Ar_2^+ ions*. J. Chem. Phys., 2005. **123**: p. 174307.
15. Strasser, D., K.G. Bhushan, H.B. Pedersen, R. Wester, O. Heber, A. Lafosse, M.L. Rappaport, N. Altstein, and D. Zajfman, *Charge-transfer dissociation of vibrationally cold HeH^+ : Evidence for and lifetime of the $a^3\Sigma^+$ metastable state*. Phys. Rev. A, 2000. **61**(6): p. 060705.
16. Pedersen, H.B., D. Strasser, S. Ring, O. Heber, M.L. Rappaport, Y. Rudich, I. Sagi, and D. Zajfman, *Ion motion synchronization in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. Lett., 2001. **87**(5): p. 055001.
17. Dahan, M., R. Fishman, O. Heber, M. Rappaport, N. Altstein, D. Zajfman, and W.J. van der Zande, *New type of electrostatic ion trap for storage of fast ion beams*. Rev. Sci. Instrum., 1998. **69**(1): p. 76-83.
18. Pedersen, H.B., D. Strasser, B. Amarant, O. Heber, M.L. Rappaport, and D. Zajfman, *Diffusion and synchronization in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. A, 2002. **65**: p. 042704.

19. Pedersen, H.B., D. Strasser, O. Heber, M.L. Rappaport, and D. Zajfman, *Stability and loss in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. A, 2002. **65**: p. 042703.
20. Geyer, T., and D.J. Tannor, *A mapping approach to synchronization in the 'Zajfman trap': stability conditions and the synchronization mechanism*. J. Phys. B - At. Mol. Opt., 2004. **37**(1): p. 73-92.
21. Geyer, T., and D.J. Tannor, *A mapping approach to synchronization in the 'Zajfman trap': II. The observed bunch*. J. Phys. B - At. Mol. Opt., 2005. **38**(18): p. 3423-3446.
22. Attia, D., D. Strasser, O. Heber, M.L. Rappaport, and D. Zajfman, *Transverse kinematics of ions stored in an electrostatic ion beam trap*. Nucl. Instrum. Meth. A, 2005. **547**(2-3): p. 279-286.
23. Kang, H., C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard, C. Charrière, G. Gregoire, C. Desfrancois, J.P. Schermann, M. Barat, and J.A. Fayeton, *Photoinduced processes in protonated tryptamine*. J. Chem. Phys., 2005. **122**(8) et références à l'intérieur.

Chapitre III. Ar₂⁺ métastable

Chapitre III. Ar₂⁺ métastable

A. Etats des connaissances.....	104
B. Formation de Ar₂⁺	108
1) L'ionisation associative	108
2) L'ionisation directe de Ar ₂	108
3) L'évaporation issu d'un Ar _n ⁺	110
C. Les différentes voies de fragmentation et de dissociation	111
1) Les fragmentations CID et DCT	111
2) Les désexcitations	113
D. Mesure expérimentale	114
1) Rappel de l'expérience	115
2) Données expérimentales.....	116
3) Paramètres extraits : temps de vie et population relative	119
a) Méthode	119
b) Résultats.....	121
4) Variation du temps de vie et de la population relative en fonction des conditions de sources	123
E. Discussion	125
F. Conclusion	127
Références du Chapitre III.....	129

Les ions moléculaires ayant une durée de vie dans la gamme de temps supérieure à 10^{-7} s sont, en spectrométrie de masse, largement associés à des systèmes métastables. Les paramètres particulièrement intéressants et importants de ces ions sont les mécanismes de déclin, autrement dit l'origine du retardement de la fragmentation. Pour de gros systèmes (molécules polyatomiques et agrégats ioniques), la prédissociation vibrationnelle (statistique) est le mécanisme principal et peut être traitée par une méthode de type RRKM. Pour les petits systèmes tels que les dimères, ce type de déclin n'est plus opérant : dans le cas d'ions diatomiques hétéronucléaires, la fragmentation peut avoir lieu à l'intérieur d'une période de vibration, typiquement dans un domaine de temps de l'ordre de 10^{-15} s. D'autres mécanismes de dissociation peuvent aussi être recherchés dans la topologie des courbes de potentiel pour des systèmes particuliers. Par conséquent, l'étude du déclin du métastable de petits ions, d'un point de vue à la fois théorique et expérimentale, est un domaine de recherche pertinent.

Une attention particulière est apportée à la dissociation de dimères ioniques de gaz rares. Ces systèmes jouent un rôle important dans les lasers excimères où ils sont responsables de la diminution de l'absorption [1, 2] et interviennent aussi dans les lampes à haute pression [3]. Les propriétés des dimères ioniques de gaz rare sont aussi importantes pour modéliser de plus gros agrégats [4, 5] constitués d'un cœur ionique Ar_2^+ solvatoé par plusieurs atomes neutres.

La structure et la stabilité des agrégats d'argon ionisés ont été largement étudiées dans des expériences de spectrométrie de masse [6-14] et par analyse en énergie des fragments ioniques issus de collisions avec une cible. En particulier, notre équipe a analysé les mécanismes de fragmentation de ce type d'agrégats par détection en coïncidence du fragment ionique ou de la particule de recul chargée avec l'ensemble des particules neutres [15, 16]. En revanche, dans la plupart des études, la population dans les différents états électroniques et les mécanismes de formation sont mal connus.

Ce chapitre présente l'étude du dimère Ar_2^+ , notamment la mesure de la durée de vie de son état métastable $II(1/2)_u$. Nous avons aussi déterminé le taux relatif de métastables formés dans notre source d'agrégats constituée d'un jet supersonique couplé à une ionisation par impact électronique [17]. De plus, une étude a été effectuée en variant les différents paramètres de la source d'agrégats (température, pression de stagnation, énergie de l'impact électronique).

A. Etats des connaissances

De nombreuses mesures de spectrométrie de masse [6, 7, 9, 10, 14, 18] ont mis en évidence une dissociation unimoléculaire de Ar_2^+ indiquant la présence d'un dimère ionique métastable avec un temps de vie estimé à quelques microsecondes. La figure III.1 montre les courbes de potentiel de Ar_2^+ calculé par l'équipe de théoriciens [19] du laboratoire en tenant compte du couplage spin-orbite.

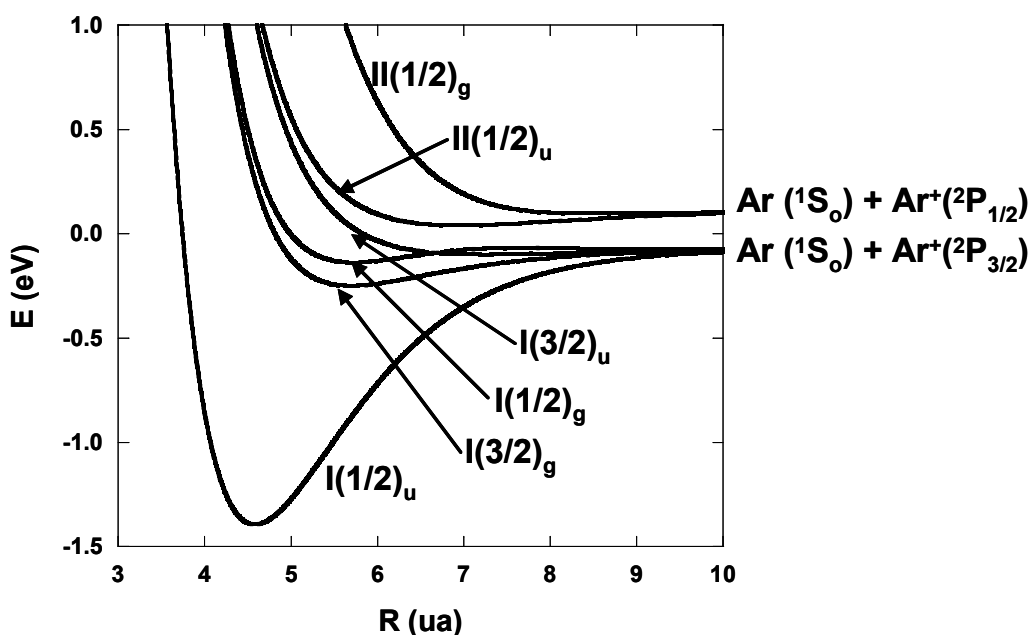


Figure III.1. Courbes d'énergie potentielle de Ar_2^+ .

Tous les états électroniques peuvent être peuplés par impact électronique. Ces états sont soit dissociatifs, tels que les états $II(1/2)_g$ et $I(3/2)_u$ pour lesquels il y a formation rapide de Ar^+ , soit associatifs, tels que $I(3/2)_g$, $I(1/2)_g$, $I(1/2)_u$ et $II(1/2)_u$. Les états $I(3/2)_g$ et $I(1/2)_g$ se désexcitent rapidement de façon radiative vers l'état fondamental $I(1/2)_u$, ce qui n'est pas le cas pour l'état de même symétrie $II(1/2)_u$. Cet état métastable $II(1/2)_u$ peut en revanche se relaxer vers les états $I(3/2)_g$ ou $I(1/2)_g$. La relaxation vers l'état $I(3/2)_g$ est très lente (1000 s [9]) compte tenu de la valeur $\Delta\Omega = 1$; par contre la relaxation vers l'état $I(1/2)_g$ est plus rapide mais du fait de la faible différence d'énergie entre ces états la transition se situe dans l'infrarouge impliquant une faible probabilité de transition. Cette dernière transition conduit à

la dissociation de Ar_2^+ puisque la différence de distance d'équilibre entre ces deux états induit une désexcitation radiative au niveau de la partie dissociative de l'état $I(1/2)_g$.

Dans un premier temps, résumons de façon succincte les travaux antérieurs. Les premières informations sur la dissociation unimoléculaire de Ar_2^+ ont été apportées par Stephan *et al.* [6]. Dans la gamme de pression de l'ordre de 5×10^{-5} torr, la dissociation induite par collision (CID) $\overline{Ar_2^+} + Ar \rightarrow \overline{Ar^+} + \overline{Ar} + Ar^1$ est la principale source de production de Ar^+ . La dépendance du rapport des intensités relatives de Ar^+ et Ar_2^+ ($i(Ar^+) / i(Ar_2^+)$) avec la pression résiduelle et son extrapolation à pression nulle les ont conduits à conclure à l'existence d'une fragmentation spontanée d'un métastable avec une probabilité de 1 %. Stephan *et al.* ont donné une interprétation qualitative des résultats expérimentaux en utilisant les courbes de potentiel calculées par Wadt [20] et ont suggéré que les états électroniques $I(1/2)_g$ et $II(1/2)_u$ étaient instables. Par la suite, Stephan et Märk [7] ont examiné la production de Ar_2^+ formés par autoionisation séquentielle dans les réactions suivantes :



Ils ont alors montré que la dissociation unimoléculaire était, pour des ions ainsi produits, 100 fois plus importante que pour ceux provenant d'une ionisation directe d'agrégats d'argon par impact électronique.

Les coïncidences photoion – photoélectron (PIPECO) effectuées par Norwood *et al.* [8] ont permis d'élucider les propriétés des déclins de réactions. Leur observation de la bande électronique PIPECO de Ar_2^+ est cohérente en considérant que les $Ar_2^+ II(1/2)_u$ sont métastables. Ils ont estimé que la durée de vie radiative était plus grande que leur temps de vol expérimental soit 47 μs . Ils ont alors étudié les deux transitions suivantes : $II(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$ et $II(1/2)_u \rightarrow I(3/2)_g$. Les durées de vie dissociatives calculées pour ces transitions sont respectivement 90,9 μs et 50,7 s [20-22]. Norwood *et al.* ont donc attribué le processus observé à la transition radiative $II(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$.

¹ La nomenclature \overline{X} indique les particules rapides.

Une analyse approfondie de la dissociation du dimère d'argon ionique a été présentée par Whitaker *et al.* [9]. En plus des déterminations expérimentales de la distribution d'énergie cinétique des fragments ioniques, Whitaker et ses collaborateurs ont montré par des calculs *ab initio* que l'état électronique $\text{II}(1/2)_u$ de Ar_2^+ est fortement peuplé par ionisation directe de Ar_2 , et, de même, ils ont attribué le déclin de Ar_2^+ observé à la transition dissociative $\text{II}(1/2)_u \rightarrow \text{I}(1/2)_g$ et ont calculé une durée de vie inférieure à 2,5 μs .

D'autre part, Stace *et al.* [10] ont recherché l'origine de la formation de Ar_2^+ dans l'état électronique $\text{II}(1/2)_u$ produit par ionisation à impact électronique. En particulier, ils ont observé une forte augmentation de la dissociation unimoléculaire avec la pression de stagnation à laquelle les agrégats neutres sont formés. Ils ont également déduit que jusqu'à une pression de stagnation dans la source d'agrégats de 1,7 bar, et dans leur conditions expérimentales (buse de diamètre 200 μm , température de buse 300 K), la principale source de production de Ar_2^+ provient de l'ionisation verticale du dimère neutre ; à plus haute pression, l'expulsion d'un dimère ionique métastable à partir d'agrégats plus gros ou l'évaporation d'atomes neutres à partir d'un agrégat plus gros menant à un dimère ionique sont des mécanismes qui deviennent significatifs et se produisent, selon l'estimation des auteurs, en moins de 1 μs .

Plus tard, Chiu *et al.* [11], utilisant une source d'agrégats issus d'un jet supersonique et une ionisation par impact électronique, ont montré que plus la distance entre la buse et la zone d'ionisation est grande (de 0,5 à 5 mm), plus le niveau vibrationnel de Ar_2^+ formé est élevé. Dans ces conditions expérimentales, et en se plaçant au seuil énergétique de la dissociation induite par collision, ils ont à nouveau observé une dissociation significative de dimères ioniques qui n'existe pas dans le cas d'expériences de photofragmentation. Ils ont alors attribué ce phénomène à la présence de dimères ioniques métastables n'absorbant pas de photons. Pour reproduire la section efficace observée en CID à partir de calculs théoriques, les auteurs ont dû tenir compte d'un taux de 35 % de métastable.

Yoshii *et al.* [12] ont été les premiers à mesurer les déclins de métastable pour d'autres dimères ioniques de gaz rares, Kr_2^+ et Xe_2^+ , en faisant des mesures de photoelectron – photoion (PEPICO). Cependant, ils n'ont détecté aucun déclin pour Ar_2^+ , contrairement aux autres travaux mentionnés ci-dessus, dû à la trop lente extraction des ions après la formation de métastables.

Fedor *et al.* [18] ont présenté des résultats sur les déclins des métastables de Ar_2^+ et Ne_2^+ . Ils ont trouvé une différence notable dans les distributions d'énergie cinétique libérée pour les fragments ioniques. La comparaison théorie – expérience s'est révélée être un test très sensible de la topologie des courbes d'énergie potentielle. Dans un second article, Fedor *et al.* [14] ont étudié la dissociation spontanée du métastable $Ar_2^+ \rightarrow Ar^+ + Ar$ dans la gamme de temps de la microseconde. Les analyses quantitatives pour reproduire les spectres en énergie du fragment ionique ont montré que le seul processus efficace en accord avec les durées de déclin est la transition radiative dissociative $II(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$. Ils ont exclu la possibilité de la transition électronique $II(1/2)_u \rightarrow I(3/2)_u$, observée dans le cas du dimère ionique Ne_2^+ . Les calculs ont mené au même résultat lorsqu'ils prenaient en compte les courbes d'énergie potentielle de Ar_2^+ élaborées par Wüest et Merkt [23] utilisant les moments de transition calculés par Gadéa et Paidavora [24]. Ils ont alors montré que la durée de vie de l'état métastable varie en fonction du niveau vibrationnel de 100 μs à 9,5 ms (pour $v = 0$).

Auteurs	Rapport $i(Ar^+) / i(Ar_2^+)$	Transition $II(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$	
		Durée de vie	Proportion relative
Stephan [6, 7]	$6 \cdot 10^{-4}$		1 %
Norwood [8]		- exp. > 47 μs - calcul avec courbes de Wadt [20-22] 90,9 μs	
Whitaker [9]			20 %
Stace [10]	augmentation avec la pression de stagnation		
Chiu [11]			35 %
Fedor [14, 18]	$2 \cdot 10^{-4}$	calcul avec courbes de Wüest et Merkt [23] $v = 0 \rightarrow 9,5$ ms $v = 1 \rightarrow 2,5$ ms v élevé $\rightarrow 100$ à 300 μs	0,5 %

Tableau III. 1. *Résumé des données de la littérature.*

L'éventail des données de la littérature rassemblées dans le tableau III. 1 montre que les résultats sur de tels systèmes restent encore confus et que leur étude approfondie est nécessaire.

B. Formation de Ar₂⁺

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la production de dimères Ar₂⁺ dans l'état fondamental par impact électronique sur des agrégats d'argon alors que la formation de dimère Ar₂⁺ métastables reste encore mal connue et est très discutée dans la littérature. Les mécanismes de formation de Ar₂⁺ sont l'ionisation associative, l'ionisation directe d'un dimère neutre ou bien encore l'ionisation d'un agrégat Ar_n⁺ suivi de l'évaporation de n - 2 atomes neutres.

1) L'ionisation associative

L'ionisation associative [7, 9] est un mécanisme possible de production de dimère Ar₂⁺ suivant les réactions suivantes :



L'ion Ar₂⁺ est alors soit dans l'état fondamental, soit dans l'état métastable. Ce mécanisme se produit si l'impact électronique a lieu à haute pression car il nécessite une double collision, ce qui implique que l'ionisation ait lieu en sortie de buse. L'ionisation associative forme 100 fois plus de dimères métastables que de dimères dans l'état fondamental [7] mais est très peu probable dans notre source d'agrégats compte tenu de l'éloignement de la zone d'ionisation placée à 25 mm de la buse.

2) L'ionisation directe de Ar₂

L'impact électronique est une méthode efficace pour ioniser les agrégats neutres issus de la buse. Buck *et al.* [25] ont montré en sélectionnant la taille de l'agrégat neutre par diffusion sur une cible que 40 % des dimères neutres étaient ionisés par impact électronique.

Plus tard, Lohbrandt *et al.* [26], en utilisant une méthode similaire, ont montré que ce rapport était de 60 %.

L'ionisation verticale de type Franck-Condon des dimères neutres peuple l'état électronique fondamental $I(1/2)_u$ de Ar_2^+ dans des niveaux vibrationnels élevés à cause de la grande différence des distances d'équilibre entre l'état électronique de Ar_2 et l'état fondamental de Ar_2^+ (figure III.2). L'ionisation peut également peupler tous les niveaux vibrationnels de l'état électronique métastable $II(1/2)_u$ de Ar_2^+ compte tenu de sa distance d'équilibre similaire à celle de Ar_2 . Les autres états électroniques de Ar_2^+ peuplés sont, comme cela a été dit dans la section III.A., soit dissociatifs et conduisent rapidement à la formation de Ar^+ , soit non dissociatifs et se relaxent radiativement vers l'état $I(1/2)_u$. Des calculs de Whitaker *et al.* [9] montrent que l'ionisation directe de Ar_2 produit significativement des dimères ioniques dans l'état métastable $II(1/2)_u$ avec un rapport de branchement de 20 % par rapport à l'état fondamental $I(1/2)_u$.

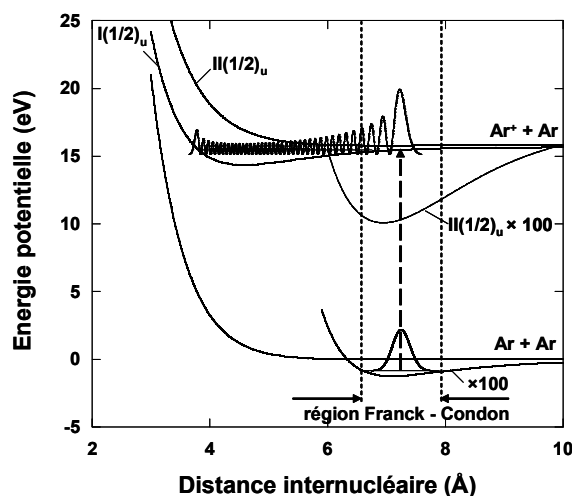


Figure III.2. Courbes d'énergie potentielle de Ar_2 et Ar_2^+ .
Cas de l'ionisation directe du dimère neutre.

3) L'évaporation issu d'un Ar_n^+

Un dernier mécanisme engendrant la production de dimères Ar_2^+ est le résultat de l'ionisation dissociative d'agrégats neutres de plus grande taille. Un modèle simple proposé par H. Haberland [27-29], basé sur la localisation de la charge dans l'agrégat, considère que les agrégats ionisés d'argon ont la structure d'un dimère fortement lié autour duquel gravitent des atomes neutres peu liés [30, 31] (figure III.3), tandis que les agrégats parents neutres ne présentent pas de structure avec un dimère central. La profondeur du puits de Ar_2^+ est de 1,38 eV et l'énergie de liaison des atomes d'argon périphériques dans Ar_n^+ est de l'ordre de 0,06 eV, sauf dans le cas de Ar_3^+ où l'atome neutre est lié par 0,2 eV au cœur ionique [30, 32].

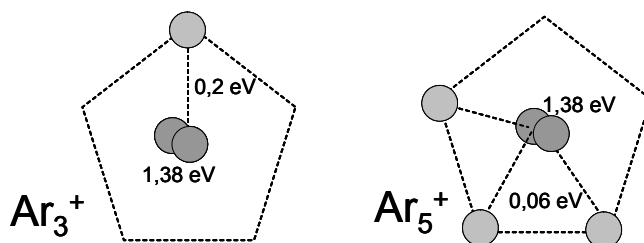


Figure III.3. Représentation schématique de la géométrie et des énergies de liaison des atomes dans deux agrégats d'argon.

Quand un des atomes d'argon de l'agrégat est ionisé par impact électronique, il est porté soit dans l'état $Ar^+ (^2P_{3/2})$, soit dans l'état $Ar^+ (^2P_{1/2})$ et ceci avec une probabilité statistique de 2/3 et 1/3 respectivement. Dans le premier cas, l'ion peut se lier à un des atomes neutres voisins suivant la combinaison $Ar^+ (^2P_{3/2}) + Ar (^1S)$ et former un dimère ionique dans l'état électronique $I(1/2)_u$ qui possède une grande énergie interne (de l'ordre de 1,1 eV). L'excès d'énergie interne emmagasinée par le dimère est alors libérée par un mécanisme de relaxation vibrationnelle suivi de l'évaporation séquentielle de (n-2) atomes et au maximum de 18 atomes neutres [33, 34]. Si l'ion est initialement dans l'état $Ar^+ (^2P_{1/2})$, il peut aussi se lier à un atome voisin et former un dimère dans l'état $II(1/2)_u$. Dans ce cas, le faible excès d'énergie dans l'état métastable ne permet pas l'évaporation.

Cependant, un autre mécanisme a été recherché afin d'expliquer la formation du métastable $Ar_2^+ II(1/2)_u$ à partir de l'ionisation d'agrégats de plus grande taille. Pour trouver

l'origine de la forte augmentation de la dissociation unimoléculaire de Ar_2^+ avec l'augmentation de la pression de stagnation de la source, Stace *et al.* [10] ont proposé un mécanisme mettant en jeu le dimère ionique dans l'état $II(1/2)_u$ formé lors de l'ionisation de plus gros agrégats. Cet état électronique $II(1/2)_u$ serait répulsif vis-à-vis des atomes neutres voisins. Le dimère ionique serait alors expulsé par le reste de l'agrégat. Nous discuterons plus loin de ce mécanisme pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

C. Les différentes voies de fragmentation et de dissociation

Lors du stockage des ions dans le piège électrostatique, ceux-ci peuvent subir des collisions avec les différents constituants du gaz résiduel du piège. Les mécanismes de destruction sont la fragmentation induite par collision (CID) et l'échange de charge dissociatif (DCT).

1) Les fragmentations CID et DCT

Les différents mécanismes de fragmentation du dimère d'argon induite par collision ont été étudiés par l'équipe sur le dispositif expérimental implanté au LCAM [15, 16, 35]. Lors d'une fragmentation induite par collision (CID) ou induite par échange de charge (DCT) d'un agrégat d'argon avec une cible atomique, on distingue deux types de mécanismes dissociatifs :

- la fragmentation induite par transfert d'impulsion ; la cible M transmet une quantité de mouvement à un des atomes du dimère (mécanisme impulsif) qui se fragmente en un fragment ionique et un fragment neutre ($\overline{Ar_2^+} + M \rightarrow \overline{Ar^+} + \overline{Ar} + M$).
- la fragmentation induite par excitation électronique ; dans ce cas, soit la cible excite le cortège électronique du projectile Ar_2^+ et porte la molécule dans un état électronique dissociatif, soit le dimère capture un électron de la cible (DCT) et

forme un dimère neutre non stable qui se fragmente pour donner deux atomes d'argon ($\overline{\text{Ar}_2^+} + M \rightarrow \overline{\text{Ar}} + \overline{\text{Ar}} + M^+$).

Le rapport de branchement entre les différentes voies de fragmentation sur une cible d'argon a été mesuré et a permis de déterminer les probabilités relatives des deux processus pour une énergie de collision de 4800 eV :

$$P_{\text{CID}} = \frac{N_{\text{CID}}}{N_{\text{CID}} + N_{\text{DCT}}} = 0,8$$

$$P_{\text{DCT}} = \frac{N_{\text{DCT}}}{N_{\text{CID}} + N_{\text{DCT}}} = 0,2$$
(III.3)

Nous avons comparé ces données aux valeurs théoriques obtenues par Muriel Sizun [19]. Les sections efficaces et la stabilité du dimère excité varient beaucoup avec son état électronique et son niveau vibrationnel. Pour calculer les constantes de vitesse de dissociation de Ar₂⁺ sur le gaz résiduel, il est nécessaire de connaître ces sections efficaces. Ces données sont résumées dans le tableau suivant :

	Ar ₂ ⁺ dans l'état fondamental				Ar ₂ ⁺ dans l'état métastable	
	chaud		froid			
Mécanisme	CID	DCT	CID	DCT	CID	DCT
Proportions	67 %	32 %	45 %	55 %	47 %	48 %
Sections efficaces (cm ²)	6 10 ⁻¹⁶	3 10 ⁻¹⁶	8 10 ⁻¹⁶	10 10 ⁻¹⁶	11 10 ⁻¹⁶	10 ua ²

Tableau III. 2. *Résumé des proportions et des sections efficaces calculées pour les différents mécanismes de dissociation considérés.*

Il est possible de calculer les constantes de vitesse τ pour la destruction des espèces moléculaires due aux collisions avec les différents constituants du gaz résiduel de la façon suivante :

$$\tau = \frac{1}{n v \sigma}$$
(III.4)

avec n la densité en atomes par cm³, v la vitesse des particules en cm s⁻¹ et σ la section efficace de collision en cm². Dans l'enceinte du piège règne une pression de l'ordre de 7 10⁻⁹ torr en régime de fonctionnement. Dans ce cas, la densité de gaz résiduel est de 3,36 10¹⁶ × P (torr). La vitesse des dimères ioniques est de 7,9 10⁶ cm s⁻¹ pour une énergie

incidente de 2500 eV. Par conséquent, les temps de vie collisionnel calculés sont les suivants si l'on considère une cible d'argon :

	Ar_2^+ dans l'état fondamental		Ar_2^+ dans l'état métastable
	chaud	froid	
Sections efficaces	8.10^{-16} cm^2	17.10^{-16} cm^2	20.10^{-16} cm^2
Temps de vie collisionnel	0,67 s	0,32 s	0,27 s

Tableau III. 3. *Résumé des temps de vie collisionnel (CID et DCT) calculés avec de l'argon.*

Les sections efficaces pour les autres cibles présentes dans le piège telles que l'azote, l'hélium, l'hydrogène et bien d'autres, sont du même ordre de grandeur.

2) Les désexcitations

Pour les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit, les mécanismes de fragmentation cités précédemment interviennent mais il faut y ajouter les dissociations dues aux désexcitations unimoléculaires des dimères ioniques. Les molécules ionisées ont plusieurs façons de se désexciter en général :

- soit par prédissociation vibrationnelle également appelée évaporation. Ce mécanisme est le plus probable et est très bien expliqué par des modèles statistiques (par exemple RRKM). Il est surtout important pour des gros systèmes, mais en revanche pour des systèmes à deux atomes ce mécanisme n'est pas permis.
- soit par émission de photons suite à une transition électronique. Dans ce cas, il faut vérifier la règle de sélection liée à la symétrie des états $u \leftrightarrow g$. A cela s'ajoute la règle de sélection $d\Omega = 0$ (avec Ω la projection du nombre quantique électronique), impliquant un plus court temps de vie (quelques 10^{-4} s) que dans le cas où $d\Omega = 1$. Dans le cas de Ar_2^+ métastable, la transition permise est la transition $II(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$, la transition $II(1/2)_u \rightarrow I(3/2)_g$ étant beaucoup moins probable.

- soit par effet tunnel à travers une barrière rotationnelle. Dans le cas d'agrégats Ar_2^+ formés dans le jet supersonique, l'excitation rotationnelle est faible. Ce phénomène est donc négligeable.
- soit par prédissociation électronique *via* un couplage radial, autrement dit une transition électronique vers un état dissociatif. Ce mécanisme a été observé dans le cas de Ne_2^+ par Fedor *et al.* [18] mais pas pour Ar_2^+ car le couplage radial entre $II(1/2)_u$ et $I(3/2)_u$ est faible dû à la topologie des courbes de potentiel et le temps calculé est très supérieur à 100 μs .

En résumé, compte tenu de l'échelle de temps mesurable avec le dispositif expérimental (de la microseconde à la milliseconde) et du système considéré, lorsque le dimère Ar_2^+ se trouve dans l'état fondamental $I(1/2)_u$, il ne peut se dissocier que par collision (CID et DCT). Si par contre il se trouve dans l'état $II(1/2)_u$ métastable, il pourra se dissocier selon les mécanismes de collisions (CID et DCT) mais aussi par émission de photons suite à une transition électronique vers l'état $I(1/2)_g$.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons nous intéresser à la mesure du temps de vie de l'état métastable due à la désexcitation électronique menant à la dissociation du dimère. D'après les données de la littérature, le temps de vie du métastable se situe dans la gamme de temps des microsecondes. Il sera alors possible de séparer la mesure du temps de vie de celle des autres mécanismes dissociatifs (CID et DCT) compte tenu des temps calculés précédemment.

D. Mesure expérimentale

L'objectif des expériences réalisées avec le dimère ionique Ar_2^+ est de mesurer la durée de vie de l'état métastable et d'en déterminer la proportion relative formée dans notre source d'agrégats. Pour réaliser ces mesures, nous avons employé le dispositif expérimental avec une configuration particulière.

1) Rappel de l'expérience

Les agrégats d'argon sont produits par l'expansion du gaz d'argon à travers une buse de diamètre de 20 μm . La pression de stagnation peut varier de 1 à 5 bars et la buse peut être refroidie de 295 K jusqu'à 140 K. Après passage à travers un écorceur, le jet d'agrégats est ionisé par impact d'électrons de 70 eV. Le faisceau continu est accéléré à 2500 V puis haché pour acquérir une structure temporelle nécessaire au piégeage. Le faisceau pénètre ensuite dans le piège à ions électrostatique où il est confiné pendant un temps de quelques millisecondes (1 à 8 ms, le plus souvent 2 ms). Lors des oscillations dans le piège, les dimères se dissocient produisant ainsi des fragments neutres qui ne sont plus piégés par les barrières de potentiel et qui par conséquent sortent du piège selon l'axe de piégeage pour enfin venir frapper le détecteur sensible en temps et en position placé sur leur trajectoire (figure III.4). Les positions et les temps d'arrivée sur le détecteur de tous les neutres sont ainsi enregistrés.

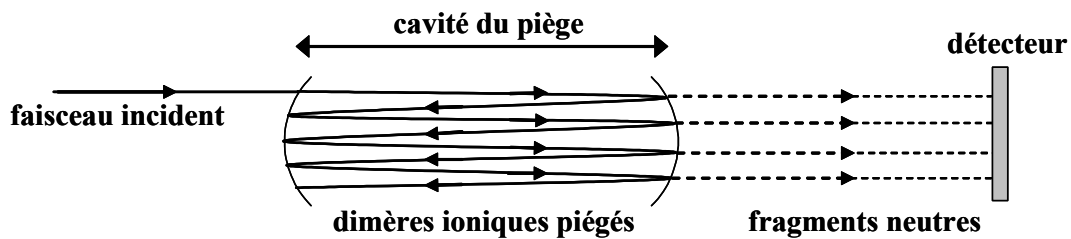


Figure III.4. Schéma des oscillations dans le piège et de la sortie des fragments neutres (par souci de clarté, la déviation verticale représente l'aspect temporel des oscillations et non pas une déviation spatiale).

Le temps d'accumulation total dépend de l'intensité du faisceau incident, de la fréquence d'injection dans le piège et du nombre de fragments enregistrés pour avoir une statistique raisonnable. Le nombre moyen de particules par paquet de 500 ns, c'est-à-dire par injection dans le piège, est d'environ 500 ions, produisant moins d'un fragment neutre par période d'oscillation. Les données sont donc moyennées jusqu'à environ 10^6 injections. Typiquement, pour une intensité d'ions Ar_2^+ de $2 \cdot 10^{-10}$ A en continu, un piégeage d'une durée de 2 ms correspondant à une fréquence d'injections de 400 Hz, le temps d'accumulation est de 1 h 30.

2) Données expérimentales

Lors de l'acquisition des données, les temps de vol et les positions d'arrivée de chaque particule sont enregistrés. L'image en position des événements permet de rendre compte de la qualité du piégeage. Sur la figure III.5 est donné un exemple d'image et de projections enregistrées dans le cas d'oscillations dans le piège de dimères ioniques pendant un temps de confinement de 2 ms. L'ensemble de l'image de diffusion révèle que tous les événements sont détectés. Cette observation est en accord avec la faible énergie cinétique de dissociation du dimère métastable ($< 0,1$ eV) [14] dans le cas de collisions $\text{Ar}_2^+ + \text{He}$ [35] et $\text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ [16] mesurées au LCAM.

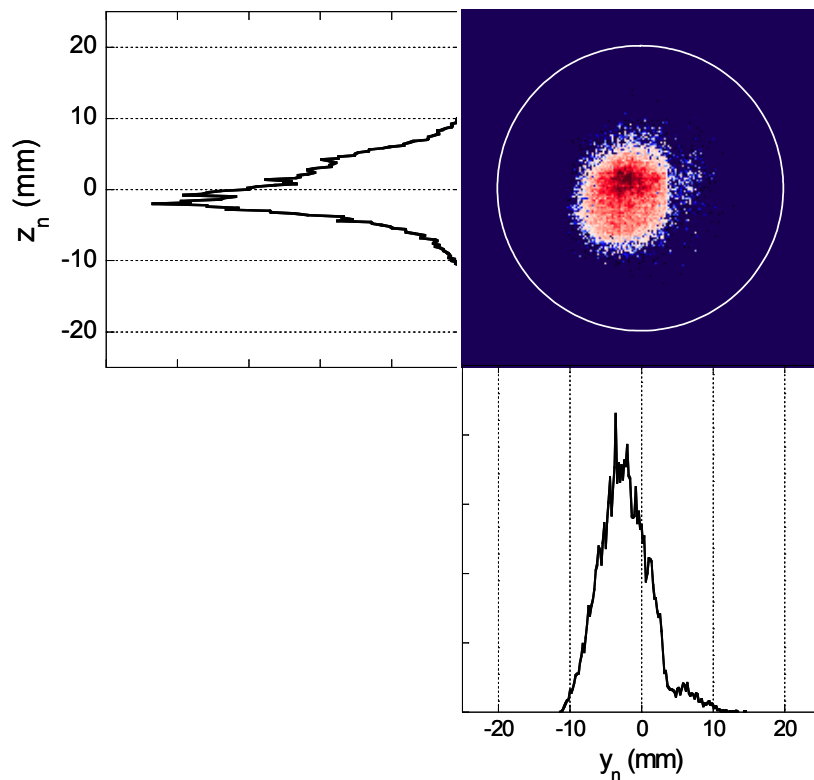


Figure III.5. Image des positions d'arrivée et projections selon les axes y et z des fragments neutres après oscillations dans le piège (le cercle représente la taille du détecteur).

Les projections de la tâche de diffusion obtenue, en y et en z , reflètent la distribution en vitesse transverse des ions (Chapitre II) dans le piège permettant ainsi de contrôler la direction du faisceau incident et la tension des électrodes. Cette image obtenue « en direct » nous permet d'optimiser la qualité du piégeage des ions.

Les taux de neutres détectés pour chaque oscillation dans le piège sont les données qui vont nous permettre de caractériser l'état métastable. Le spectre donné sur la figure III.6 représente le temps de vol des neutres détectés. Chaque pic est associé à une oscillation du paquet d'ions dans le piège. La différence de temps entre deux pics correspond à la période d'oscillation des ions, soit :

$$T \propto L \sqrt{\frac{M}{2qE_0}} \quad (III.5)$$

où M , q , et E_0 sont, respectivement, la masse, la charge et l'énergie des ions et L la double longueur du piège (Chapitre II). Expérimentalement, cette période vaut $11,5 \mu s$ pour des dimères Ar_2^+ à 2500 eV .

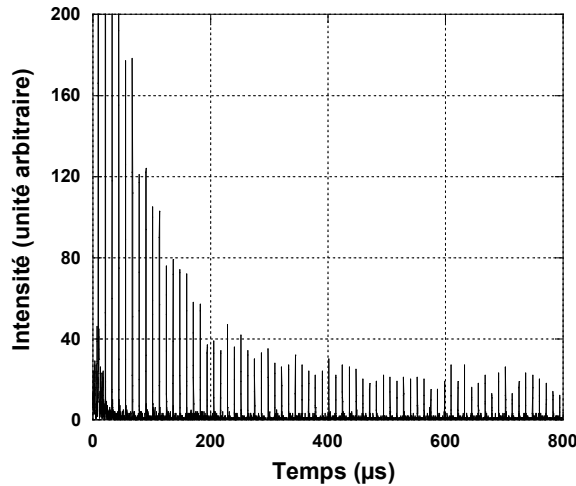


Figure III.6. *Enregistrement du temps de vol des fragments neutres.*

Les temps donnés sur la figure III.6 sont référencés par rapport au hachage du faisceau. Il faut donc rajouter au temps lu sur cette figure le temps nécessaire aux particules pour parcourir la distance entre la zone d'ionisation et la zone de hachage ainsi que le retard en temps entre le démarrage du hacheur et celui de l'acquisition qui est défini lors de la synchronisation temporelle de l'expérience et que nous avons présentée dans le Chapitre I. La valeur à ajouter est alors de $32,7 \mu s$. L'échelle en temps représentée ci-dessus ne montre que le début d'un enregistrement. Dans un but de clarté, cette échelle est grossie afin de mieux percevoir les différents pics correspondant à chaque aller – retour du paquet d'ions dans le piège. Lors des acquisitions le temps de piégeage est compris entre 1 et 8 ms.

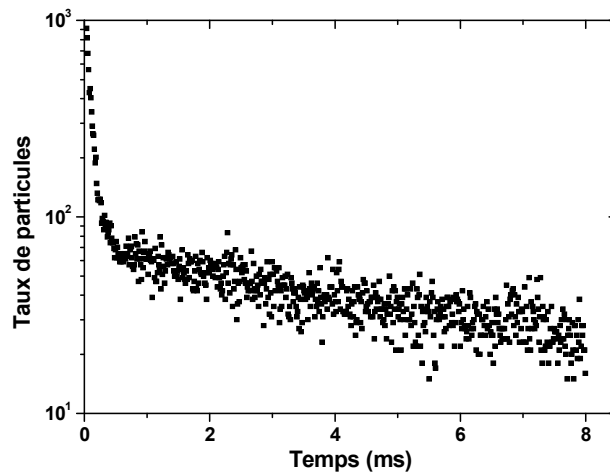


Figure III.7. *Taux de particules neutres issus du piège pour Ar_2^+ en fonction du temps de piégeage.*

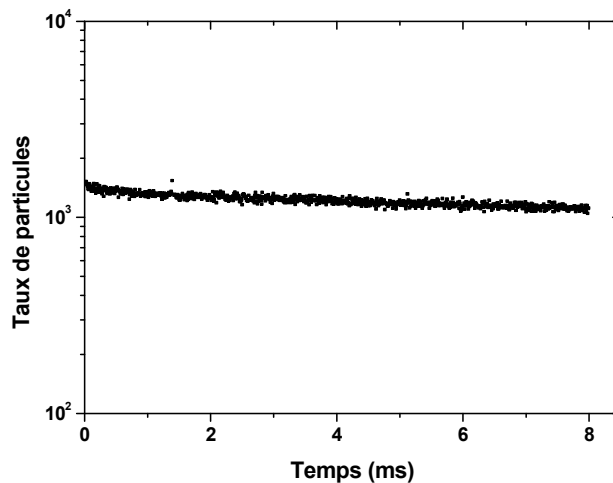


Figure III.8. *Taux de particules neutres issus du piège pour Ar^+ en fonction du temps de piégeage.*

Nous avons développé une procédure automatique pour mesurer l'intégrale de chaque pic afin d'obtenir la courbe (figure III.7) représentant le nombre de particules neutres en fonction du temps depuis l'ionisation des agrégats. Cette figure présente l'échelle en temps complète représentative du temps de confinement dans le piège. La courbe présente deux composantes : un déclin rapide et un déclin lent. A titre de comparaison nous avons représenté sur la figure III.8 la courbe de déclin de Ar^+ pour une même énergie qui ne présente qu'un seul déclin.

A partir de ces données, il est possible d'extraire les caractéristiques recherchées de l'état métastable du dimère Ar_2^+ .

3) Paramètres extraits : temps de vie et population relative

La durée de vie de l'état métastable est directement reliée à la variation du nombre de fragments neutres détectés en fonction du temps. Sur la figure III.7, le premier déclin rapide contient une composante due à la dissociation spontanée des dimères Ar_2^+ métastables et une due à la dissociation induite par collision avec le gaz résiduel. Le second déclin, plus lent, est exclusivement dû aux pertes par collision des Ar_2^+ .

a) Méthode

Pour analyser les résultats, il faut considérer les trois mécanismes de dissociation (figure III.9) suivants :

- la dissociation induite par collision avec le gaz résiduel des Ar_2^+ de l'état fondamental avec une constante de vitesse k_{gc} .
- la dissociation induite par collision des Ar_2^+ métastables (k_{mc}).
- la dissociation due à la désexcitation électronique des Ar_2^+ métastables (k_m).

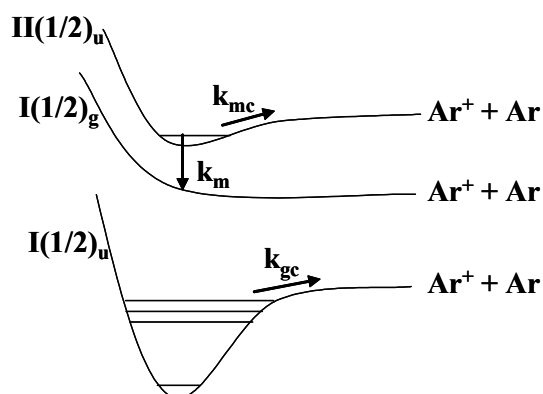


Figure III.9. Schéma des différents processus de dissociation de Ar_2^+ .

Dans ce cas, il est possible d'écrire les lois de déclin des populations dans l'état fondamental et dans l'état métastable de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\dot{N}_m &= -N_m^0 k_m - N_m^0 k_{mc} \\ \dot{N}_g &= -N_g^0 k_{gc}\end{aligned}\tag{III.6}$$

avec N_m^0 et N_g^0 les populations initiales dans l'état métastable et dans l'état fondamental respectivement et k_{gc} , k_{mc} et k_m les constantes de vitesse décrites précédemment et qui peuvent s'écrire $k_i = \frac{1}{\tau_i}$. On peut ensuite écrire la relation donnant le nombre d'ions dans

l'état métastable $N_m(t)$ et dans l'état fondamental $N_g(t)$ à un temps donné [36] :

$$\begin{aligned}N_m(t) &= N_m^0 e^{-\left(\frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_{mc}}\right)t} \\ N_g(t) &= N_g^0 e^{-\left(\frac{1}{\tau_{gc}}\right)t}\end{aligned}\tag{III.7}$$

Le nombre total d'ions $N(t)$ s'obtient alors comme :

$$N(t) = N_m(t) + N_g(t)\tag{III.8}$$

On en déduit la perte d'ions en fonction du temps $R(t)$ qui est le nombre de neutres détectés en fonction du temps :

$$R(t) = \frac{dN(t)}{dt} = N_0 \left[\alpha_m \left(\frac{\tau_{mc} + \tau_m}{\tau_m \tau_{mc}} \right) e^{-\left(\frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_{mc}}\right)t} + \frac{\alpha_g}{\tau_{gc}} e^{-\left(\frac{1}{\tau_{gc}}\right)t} \right]\tag{III.9}$$

avec $N_m^0 = \alpha_m N_0$ et $N_g^0 = \alpha_g N_0$. La complexité de cette expression rend difficile son utilisation pour analyser les résultats expérimentaux compte tenu du nombre de paramètres inconnus. Afin de simplifier la relation III.9, nous avons réalisé une approximation. Les temps de vie dus aux pertes par collision sont très similaires, que se soit pour des dimères dans l'état fondamental ou pour des dimères dans l'état métastable, comme nous l'avons vu d'après les calculs présentés dans le tableau III.3, autrement dit $\tau_{mc} \approx \tau_{gc} \approx \tau_c$. Par conséquent, la relation III.9 se simplifie et s'écrit de la façon suivante :

$$R(t) = N_0 \left[\frac{\alpha_m}{\tau_{fast}} e^{-\left(\frac{1}{\tau_{fast}}\right)t} + \frac{\alpha_g}{\tau_c} e^{-\left(\frac{1}{\tau_c}\right)t} \right]\tag{III.10}$$

en définissant la constante de temps τ_{fast} de la composante rapide du taux de neutres :

$$\frac{1}{\tau_{\text{fast}}} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_c}, \text{ autrement dit } \tau_m = \frac{\tau_c \tau_{\text{fast}}}{\tau_c - \tau_{\text{fast}}} \quad (\text{III.11})$$

L'information sur la population relative initiale de dimères métastables $\frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_g}$ est quant à elle extraite des facteurs pré-exponentiels.

b) Résultats

Pour extraire les temps de vie, on réalise une procédure d'ajustement à double exponentielle des données de la figure III.7. Sur la figure III.10 est représentée l'ajustement obtenu. L'accord entre les mesures et la double exponentielle est très satisfaisant. Les paramètres de l'ajustement sont les suivants :

$$\begin{aligned} A &= 2050 \pm 32 \\ \tau_{\text{fast}} &= 72,2 \pm 0,8 \mu\text{s} \\ B &= 70,3 \pm 1,0 \\ \tau_c &= 7256 \pm 203 \mu\text{s} \end{aligned} \quad \text{avec } y = Ae^{-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}} + Be^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (\text{III.12})$$

De cette façon, le temps de vie de l'état métastable pour cet enregistrement est $\tau_m = 72,9 \pm 0,8 \mu\text{s}$ d'après la relation III. 11. Si on considère que le temps de vie collisionnel τ_c est très grand devant le temps de vie du métastable τ_m , alors $\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_{\text{fast}}}$ et par conséquent l'incertitude est égale à celle donnée pour τ_{fast} par l'ajustement.

La population relative initiale est déterminée par :

$$P_m^0 = \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_g} = \frac{A\tau_{\text{fast}}}{B\tau_c + A\tau_{\text{fast}}} \quad (\text{III.13})$$

Dans l'exemple cité ici, la population relative initiale de métastables est de 23 %. L'incertitude sur la population se calcule grâce aux incertitudes données par l'ajustement d'après l'équation suivante :

$$\frac{dP}{P} = \frac{dA}{A} + \frac{d\tau_{\text{fast}}}{\tau_{\text{fast}}} + \frac{\tau_c dB + B d\tau_c + \tau_{\text{fast}} dA + A d\tau_{\text{fast}}}{B\tau_c + A\tau_{\text{fast}}} \quad (\text{III.14})$$

La population s'écrit alors $23 \pm 4 \%$.

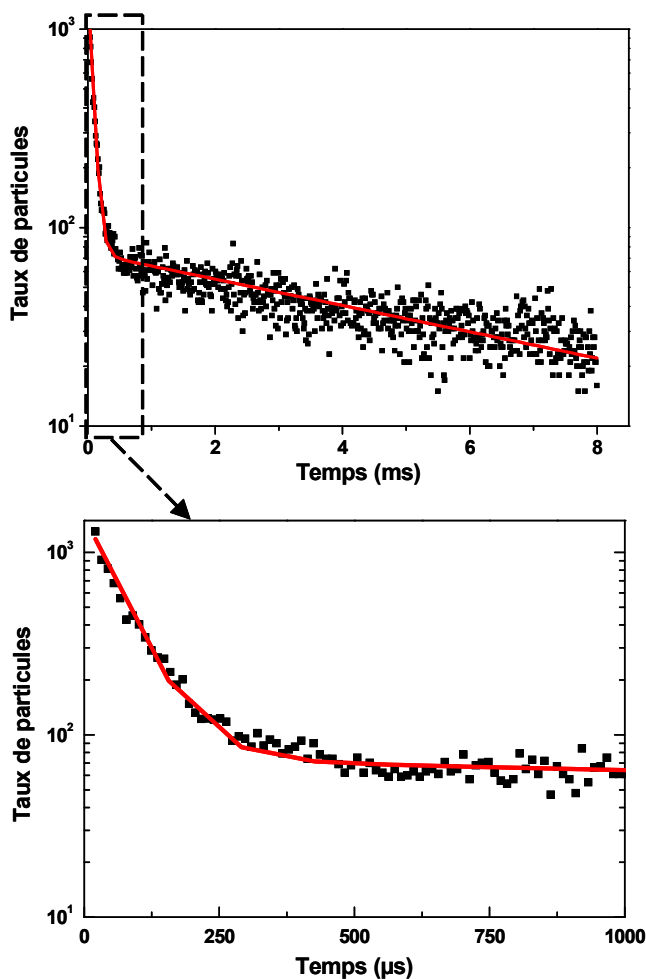


Figure III.10. *Taux de particules neutres en fonction du temps de piégeage.*

La courbe représente l'ajustement en double exponentielle.

En haut : résultats pour un piégeage de 8 ms.

En bas : grossissement entre 0 et 1 ms.

Les conditions de source étaient fixées pour cet exemple à une pression de stagnation de 3,8 bars et une température de buse de 155 K. Dans le paragraphe suivant, nous allons voir comment varient les caractéristiques de l'état métastable en fonction de ces paramètres de sources.

4) Variation du temps de vie et de la population relative en fonction des conditions de sources

Lorsque l'on varie la pression de stagnation, la température de la buse ou son diamètre, la taille moyenne des agrégats formés au niveau de la source change. D'après Buck et Krohne [37], la taille moyenne est estimée d'après la relation suivante :

$$\bar{n} = 38,4 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1,64} \quad \text{avec } \Gamma^* = \frac{P_0 d_{eq}^{0,85}}{T_0^{2,2875}} K_{ch} \quad (\text{III.15})$$

Γ^* est le paramètre des conditions de source introduit par Hagena et Obert [38] où $K_{ch} = 1646$ pour l'argon, P_0 est la pression de stagnation en millibar, d_{eq} est le diamètre de la buse en micromètre et T_0 est la température d'expansion en Kelvin.

La variation de la durée de vie de l'état métastable et celle de la population relative en fonction de la taille moyenne des agrégats formés à la source sont données sur la figure III.11. Pour cela, nous avons fait varier la pression de stagnation de 1,8 à 6 bars et la température de 298 à 140 K.

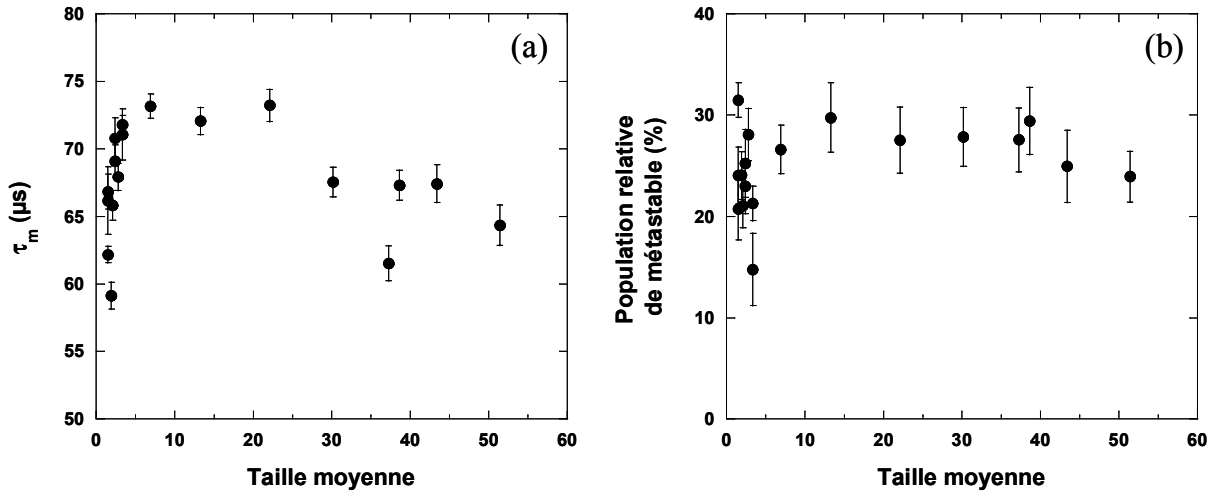


Figure III.11. (a) durée de vie et (b) population relative de l'état métastable du dimère Ar_2^+ en fonction de la taille moyenne des agrégats parents neutres.

Le temps de vie du métastable et sa proportion relative varient avec la taille des agrégats parents. Pour les petites tailles, la durée de vie augmente rapidement jusqu'à un maximum de 75 μs , puis, pour les tailles supérieures à 10 atomes, elle diminue. Dans le cas de la population relative, on remarque une variation rapide jusqu'à 30 %, puis, à partir de la taille 10, un second régime apparaît où la proportion reste relativement constante. Nous discuterons de ces observations dans la section suivante.

L'énergie interne (c'est-à-dire l'excitation rovibrationnelle) des dimères métastables produits par impact électronique dans notre expérience n'est pas déterminée. Cependant, des informations partielles sont obtenues en variant la température et la pression du jet d'argon. A température ambiante, seuls les dimères Ar_2 sont formés avec une température interne de 40 K [39], espèces à partir desquels les dimères ioniques métastables sont produits par ionisation électronique verticale. La diminution de la température mène à la formation de plus gros agrégats rendant possible le mécanisme d'évaporation comme nous l'avons mentionné dans la section III.B.3 ainsi qu'un autre mécanisme de formation de dimères métastables que nous développerons un peu plus loin.

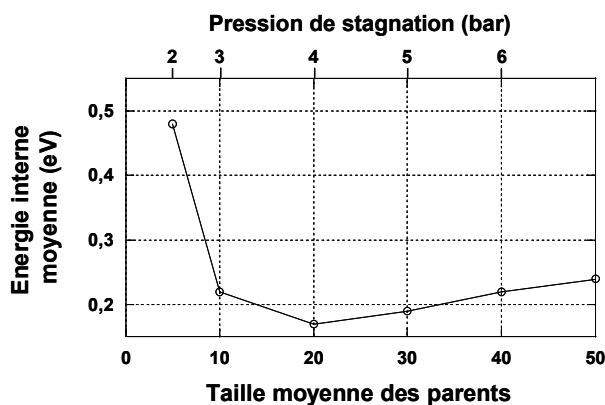


Figure III.12. *Distribution de l'énergie interne moyenne des dimères ioniques en fonction de la taille moyenne des agrégats parents, c'est-à-dire en fonction de la pression de stagnation de la source.*

Des expériences antérieures réalisées sur le spectromètre du LCAM [15, 16] complétées par une simulation de dynamique moléculaire effectuée par le groupe ont permis d'estimer l'énergie interne moyenne des agrégats Ar_2^+ dans l'état fondamental produits dans une source identique à différentes pressions de stagnation et à une température de buse de

163 K. Nous en avons déduit (figure III.12) la variation de cette énergie interne en fonction de la taille des agrégats c'est-à-dire de la pression de stagnation à laquelle ils sont produits (relation III.15).

E. Discussion

La durée de vie comprise dans l'intervalle $60 < \tau_m < 74 \mu\text{s}$ que nous avons mesurée est en accord avec les résultats de Norwood *et al.* [8] qui prévoyaient expérimentalement un temps de vie supérieur à $47 \mu\text{s}$ et théoriquement de l'ordre de $90,9 \mu\text{s}$.

Des calculs de temps de déclin utilisant les potentiels donnés par Wüest et Merkt [23] et les moments de transition dipolaire calculés par Gadéa et Paidavora [24] ont été effectués par Fedor *et al.* [14]. Ils ont prédit que le temps de vie du métastable ($(II(1/2)_u)$) τ_m devait diminuer significativement lorsque le niveau vibrationnel de Ar_2^+ augmente et ont évalué la durée de vie entre 100 et $300 \mu\text{s}$, excepté pour les deux plus bas niveaux vibrationnels pour lesquels la durée de vie est plus longue à savoir $9,5 \text{ ms}$ pour $v = 0$ et $2,5 \text{ ms}$ pour $v = 1$. La dépendance observée avec la taille moyenne indique que la durée de vie du métastable est en quelque sorte une mesure de sa température indiquant aussi la présence de dimères métastables plus froids quand la taille moyenne est autour de $10 - 20$ (figure III.11 (a)).

Le mécanisme d'ionisation électronique directe du dimère neutre ne peut expliquer une telle variation de température du métastable compte tenu des distances d'équilibre semblable pour le neutre et le métastable, et par conséquent du peuplement de tous les niveaux vibrationnels (section III.B.2)). La lente diminution de la durée de vie quand la taille moyenne augmente suggère que plus la taille des agrégats parents est grande, plus les ions métastables formés sont vibrationnellement excités.

Une faible dépendance de la population relative (figure III.11 (b)) est observée pour les tailles moyennes supérieures à 10 . Cette observation est en accord avec l'estimation de 35% de métastable présentée par Chiu *et al.* [11] pour une taille moyenne de 138 mais diffère significativement de la valeur de 1% déduite des mesures de Fedor *et al.* [14] si on utilise

notre durée de vie moyenne ($65 \mu\text{s}$) et une fenêtre d'observation de $\Delta t = 4$ à $15 \mu\text{s}$ après l'ionisation. La faible valeur du taux de dissociation unimoléculaire obtenue par Fedor *et al.* pourrait être expliquée par la faible ouverture angulaire de leur système de détection qui privilégierait donc la collection du faisceau incident de Ar_2^+ direct au détriment des produits dissociés Ar^+ .

L'explication des comportements observés dans la figure III.11 (b) a été cherchée dans un nouveau mécanisme de formation du dimère métastable. Plusieurs auteurs [10, 40, 41] proposent un mécanisme d'éjection du dimère ionique métastable à partir de plus gros agrégats ionisés. En particulier, Buck et Meyer [25] ont montré, en utilisant la loi d'échelle de Hagen (section I.B.1c)) pour la production d'agrégats, que la majorité des Ar_2^+ dans un jet supersonique sont produits par ionisation dissociative de plus gros agrégats. D'autre part, Stace *et al.* [10] ont observé que la fraction de métastable augmente avec la pression de stagnation comme dans nos résultats. Ils ont alors conclu que Ar_2^+ [42] est produit *via* une fragmentation de plus gros agrégats ioniques seulement pour des grandes pressions de stagnation et qu'à plus faible pression ils sont produits directement par ionisation du dimère neutre.

Nous avons réalisé une simulation de dynamique moléculaire pour estimer la proportion de Ar_2^+ formés par ionisation directe de dimères neutres dans l'état fondamental par rapport à la population des Ar_2^+ formés par ionisation de plus gros agrégats Ar_n^+ suivie de l'évaporation de $(n-2)$ atomes neutres. La figure III.13 montre la proportion relative des dimères ioniques issus de l'ionisation directe en fonction de la taille moyenne des agrégats neutres présents dans la source.

Le comportement de cette population d'ionisation directe est très différent de celui concernant la proportion de métastable que nous avons mesurée. Cette grande différence de comportement montre de façon évidente que le processus d'ionisation directe ne peut être le seul mécanisme de formation des dimères ioniques métastables contrairement aux estimations de Fedor *et al.* [14] qui prédisaient à partir de la loi d'échelle de Hagen que l'ionisation de dimères neutres était la source principale de Ar_2^+ métastables dans un jet supersonique. La proportion de 25 % observée pourrait être le reflet de la proportion statistique ($2/3$ et $1/3$) d'ionisation d'un atome d'argon dans l'état $^2\text{P}_{3/2}$ ou $^2\text{P}_{1/2}$. Il est donc important de considérer le second processus évoqué dans la littérature : le processus d'éjection de dimères ioniques

métastables par le reste des atomes neutres d'un agrégat plus gros [41]. Le mécanisme d'éjection du dimère métastable ne peut cependant s'expliquer que s'il n'existe pas d'état lié entre un dimère ionique dans l'état $II(1/2)_u$ et un atome. Des calculs effectués par M. Sizun au sein du laboratoire ont montré qu'il n'existait pas de trimères Ar_3^+ stable avec un atome Ar^+ ($^2P_{1/2}$), autrement dit que des dimères métastables $II(1/2)_u$, au sein d'un agrégat de grande taille, se révèlent être dans un état électronique répulsif vis-à-vis des atomes neutres voisins. Le processus d'éjection d'un dimère ionique métastable est donc possible.

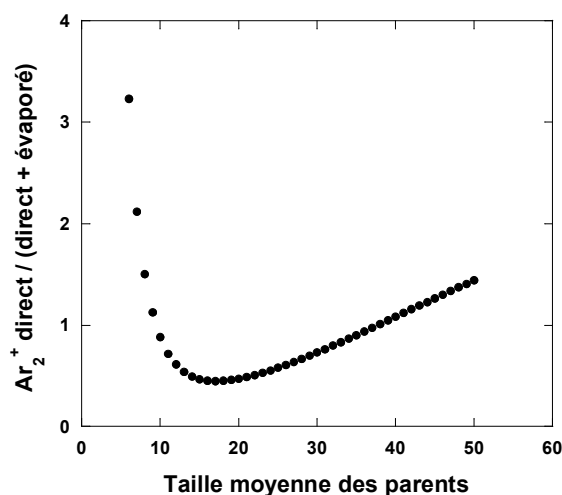


Figure III.13. Population relative de Ar_2^+ produits par ionisation directe de dimères neutres par rapport à ceux obtenus par ionisation de plus gros agrégats suivi d'évaporation en fonction de la taille moyenne des agrégats parents.

F. Conclusion

L'expérience réalisée dans cette étude a permis une mesure directe du temps de désexcitation radiatif de l'état métastable $II(1/2)_u$ de Ar_2^+ vers l'état $I(1/2)_g$ par comptage des fragments neutres issus de la dissociation du dimère au sein d'un piège à ions. Grâce à ce comptage, il a été également possible de déterminer la proportion relative de dimères métastables formés dans notre source d'agrégats constituée d'un jet supersonique. La durée de vie a été mesurée entre 60 et 74 μs et la proportion relative a été estimée à environ 25 %. La dépendance de la durée de vie et de la population relative de métastable avec la taille des

agrégats parents, c'est-à-dire la pression de stagnation et la température de la buse au niveau de la source, suggère que les dimères ioniques métastables sont formés de deux façons : l'ionisation directe de dimères neutres est dominante à basse pression, c'est-à-dire lorsqu'il y a des petits agrégats parents, tandis que l'éjection de dimères métastables joue un rôle important en présence de gros agrégats. Une analyse détaillée des différents mécanismes de formation requière les courbes de potentiel des agrégats d'argon ionisés qui ne sont à ce jour pas disponibles, ainsi que les rapports de branchement entre l'ionisation directe et l'éjection en fonction de la taille des agrégats.

Références du Chapitre III

1. Eden, J.G., *From N_2 (337 nm) to high-order harmonic generation : 40 years of coherent source development in the UV and VUV*. IEEE J. Sel. Top. Quant., 2000. **6**(6): p. 1051-1060.
2. Ewing, J.J., *Excimer laser technology development*. IEEE J. Sel. Top. Quant., 2000. **6**(6): p. 1061-1071.
3. Samson, J.A.R., *Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy*. Pied publication, Lincoln, 1980.
4. Galindez, J., F. Calvo, P. Paska, D. Hrivnak, R. Kalus, and F.X. Gadea, *DIM modelings for realistic simulations of ionic rare-gas clusters, test on structures and photoabsorption spectra of Ar_n^+ ($n = 3 - 8$)*. Comput. Phys. Commun., 2002. **145**(1): p. 126-140.
5. Calvo, F., J. Galindez, and F.X. Gadea, *Internal conversion in the photofragmentation of Ar_n^+ clusters ($n = 3 - 8$)*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003. **5**(2): p. 321-328.
6. Stephan, K., A. Stamatovic, and T.D. Mark, *Unimolecular and collision-induced dissociation of Ar_2^+ produced by electron ionization of Ar_2* . Phys. Rev. A, 1983. **28**(5): p. 3105-3108.
7. Stephan, K., and T.D. Mark, *Metastable dissociation of Ar_2^+ produced by associative ionization*. Phys. Rev. A, 1985. **32**(3): p. 1447-1450.
8. Norwood, K., J.H. Guo, and C.Y. Ng, *A photoion-photoelectron coincidence study of Ar_n ($n = 2 - 4$)*. J. Chem. Phys., 1989. **90**(6): p. 2995-3003.
9. Whitaker, B.J., C.A. Woodward, P.J. Knowles, and A.J. Stace, *On the origin of metastable decay in Ar_2^+* . J. Chem. Phys., 1990. **93**(1): p. 376-383.
10. Stace, A.J., C.A. Woodward, and B.J. Whitaker, *The expulsion of excited state Ar_2^+ from argon cluster ions*. Chem. Phys. Lett., 1991. **184**(1,2,3): p. 113-117.
11. Chiu, Y., S. Pullins, D.J. Levandier, and R.A. Dressler, *Collision-induced dissociation dynamics of Ar_2^+ at high levels of vibrational excitation*. J. Chem. Phys., 2000. **112**(24): p. 10880-10889.
12. Yoshii, H., T. Hayaishi, T. Onuma, T. Aoto, Y. Morioka, and K. Ito, *Decay processes of the $C_2^2\Pi_{1/2u}$ states of Ar_2^+ , Kr_2^+ , and Xe_2^+* . J. Chem. Phys., 2002. **117**(4): p. 1517-1521.
13. Gluch, K., S. Matt-Leubner, L. Michalak, O. Echt, A. Stamatovic, P. Scheier, and T.D. Märk, *High resolution measurement of kinetic energy release distributions of neon, argon, and krypton cluster ions using a three sector field mass spectrometer*. J. Chem. Phys., 2003. **120**(6): p. 2686-2692.
14. Fedor, J., K. Gluch, R. Parajuli, S. Matt-Leubner, O. Echt, P. Scheier, and T.D. Märk, *Mechanisms and dynamics of the metastable decay in Ar_2^+* . J. Chem. Phys., 2004. **121**(15): p. 7253-7258.
15. Ismail, I.M., *Développement d'un détecteur sans temps mort sensible en temps et en position : application à l'étude des collisions de petits agrégats d'argon Ar_n^+ sur une cible d'argon*. soutenue le 25 novembre 2005, Université Paris XI, Orsay.
16. Ismail, I.M., V. Lepere, M. Barat, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, and K. Wohrer, *Dissociative charge transfer and collision induced dissociation of Ar_2^+ and Ar_3^+ clusters in collisions with argon atoms at keV energies*. J. Chem. Phys., 2006. **124**: p. 164305.

17. Lepere, V., I.M. Ismail, M. Barat, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, K. Wohrer, C. Jouvet, and S. Martrenchard, *Lifetime and yield of metastable Ar_2^+ ions*. J. Chem. Phys., 2005. **123**: p. 174307.
18. Fedor, J., R. Parajuli, S. Matt-Leubner, O. Echt, F. Hagelberg, K. Gluch, A. Stamatovic, M. Probst, P. Scheier, and T.D. Mark, *Probing electronic states of Ne_2^+ and Ar_2^+ by measuring kinetic-energy-release distributions*. Phys. Rev. Lett., 2003. **91**(13): p. 133401.
19. Sizun, M., *LCAM*. Communication privée.
20. Wadt, W.R., *The electronic states of Ar, Kr, Xe. I. Potential curves with and without spin-orbit coupling*. J. Chem. Phys., 1978. **68**(2): p. 402.
21. Wadt, W.R., *The geometry and spectral properties of Ne_3^+ , Ar_3^+ , Kr_3^+ , and Xe_3^+* . Appl. Phys. Lett., 1981. **38**(12): p. 1030.
22. Wadt, W.R., *The electronic states of Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , and Xe^+ . II. Absorption cross sections for the $1(1/2)_u$, $1(3/2)_g$, $1(1/2)_g$, $2(1/2)_g$ transitions*. J. Chem. Phys., 1980. **73**(8): p. 3915.
23. Wuest, A., and F. Merkt, *Potential energy curves of diatomic molecular ions from high-resolution photoelectron spectroscopy. I. The first six electronic states of Ar_2^+* . J. Chem. Phys., 2004. **120**(2): p. 638-646.
24. Gadea, F.X., and I. Páidarova, *Ab initio calculations for Ar_2^+ , He_2^+ and He_3^+ , of interest for the modelling of ionic rare-gas clusters*. Chem. Phys., 1996. **209**(2-3): p. 281-290.
25. Buck, U., and H. Meyer, *Electron-bombardment fragmentation of Ar Van Der Waals clusters by scattering analysis*. J. Chem. Phys., 1986. **84**(9): p. 4854-4861.
26. Lohbrandt, P., R. Galonska, H.-J. Kim, M. Schmidt, C. Lauenstein, and U. Buck, *Electron impact fragmentation of size selected Ar_n ($n = 4$ to 9) clusters*. Springer ed. Atomic and molecular beams : the state of the art 2000, ed. R. Campargue. 2000.
27. Haberland, H., *Clusters of atoms and molecules*, ed. Springer-Verlag. Vol. Chemical Physics 52. 1994.
28. Haberland, H., A. Hofmann, and B. Vonissendorff, *Spin-orbit effects in the photodissociation of ionized rare-gas trimers - Comparison of He_3^+ , Ar_3^+ , and Xe_3^+* . J. Chem. Phys., 1995. **103**(9): p. 3450-3462.
29. Klots, C.E., *Evaporation from small particles*. J. Phys. Chem., 1988. **92**(21): p. 5864-5868.
30. Hrivnak, D., and R. Kalus, *Intra-cluster transitions in small Ar_n^+ cations*. Chem. Phys., 2001. **264**(3): p. 319-331.
31. Haberland, H., *A model for the processes happening in a rare-gas cluster after ionization*. Surf. Sci., 1985. **156**: p. 305-312.
32. Ikegami, T., T. Kondow, and S. Iwata, *The geometric and electronic-structures of Ar_n^+ ($n = 3 - 27$)*. J. Chem. Phys., 1993. **98**(4): p. 3038-3048.
33. Foltin, M., G. Walder, S. Mohr, P. Scheier, A.W. Castleman, and T.D. Mark, *Metastable decay of Ar_n^+ involving single monomer evaporation and the loss of peculiar numbers of monomers*. Z. Phys. D Atom. Mol. Cl., 1991. **20**(1-4): p. 157-159.
34. Karnbach, R., M. Joppien, J. Stapelfeldt, J. Woermer, and T. Moeller, *CLULU : an experimental setup for luminescence measurements on Van der Waals clusters with synchrotron radiation*. Rev. Sci. Instrum., 1993. **64**(10): p. 2838-49.
35. Barat, M., J.C. Brenot, J.A. Fayeton, and Y.J. Picard, *Collision induced fragmentation of small ionic argon clusters*. J. Chem. Phys., 2002. **117**(4): p. 1497-1506.
36. Andersen, L.H., *Physics with electrostatic rings and traps*. J. Phys. B - At. Mol. Opt., 2004. **37**: p. R57-R88.

37. Buck, U., and R. Krohne, *Cluster size determination from diffractive He atom scattering*. J. Chem. Phys., 1996. **105**(13): p. 5408-5415.
38. Hagena, O.F., and W. Obert, *Cluster formation in expanding supersonic jets : effect of pressure, temperature, nozzle size, and test gas*. J. Chem. Phys., 1972. **56**(5): p. 1793-1802.
39. Godfried, H.P., and I.F. Silvera, *Raman studies of argon dimers in a supersonic expansion. I. Spectroscopy*. Phys. Rev. A, 1982. **27**(6): p. 3008.
40. Verkhovtseva, E.T., E.A. Bondarenko, and Y.S. Doronin, *Cluster size effects in vuv radiation spectra of Argon and Krypton supersonic jets*. Chem. Phys. Lett., 1987. **140**(2): p. 181-188.
41. Malakhovskii, A.V., *Ejection of cluster ions as a result of electron impact ionization of argon clusters*. Chem. Phys., 2001. **270**(3): p. 471-481.
42. Dehmer, P.M., and J.L. Dehmer, *Photoelectron spectra of Ar_2 and Kr_2 and dissociation energies of the rare gas dimer ions*. J. Chem. Phys., 1978. **69**(1): p. 125-133.

*Chapitre IV. Photofragmentation des
agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+*

Chapitre IV. Photofragmentation des agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+

A. Introduction	137
B. Expérience	138
1) Rappel de l'expérience	138
2) Analyse des données expérimentales	139
a. Procédure de traitement des données.....	139
b. Cinématique inverse et grandeurs pertinentes.....	143
c. Coïncidences : vraies ou fausses	145
d. Représentation : diagrammes mono ou bidimensionnel.....	148
e. Représentation : corrélation ZZ.....	149
f. Représentation : diagramme de Dalitz.....	150
g. Règles de sélection en photoexcitation	152
h. Limitation angulaire du système de détection.....	154
i. Principe de la simulation	155
C. Photofragmentation de Ar_2^+	156
1) Courbes d'énergie potentielle.....	157
a. Sans couplage spin-orbite.....	157
b. Avec couplage spin-orbite	158
2) Résultats : analyse en temps et en position	159
a. Excitation parallèle ou perpendiculaire.....	159
b. Polarisation verticale	161
c. Polarisation horizontale.....	163
3) Résultats : analyse en énergie et en angle	167
4) Interprétation	171
a. Comparaison avec la simulation.....	171
b. Interprétation grâce aux données spectroscopiques	174
5) Conclusion.....	175
D. Photofragmentation de Ar_3^+	176
1) Géométrie du trimère.....	177
a. Isomères stable et métastable.....	177
b. Géométries de Ar_3^+ présentes dans notre expérience	180

2) Résultats : analyse en temps et en position	181
a. Polarisation verticale	181
b. Polarisation horizontale.....	183
3) Résultats : analyse en énergie et en angle	186
4) Les fragmentations par collision.....	191
5) Comparaison avec la simulation	193
6) Interprétation	195
a. Discussion générale	195
b. Conclusion de l'interprétation	200
D. Conclusion	201
Références du Chapitre IV	202

A. Introduction

La photofragmentation de Ar_2^+ et Ar_3^+ a été largement étudiée soit par simple analyse en énergie du fragment ionique [1-7], soit par la détermination du temps de vol d'un seul fragment neutre [7, 8] ou du seul fragment ionique [8, 9]. Dans ces expériences, aucune détermination du vecteur vitesse des fragments n'a été effectuée ni même la détection des fragments en coïncidence.

Assurément, dans le cas du système diatomique Ar_2^+ , la détermination en coïncidence des vecteurs vitesse des deux fragments n'est pas strictement nécessaire pour un faisceau bien résolu pour remonter à la dynamique de fragmentation. La conservation de l'énergie nous assure que la connaissance du vecteur vitesse d'un seul fragment permet de connaître celui de l'autre fragment. Cependant, compte tenu des caractéristiques de notre source d'agrégats, la mesure de l'ensemble des vecteurs vitesse permet d'obtenir des résultats avec une bonne résolution pour l'étude de la dynamique de fragmentation. Cette mesure complète est également nécessaire pour tester et calibrer les différents éléments de notre nouveau montage expérimental tels que la zone d'interaction entre le faisceau d'ions incident et le faisceau laser, le système de dispersion des ions (analyseur électrostatique) et le système de détection en multi-coïncidence des fragments. Au contraire pour le système Ar_3^+ , la dissociation du système en trois fragments nécessite absolument la détermination des vecteurs vitesse de tous les fragments en coïncidence pour remonter à la dynamique de photoexcitation.

Dans ce chapitre, on donnera tout d'abord une description précise du système d'acquisition en coïncidence et de la méthode d'analyse des données. On présentera ensuite les résultats de photofragmentation obtenus suite à l'excitation laser de longueur d'onde 527 nm (2,35 eV) pour Ar_2^+ et Ar_3^+ pour terminer par l'analyse des données et leur discussion.

B. Expérience

Un bref rappel de l'expérience réalisée, c'est-à-dire de la configuration utilisée pour les expériences de photofragmentation, est donné dans ce paragraphe. Des précisions sur la méthode d'accumulation et d'analyse des données seront également présentées, notamment les calculs de corrélation vectorielle.

1) Rappel de l'expérience

Les agrégats d'argon sont formés à la sortie d'un jet supersonique et ionisés par impact électronique (buse de diamètre 20 μm , température $T=140\text{ K}$, pression de stagnation $P_0=3\text{ bars}$), extraits et accélérés par une haute tension de 2500 V. Le faisceau d'agrégats ionisés est ensuite haché en mode « front » (sur le front montant du vireur) pour obtenir des paquets d'ions de largeur temporelle 30 ns nécessaire pour diminuer le volume d'interaction et augmenter la précision sur le temps de vol des particules. Les ions traversent ensuite le piège et atteignent la zone d'interaction après avoir été post-accélérés à une énergie de 6000 eV. Ils croisent alors perpendiculairement le faisceau laser nanoseconde de longueur d'onde 527 nm. La photoexcitation induit la fragmentation du système produisant un fragment ionique et un ou plusieurs fragments neutres (figure IV.1). L'analyseur électrostatique placé en aval permet de séparer les deux types de fragments. Les particules ioniques sont défléchies par l'analyseur plan pour atteindre le détecteur d'ions sensible en temps et en position. Les particules neutres traversent l'analyseur et atteignent un second détecteur sensible en temps et en position situé sur l'axe du faisceau incident. L'ensemble d'acquisition enregistre les temps d'arrivée et les positions de l'ensemble des particules détectées en coïncidence, données nécessaires pour la détermination des vecteurs vitesse de chaque fragment.

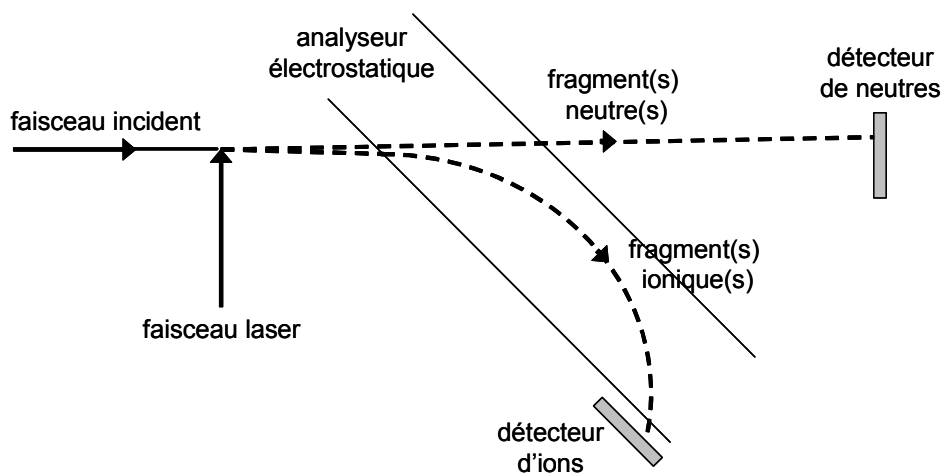


Figure IV.1. Schéma de la photoexcitation par laser et des trajectoires des différents fragments issus de la dissociation du système initial.

2) Analyse des données expérimentales

La procédure permettant d'avoir accès aux vecteurs vitesse des fragments à partir des informations spatiales et temporelles est décrite dans cette section dans le cas d'une dissociation en deux produits : un fragment neutre et un fragment ionique. Dans la suite de ce manuscrit, on aura à considérer des dissociations conduisant à deux fragments neutres. Il suffit alors d'ajouter la contribution du second fragment neutre dans les relations présentées dans cette section. Les éléments nécessaires à l'interprétation des résultats, en particulier la détermination des grandeurs pertinentes et des corrélations entre ces grandeurs dans des représentations à trois dimensions utiles pour mettre en lumière la dynamique de fragmentation, sont présentés par la suite.

a. Procédure de traitement des données

La procédure de traitement des données permet d'obtenir le vecteur vitesse de chaque fragment à partir des données brutes obtenues en coïncidence (temps T et positions X, Y, Z).

Pour le fragment neutre, le vecteur vitesse \vec{V}_n est déterminé à partir de ses coordonnées X_n , Y_n , Z_n et de son temps de vol T_n .

Y_n et Z_n correspondent à la localisation de l'impact du fragment sur le détecteur des neutres (figure I.2) et X_n est la distance entre la zone d'interaction et le détecteur ($X_n = 1025 \pm 5$ mm). Les positions sont repérées par rapport au centre du cône de diffusion des fragments neutres (Y_{n0} , Z_{n0}). La détermination du temps de vol absolu T_n entre la zone d'interaction et le détecteur est plus délicate : il est obtenu à partir de l'impulsion laser donnée par la photodiode et du temps enregistré par le convertisseur CTNM3.

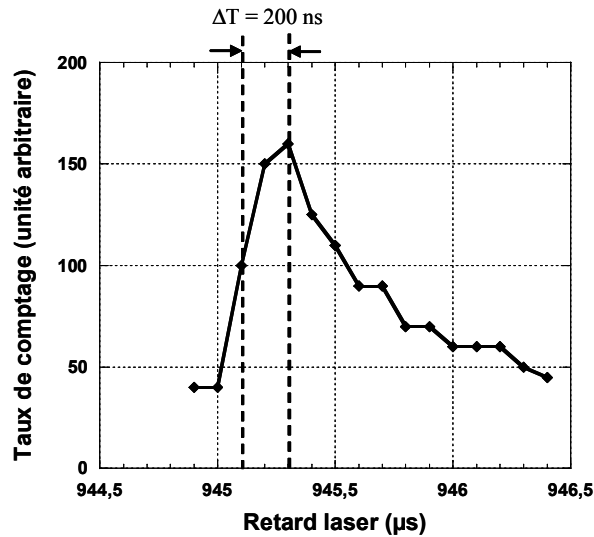


Figure IV.2. Spectre de la largeur de l'impulsion laser par mesure du taux de comptage des particules neutres détectées dans le cas de la photofragmentation de Ar_2^+ .

Il faut prendre en compte le décalage du maximum de l'impulsion laser par rapport au signal issu de la photodiode utilisée pour la synchronisation. La figure IV.2 donne le retard laser (paragraphe I.H.2) en fonction du taux de comptage des particules neutres reçues par le détecteur lors de la photofragmentation de Ar_2^+ et ce pour une intensité laser de 16 A. Cette courbe reflète le recouvrement temporel du paquet d'ions et du faisceau laser. Le recouvrement est maximum pour un retard T_{laser} de 945,3 µs. Ce retard se rapporte au signal logique fourni par la photodiode rapide (temps de réponse = 10 ns) lorsque l'intensité de l'impulsion laser dépasse un certain seuil. Dans notre cas, le décalage temporel entre le

passage du laser et la photodiode, notée $T_{\text{shift-Laser}}$, est de 200 ns et sera pris en compte lors de la détermination des temps d'arrivée des fragments.

Le temps enregistré t_n durant l'acquisition est repéré par rapport au démarrage du convertisseur CTNM3 (figure IV.3). La fenêtre d'acquisition du CTNM3 est synchronisée sur le hachage du faisceau lui-même synchronisé sur le signal de la photodiode. On obtient alors aisément le temps entre l'interaction et l'arrivée des particules sur le détecteur par :

$$T_n = (T_{\text{laser}} - 1000 + T_{\text{start-CTNM3}} - T_{\text{shift-Laser}}) + t_n \quad \text{en } \mu\text{s} \quad (\text{IV.1})$$

avec $T_{\text{start-CTNM3}} = 59 \mu\text{s}$ et $65 \mu\text{s}$ dans le cas de Ar_2^+ et Ar_3^+ respectivement, et $T_{\text{laser}} = 945,30 \mu\text{s}$ et $939,91 \mu\text{s}$ dans le cas de Ar_2^+ et Ar_3^+ respectivement.

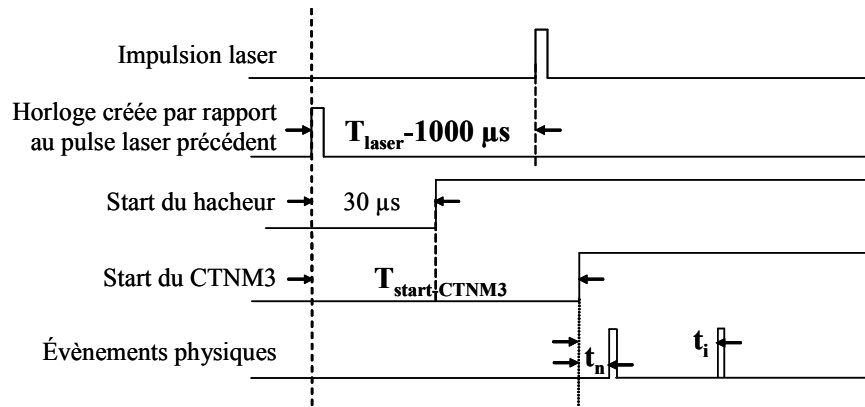


Figure IV.3. Chronogramme de détermination du temps de vol absolu des particules.

Les composantes du vecteur vitesse \vec{V}_n du neutre sont données par les relations suivantes :

$$\begin{cases} V_n(x) = \frac{X_n}{T_n} \\ V_n(y) = \frac{Y_n}{T_n} \\ V_n(z) = \frac{Z_n}{T_n} \end{cases} \quad (\text{IV.2})$$

Pour le fragment ionique, le vecteur vitesse \vec{V}_i est déterminé à partir des coordonnées Y_i et Z_i sur le détecteur, du temps de vol T_i et de la position du détecteur par rapport à la zone de collision (paragraphe I.E).

La différence de temps ($t_i - t_n$) mesurée par le CTNM3 est connue avec une précision de 250 ps. La détermination du temps de vol absolu T_i entre la zone de collision et le détecteur des ions est directement reliée à la mesure absolue de T_n suivant la relation :

$$T_i = T_n + (t_i - t_n) \quad (IV.3)$$

Les composantes du vecteur vitesse \vec{V}_i sont obtenues par les relations suivantes :

$$\begin{cases} V_i(x) = V_{\perp} \cos \chi - V_{//} \sin \chi \\ V_i(y) = V_{\perp} \sin \chi + V_{//} \cos \chi \\ V_i(z) = \frac{Z_i}{T_i} \end{cases} \quad (IV.4)$$

où $\chi = 135^\circ$ et \vec{V}_{\perp} et $\vec{V}_{//}$ sont les vecteurs vitesse calculés dans le repère de l'analyseur :

$$V_{\perp} = \frac{y_i + x_{ana} |\cos \chi| + x_{galion}}{t_i} \quad (IV.5)$$

$$V_{//} = \frac{t_i \frac{qV_{ana}}{h_{ana} m} + \sqrt{\left(t_i \frac{qV_{ana}}{h_{ana} m}\right)^2 - 8 \frac{qV_{ana}}{h_{ana} m} (x_{ana} \sin \chi + d_{gg})}}{4} \quad (IV.6)$$

comme nous l'avons présenté dans le paragraphe I.E. Une correction est néanmoins apportée à la valeur de Z_i compte tenu d'un défaut de perpendicularité entre l'axe du faisceau et le plan vertical de l'analyseur. En effet, une légère pente de l'ordre de $4,5^\circ$ est observée expérimentalement sur l'image des ions sur le détecteur. Plusieurs calculs de trajectoires introduisant un champ électrique oblique dans l'analyseur ont montré que cette pente était due à un défaut de positionnement de l'analyseur d'un angle de 3° entre l'axe du faisceau et le plan vertical de l'analyseur. Il faut alors corriger la position verticale des ions pour redresser l'image et retrouver les vraies positions. Un exemple d'image redressée est donné dans la figure IV.4.

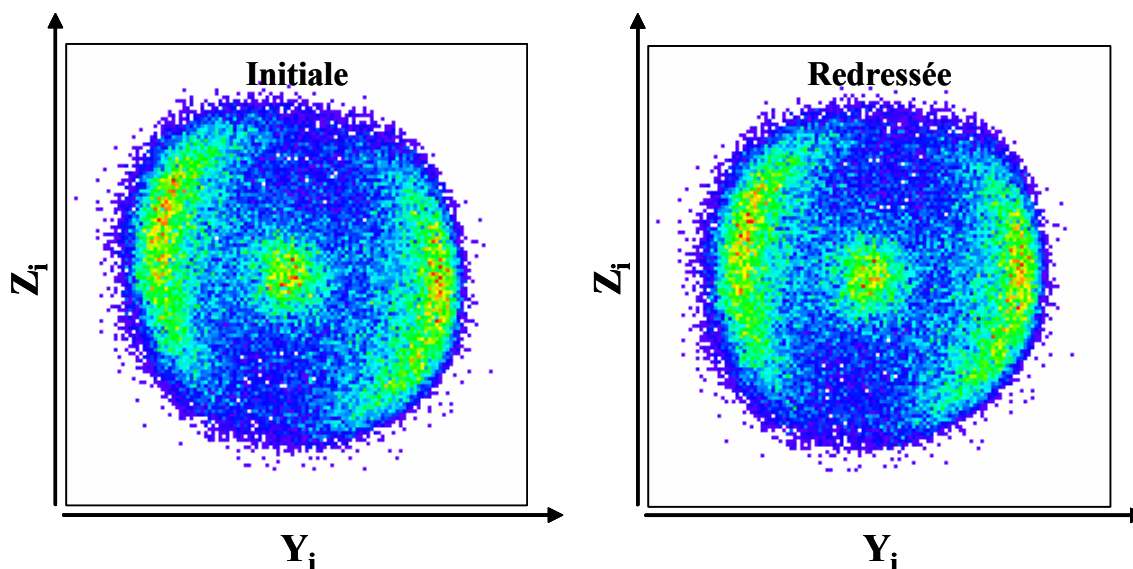


Figure IV.4. Image sur le détecteur des ions.
A gauche : image initiale. A droite : image redressée.

Une fois le vecteur \vec{V}_i obtenu, d'autres corrections sur les paramètres de l'analyseur (paragraphe I.E) sont apportées afin que les composantes V_y et V_z de \vec{V}_i respecte la symétrie de révolution du faisceau d'ions diffusés.

b. Cinématique inverse et grandeurs pertinentes

A partir des vecteurs vitesse \vec{V}_i et \vec{V}_n mesurés dans le référentiel du laboratoire, nous obtenons les vecteurs vitesse des fragments dans le référentiel du centre de masse total (CM). Ces données vectorielles nous permettent d'accéder aux paramètres pertinents de la cinématique de fragmentation. Les paramètres que nous utiliserons pour l'interprétation des résultats sont donnés sur la figure IV.5 où la vitesse V_{rel} est la vitesse relative des fragments, et l'angle α l'angle entre l'axe de dissociation et l'axe de polarisation.

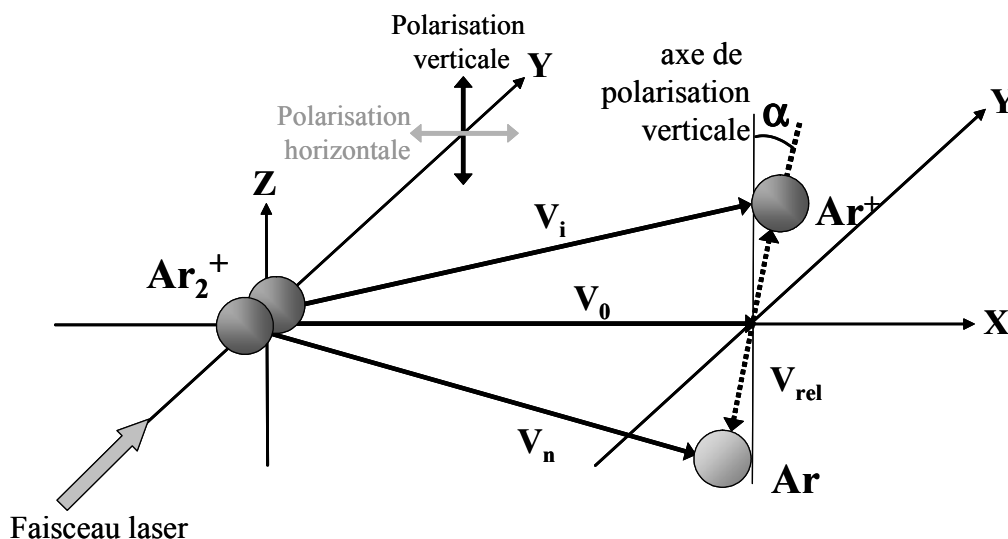


Figure IV.5. Diagramme schématisé de la dissociation du système Ar_2^+ .

Définition de l'angle α par rapport à l'axe de polarisation, par exemple verticale ici.

L'imprécision sur la détermination des temps de vol absolus entraîne une incertitude sur le calcul des vitesses des particules. Ceci, ajouté à l'imprécision due à la dispersion de l'énergie incidente ($dE \cong 10$ eV), détermine l'incertitude sur le bilan énergétique totale de la fragmentation. Cependant, une calibration des temps absolus est effectuée grâce aux informations redondantes obtenues dans le cas de la détection de tous les fragments de la photofragmentation de Ar_2^+ . Les paramètres tels que l'énergie cinétique relative et l'angle de diffusion des fragments ou encore l'orientation de l'axe de dissociation sont, en revanche, peu sensibles à la valeur du temps de vol absolu. En effet, la bonne détermination de ces grandeurs découle principalement des précisions sur la localisation spatiale de la détection, sur la différence de temps de vol des produits ($t_i - t_n$) et sur le volume d'interaction. Les ordres de grandeur de ces précisions (0,1 mm, 0,5 ns et 1 à 2 mm selon les axes x, y ou z (figure I.20)) permettent de séparer et de caractériser nettement les mécanismes de dissociation.

c. Coïncidences : vraies ou fausses

Un évènement physique est validé si la coïncidence en temps est vérifiée. Autrement dit, il faut que la différence de temps de vol des différents fragments soit comprise dans un intervalle de temps qui tient compte de la différence de distance à parcourir pour les deux types de fragments :

$$0 < t_i - t_n < 1,5 \mu s \quad (IV.7)$$

D'autre part, il faut que dans cet intervalle il n'y ait au maximum qu'une seule photofragmentation. Pour vérifier cette dernière condition, il faut avoir un faible taux de comptage de l'ordre de 200 coups/seconde sur les détecteurs. Nous allons en voir plus précisément les raisons.

Plus il y a d'évènements (haute densité d'ions), c'est-à-dire de fragmentations, plus il y a une forte probabilité d'obtenir des fausses coïncidences. Ces fausses coïncidences existent lorsque sont associés différents fragments qui ne proviennent pas de la même dissociation, autrement dit du même agrégat incident.

Soit une fragmentation à deux corps (un ion et un neutre), les nombres d'ions w_I et de neutres w_N détectés en fonction du nombre moyen \bar{n} de paires ion-neutre produits par impulsion laser [10] sont :

$$\begin{aligned} w_I &= \xi_I \bar{n} \\ w_N &= \xi_N \bar{n} \end{aligned} \quad (IV.8)$$

avec ξ_I et $\xi_N < 1$ les facteurs d'efficacité de détection des ions et des neutres, respectivement. Dans des conditions d'expériences stables, c'est-à-dire à une densité de faisceau constante et une intensité par impulsion laser stable, le nombre n de paires ion-neutre produit par impulsion laser peut être décrit par une distribution de Poisson pour une probabilité p_n d'observer n paires après une impulsion laser :

$$p(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (IV.9)$$

Si n neutres (ou ions) sont créés par une impulsion laser, la probabilité d'en détecter un est donnée par la distribution binomiale suivante :

$$P_N(n,1) = \frac{n!}{1!(n-1)!} \xi_N (1 - \xi_N)^{n-1} \quad (IV.10)$$

La probabilité w_{11} de détecter un ion et un neutre simultanément est alors donnée en sommant le produit $p(n) * P_I(n,1) * P_N(n,1)$ pour tout n :

$$w_{11} = \sum_n p(n) * P_I(n,1) * P_N(n,1) \quad (IV.11)$$

$$w_{11} = \xi_I \xi_N \bar{n} [1 + \bar{n}(1 - \xi_I)(1 - \xi_N)] * e^{[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \xi_I)(1 - \xi_N)]}$$

Ceci est le nombre total de coïncidences détectées par impulsion laser, nombre qui contient les vraies coïncidences provenant de vraies paires ion-neutre d'un même évènement et les fausses coïncidences où un ion et un neutre proviennent de fragmentations différentes. Outre les n paires créées dans une impulsion laser, la probabilité de détecter un ion et un neutre qui proviennent d'une même paire est la probabilité de détecter un ion et un neutre divisée par n . La probabilité de vraies coïncidences par impulsion s'écrit alors de la façon suivante :

$$w_{\text{vraie}} = \sum_n \frac{p(n) * P_I(n,1) * P_N(n,1)}{n} \quad (IV.12)$$

$$w_{\text{vraie}} = \xi_I \xi_N \bar{n} * e^{[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \xi_I)(1 - \xi_N)]}$$

D'un autre côté, la probabilité de fausses coïncidences par impulsion laser, résultant d'une détection simultanée d'un ion et de n'importe quel neutre mais sans aucune corrélation, est donnée en soustrayant l'équation IV.12 de l'équation IV.11 :

$$w_{\text{fausse}} = w_{11} - w_{\text{vraie}} \quad (IV.13)$$

$$w_{\text{fausse}} = \xi_I \xi_N \bar{n}^2 (1 - \xi_I)(1 - \xi_N) * e^{[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \xi_I)(1 - \xi_N)]}$$

Expérimentalement, nous mesurons le nombre total d'ions, de neutres et de coïncidences pour l'ensemble d'une acquisition. D'après le temps d'acquisition et la fréquence des impulsions laser (1 kHz), nous pouvons déterminer le nombre total d'ions w_I , de neutres w_N (relation IV.8) et le nombre de coïncidences w_{11} par impulsion laser (relation IV.11). Avec ces données, nous avons alors obtenu les paramètres expérimentaux ξ_I , ξ_N et \bar{n} pour différentes conditions expérimentales (tableau IV.1).

Une fois les efficacités de détection calculées, il est possible de déterminer les probabilités de vraies ou de fausses coïncidences en fonction du nombre moyen \bar{n} de paires (figure IV.6) d'après les relations IV.11, IV.12 et IV.13 en prenant les valeurs moyennes des efficacités déterminées précédemment soit : $\xi_I = 0,20$ et $\xi_N = 0,32$. L'efficacité mesurée pour le détecteur de neutre est en accord avec les mesures antérieures du groupe (section I.F.3). En

revanche, la valeur plus faible obtenue pour le détecteur d'ion résulte d'un réglage plus sélectif des seuils des amplificateurs de signaux.

Conditions expérimentales		Nombre total par impulsion laser			Paramètres calculés		
$I_{\text{laser}} / P_{\text{laser}}$	I_{faisceau} (en Ar^+)	ions	neutres	coïncidence	ξ_I	ξ_N	\bar{n}
17 A / 14,2 W	$2 \cdot 10^{-8}$	0,012	0,017	0,005	0,27	0,32	0,082
14 A / 8,5 W	$2 \cdot 10^{-8}$	0,014	0,023	0,005	0,20	0,30	0,080
11 A / 3,7 W	$2 \cdot 10^{-8}$	0,010	0,019	0,003	0,15	0,27	0,050
11 A / 3,7 W	$9 \cdot 10^{-9}$	0,011	0,018	0,003	0,16	0,26	0,053

Tableau IV.1. Détermination des paramètres ξ_I , ξ_N et \bar{n} en fonction des conditions de sources.

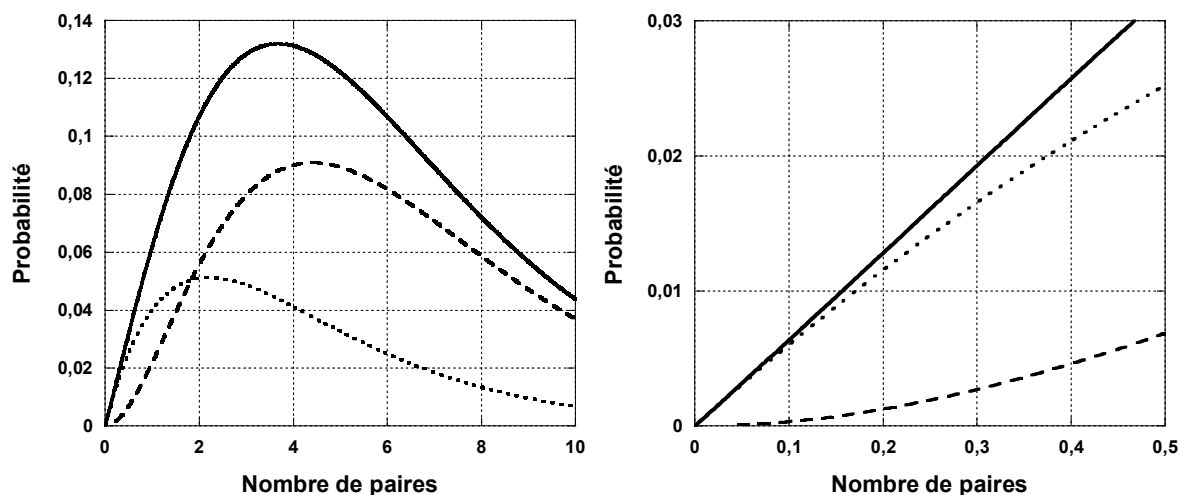


Figure IV.6. Probabilités de coïncidences en fonction du nombre de paires ion-neutre par impulsion laser (à droite : agrandissement de la zone intéressante) :

- trait plein : probabilité totale,
- tirets : probabilité de fausses coïncidences,
- pointillés : probabilité de vraies coïncidences.

D'après nos données expérimentales, en particulier le nombre moyen de paires, les mesures effectuées se situent dans un domaine où les fausses coïncidences sont très rares par rapport aux nombres de vraies coïncidences.

En ce qui concerne les expériences à deux fragments neutres et un fragment ionique, les relations précédentes sont légèrement modifiées. On obtient alors l'ensemble des équations suivantes :

$$\begin{cases} w_I = \xi_i \bar{n} \\ w_N = 2\xi_N \bar{n} \end{cases}$$

$$w_{111} = \sum_n p(n) * P_I(n,1) * P_N(n,1) * P_N(n,1) = \xi_I \xi_N \xi_N \bar{n} [1 + 3A + A^2] * e^{[-\bar{n}+A]} \quad (IV.14)$$

$$w_{\text{vraie}} = \sum_n \frac{p(n) * P_I(n,1) * P_N(n,1) * P_N(n,1)}{n} = \xi_I \xi_N \xi_N \bar{n} [1 + \bar{n}A] * e^{[-\bar{n}+A]}$$

$$w_{\text{fausse}} = \xi_I \xi_N \xi_N \bar{n} [A^2 - 2A] * e^{[-\bar{n}+A]}$$

avec $A = \bar{n}((1 - \xi_i)((1 - \xi_N)(1 - \xi_N)))$. Dans les conditions habituelles d'expérience sur le trimère, l'intensité du laser est fixée à 14 A et l'intensité du faisceau de Ar^+ à $5 \cdot 10^{-9}$ A. On a alors un nombre moyen \bar{n} de paires de 0,19 qui confirme une majorité de vraies coïncidences.

d. Représentation : diagrammes mono ou bidimensionnel

Les paramètres calculés peuvent être représentés dans différents repères mettant chacun en valeur certaines caractéristiques des mécanismes de fragmentation. Dans ce manuscrit, deux principaux modes de représentation sont employés : les diagrammes monodimensionnel ou histogramme et les diagrammes bidimensionnel permettant de corrélérer deux grandeurs physiques.

Les données obtenues en multi-coïncidence nous permettent de corrélérer toutes les grandeurs (temps, énergie, angle...). On ne retiendra cependant que les plus pertinentes comme par exemple un diagramme bidimensionnel corrélant l'énergie cinétique totale libérée et l'angle de dissociation. Dans ces diagrammes bidimensionnels, un code de couleurs de type arc-en-ciel permet de caractériser l'intensité des corrélations (rouge pour les intensités élevées et bleu pour les plus faibles). Le diagramme monodimensionnel représente la distribution totale d'une grandeur en nombre d'évènements ou la projection (la somme) des données sur un des axes du diagramme bidimensionnel.

e. Représentation : corrélation ZZ

La représentation particulière dite « corrélation ZZ » permet d'identifier rapidement les mécanismes de dissociation. En effet, les mécanismes de dissociation en deux fragments peuvent être mis en évidence simplement sans avoir recours à l'analyse complète de la cinématique de la dissociation. L'expérience possède un axe privilégié, l'axe z, selon lequel le vol des particules est libre (figure I.2). La mesure de la déviation de chaque fragment dans cette direction est donc proportionnelle à sa composante de vitesse dans le référentiel du centre de masse :

$$\frac{V_i(z)}{V_n(z)} = \frac{T_n}{T_i} \frac{Z_i}{Z_n} = 0,93 \frac{Z_i}{Z_n} \quad (IV.15)$$

La corrélation entre les déviations suivant Z des fragments (figure IV.7) peut ainsi donner un aperçu des mécanismes mis en jeu. Un mécanisme de fragmentation électronique correspond à la dissociation symétrique du système dont la signature, représentative du rapport de masses des fragments, a pour pente :

$$\frac{Z_i}{Z_n} \propto -\frac{m_n}{m_i} = -1 \quad (IV.16)$$

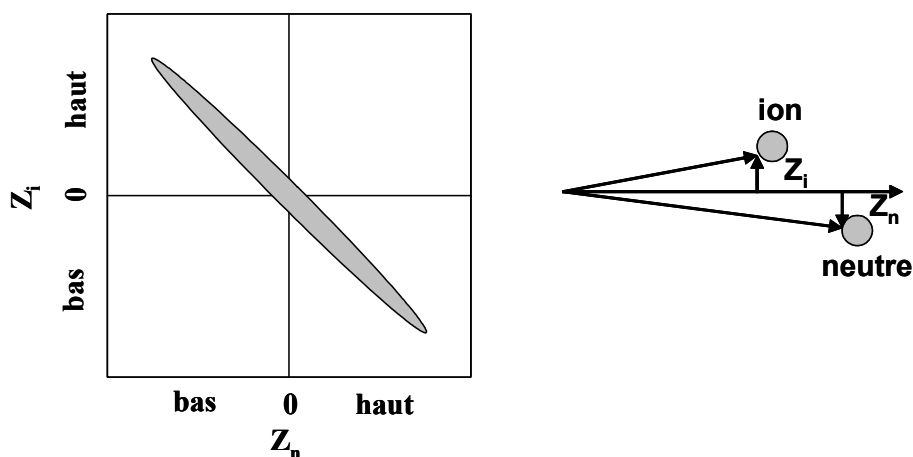


Figure IV.7. Schéma d'une corrélation ZZ typique du mécanisme électronique.

Dans les expériences présentées dans ce chapitre, le mécanisme de dissociation est électronique mais il peut exister des mécanismes parasites (collision avec le gaz résiduel) que cette corrélation ZZ va permettre d'identifier et de supprimer en vue de l'analyse détaillée réalisée par la suite avec le programme de traitement.

f. Représentation : diagramme de Dalitz

Lorsque le système étudié se fragmente en trois parties, un autre diagramme peut être utilisé. Le diagramme de Dalitz [11, 12] est un moyen efficace et simple de présenter le partage d'énergie cinétique dans un système à trois particules. Notons que dans le système étudié ici, les fragments atomiques ne gagnent pas d'énergie interne lors du processus de dissociation. La mesure de l'énergie cinétique totale libérée conduit alors au bilan d'énergie complet de la fragmentation, ce qui ne serait pas le cas pour la dissociation d'un système conduisant à des fragments moléculaires ou atomiques excités électroniquement.

Si l'on considère que les trois particules ont la même masse m , la vitesse de vol du centre de masse de l'agrégat peut s'exprimer par :

$$\vec{V}_{cm} = \frac{\vec{V}_1 + \vec{V}_2 + \vec{V}_3}{3} \quad (IV.17)$$

avec \vec{V}_1 , \vec{V}_2 et \vec{V}_3 les vitesses des trois particules dans le référentiel du laboratoire. L'énergie cinétique dans le centre de masse de chacune des trois particules est donnée par :

$$E_i = \frac{m}{2} |\vec{V}_i - \vec{V}_{cm}|^2 \quad (IV.18)$$

On définit l'énergie cinétique « réduite » de chaque particule dans le centre de masse comme :

$$\varepsilon_i = \frac{E_i}{\sum_i E_i} \quad (IV.19)$$

La somme des trois énergies cinétiques réduites est alors égale à 1.

Le diagramme de Dalitz est un diagramme, qui pour chaque événement de fragmentation, associe à un point donné M du plan les trois valeurs des énergies réduites ε_i . Un schéma de principe est donné sur la figure IV.8 (a). La loi de conservation de l'énergie restreint tous les points M à l'intérieur du triangle et la loi de conservation de la quantité de mouvement les contraint à l'intérieur du cercle inscrit dans le triangle. Les points se situent donc dans un cercle de rayon $1/3$ interne au triangle équilatéral de hauteur 1. Chaque axe i de la représentation est un vecteur unitaire partant du centre d'un côté du triangle ($\varepsilon_i = 0$) vers le sommet opposé ($\varepsilon_i = 1$). Pour plus de clarté, chaque axe i est montré sur la figure IV.8 (a) une

seconde fois en dehors du triangle. La valeur maximale physiquement possible pour ϵ_i est égale à $2/3$. Pour tous les points du diagramme, la valeur ϵ_i est donnée par la projection perpendiculaire du point sur l'axe i du diagramme (figure IV.8 (a)). Dans une fragmentation où les deux produits neutres ont la même masse, ceux-ci sont indiscernables. On peut prendre néanmoins des critères pour les différencier :

- celui qui arrive le plus tôt
- celui des deux qui a la plus grande énergie cinétique
- celui qui a la plus grande énergie cinétique relative par rapport à l'ion

Nous verrons plus loin l'utilité de tels critères.

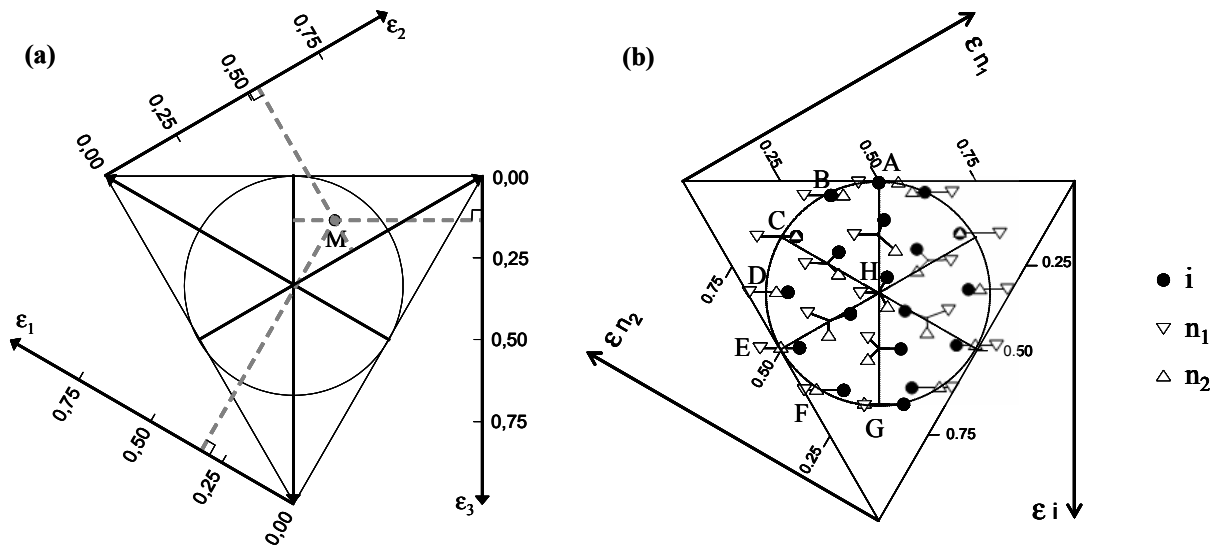


Figure IV.8. (a) schéma de principe du diagramme de Dalitz. (b) Représentation schématique des configurations en vitesse de la dissociation en chaque point du diagramme de Dalitz.

Il est intéressant de montrer sur la figure IV.8 (b) la correspondance entre la configuration des vecteurs vitesse des fragments au moment de la fragmentation et la position sur le diagramme de Dalitz qui sont des paramètres directement reliés les uns aux autres. Prenons l'exemple des points A, G et H :

- Le cas A correspond à une fragmentation linéaire symétrique $n_1 - i - n_2$, c'est-à-dire $\epsilon_i = 0$ et $\epsilon_{n_1} = \epsilon_{n_2} = 1/2$.
- Le cas G correspond à une configuration disymétrique $(n_1, n_2) - i$, soit $\epsilon_i = 2/3$ et $\epsilon_{n_1} = \epsilon_{n_2} = 1/6$.

- Le cas H correspond à une dissociation triangulaire équilatérale avec $\varepsilon_{n_2} = \varepsilon_i = \varepsilon_{n_1} = 1/3$.

g. Règles de sélection en photoexcitation

La photoabsorption implique une excitation électronique de la molécule. Les nombres quantiques utilisés pour décrire un système diatomique interagissant avec la lumière sont Λ , Ω et S : Λ est le nombre quantique représentant la projection sur l'axe internucléaire du moment cinétique électronique total, ou moment orbital total, Ω est la projection sur l'axe internucléaire du moment angulaire total, et S est le spin électronique total.

Une molécule diatomique a pour groupe de symétrie $C_{\infty v}$ ou $D_{\infty h}$ suivant qu'elle est hétéronucléaire ou homonucléaire. Le comportement pair ou impair de la fonction d'onde électronique dans l'opération d'inversion par rapport au centre est indiqué par l'indice « g » (*gerade*) ou « u » (*ungerade*) dans le cas d'une molécule homonucléaire, et de plus si $\Lambda = 0$, la fonction d'onde électronique est caractérisée par sa symétrie intrinsèque Σ^+ et Σ^- par rapport à l'opération σ_v (plan de réflexion contenant l'axe de rotation d'ordre infini, autrement dit l'axe internucléaire). « + » et « - » correspondent à la classification des niveaux rotationnels suivant le comportement à l'inversion de la fonction d'onde moléculaire totale.

La principale interaction du rayonnement avec la molécule diatomique se fait avec le nuage électronique. Le terme dominant de l'interaction est le terme dipolaire électrique [13, 14] : le champ électrique associé à la lumière monochromatique excitatrice d'énergie $h\nu$ est à l'échelle des dimensions moléculaires (un faisceau laser à 527 nm correspond à une énergie de 2,35 eV).

Dans une molécule, les interactions entre les mouvements nucléaire et électronique sont faibles, les temps caractéristiques des noyaux étant beaucoup plus grands que ceux des électrons. Ainsi, la transition électronique peut être considérée comme « verticale », ayant lieu instantanément à l'échelle de la vibration moléculaire, en d'autres termes la distance internucléaire reste constante lors de l'excitation électronique.

La probabilité de transition électronique est proportionnelle au carré de l'amplitude de transition (dépendant peu de la distance internucléaire) et est fonction du carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des états entre lesquels s'effectue la transition, c'est-à-dire au carré du facteur de Franck-Condon. On ne peut donc pas accéder par transition optique à une région de la courbe de potentiel autre que celle balayée par la fonction d'onde vibrationnelle initiale : cette zone est dite région de Frank-Condon.

La symétrie de l'état final peuplé par photoabsorption satisfait aux règles de sélection dipolaires :

- deux règles de sélections générales imposées par des propriétés de symétrie :
 - $g \leftrightarrow u$ pour la fonction électronique
 - $+ \leftrightarrow -$ pour la fonction d'onde totale
- les règles de sélections propres au cas (a) et (b) de Hund [15] :
 - $\Delta\Lambda = \Delta\Omega = 0, \pm 1$
 - $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$
 - $\Delta S = 0$

Ce sont les cas les plus fréquents de couplage des différents moments angulaires de la molécule où le couplage du mouvement électronique avec l'axe internucléaire est dominant et où les nombres quantiques Λ et S sont définis. La transition se caractérisant par $\Delta\Lambda = 0$ correspond à la situation où le moment de transition est parallèle à l'axe internucléaire : la transition est dite « parallèle » et les molécules dont l'axe est parallèle au champ électrique sont préférentiellement excitées. La transition se caractérisant par $\Delta\Lambda = \pm 1$ est dite « perpendiculaire » (le moment de transition est contenu dans le plan perpendiculaire à l'axe internucléaire) et les molécules dont l'axe est perpendiculaire au champ électrique sont préférentiellement excitées [16].

La photoabsorption est donc par nature un processus anisotrope. Dans le cas d'une réaction non dissociative, l'alignement des axes moléculaires peut par exemple être déterminé par analyse de la polarisation de fluorescence [17]. Dans le cas de processus dissociatifs (photodissociation ou photoionisation), l'alignement des axes moléculaires se traduit par une distribution anisotrope des fragments : c'est dans ce domaine que se situe le travail présenté dans ce mémoire.

En lumière polarisée linéairement, la distribution angulaire des molécules photoexcitées résultant de l'excitation dipolaire électrique d'une population de molécules à symétrie cylindrique orientées aléatoirement dans l'espace, est donnée par l'équation suivante [18] :

$$I(\alpha) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \alpha)] \quad (IV.20)$$

où : α repère l'axe internucléaire par rapport à l'axe de la polarisation de la lumière,

β est le paramètre d'asymétrie ou paramètre d'anisotropie,

$P_2(\cos \alpha) = 1/2 * (3\cos^2 \alpha - 1)$ est le polynôme de Legendre d'ordre deux,

σ est la section efficace totale de photoabsorption.

Le paramètre d'asymétrie est compris entre -1 et 2, $\beta = -1$ correspond à une transition perpendiculaire et $\beta = 2$ à une transition parallèle.

h. Limitation angulaire du système de détection

La polarisation du faisceau laser utilisé est soit parallèle au faisceau d'ions incidents selon l'axe x (horizontale), soit perpendiculaire au faisceau selon l'axe z (verticale). La dissociation induite par l'excitation photonique a donc lieu, soit horizontalement soit verticalement suivant les transitions effectuées. Il est important de déterminer les limitations, en particulier sur les mesures d'énergie des fragments, introduites par l'acceptance angulaire de notre système de détection.

Prenons d'abord le cas d'une dissociation verticale. L'axe z est un axe privilégié de l'expérience où la particule est en vol libre. L'acceptance énergétique est alors seulement liée à l'énergie de dissociation et à l'ouverture angulaire des détecteurs. On ne considèrera ici que le cas du détecteur des ions qui est le plus limitant angulairement à cause de son plus faible diamètre. L'ouverture angulaire de ce détecteur s'écrit :

$$\tan \theta = \frac{dy_{\max}}{L_{\text{vol}}} = \frac{20}{1102} = 1,8 \cdot 10^{-2} \quad (IV.21)$$

où dy_{\max} est le rayon maximum en millimètre du détecteur des ions et L_{vol} est la longueur de vol totale entre la zone d'interaction et le détecteur d'ions. La vitesse relative de la particule de masse m_1 dans un système de masse $M = m_1 + m_2$ s'écrit :

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{2E_{rel}}{M} \frac{m_2}{m_1}} \quad (IV.22)$$

avec E_{rel} l'énergie relative de dissociation. L'acceptance énergétique s'écrit alors :

$$\tan \theta = \frac{v_{rel}}{V_0} = \sqrt{\frac{E_{rel}}{E_0} \frac{m_2}{m_1}} \quad (IV.23)$$

avec V_0 la vitesse initiale du faisceau incident d'énergie $E_0 = 6000$ eV. Pour notre système $m_1 = m_2$ ce qui implique que seuls les fragments dont la somme d'énergie relative est inférieure à 1,97 eV seront détectés.

Si la dissociation est horizontale, l'acceptance énergétique dépend de l'ouverture énergétique de l'analyseur qui s'écrit de la façon suivante :

$$\Delta E = V_{ac} \frac{dy_{max}}{h_{ana}} = \frac{3}{5} \frac{m_1}{M} \frac{dy_{max}}{h_{ana}} E_0 \quad (IV.24)$$

en considérant V_{ac} la tension d'analyseur choisie pour centrer les fragments d'énergie $\frac{m_1}{M} E_0$ (voir relation I.14). L'énergie totale de la particule 1 est donnée par la relation suivante :

$$E_1 = \frac{m_1}{M} E_0 + \frac{m_1}{M} E_{rel} \pm 2 \frac{m_1}{M} \sqrt{E_0 \cdot E_{rel} \frac{m_2}{m_1}} \quad (IV.25)$$

Le premier terme de cette relation est l'énergie utilisée pour centrer le cône de diffusion sur le détecteur des ions. L'énergie relative (quelques eV) étant très petite devant l'énergie incidente (6000 eV), le second terme est négligeable. Le troisième terme est un terme croisé qui détermine l'acceptance énergétique qui s'écrit alors :

$$E_{rel} < \left(\frac{3}{20} \frac{dy_{max}}{h_{ana}} \right)^2 E_0 \quad (IV.26)$$

soit une limite supérieure de l'énergie relative totale de 2,4 eV.

i. Principe de la simulation

Une procédure de simulation a été mise au point pour aider à l'interprétation des résultats expérimentaux. Cette simulation transforme les grandeurs physiques (angle de diffusion, énergie...) en données brutes (temps d'arrivée et positions des évènements sur les détecteurs).

On détermine une orientation dans l'espace du système étudié au niveau de la zone d'interaction. Connaissant, a priori, le mécanisme d'excitation (distribution angulaire en $\cos^2\alpha$ autour de l'axe de polarisation et quantité d'énergie transférée), il est alors possible de calculer les trajectoires des différents fragments afin de déterminer leurs positions d'impact et le temps d'arrivée sur les détecteurs. Ces paramètres (y , z , et t) pour les ions et les neutres sont alors réinjectés dans le programme de traitement comme des données expérimentales. On extrait ensuite les vitesses, énergies et angles souhaités pour établir les corrélations particulières nécessaires à l'interprétation des résultats.

Cette façon de procéder permet à la fois d'obtenir des données simulées mais aussi de vérifier la fiabilité du programme de traitement. En effet, les résultats obtenus en fin de traitement doivent être identiques à ceux initialement introduits dans la simulation. On verra par la suite les comparaisons entre les données simulées et les résultats expérimentaux.

C. Photofragmentation de Ar_2^+

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à un système simple : le dimère Ar_2^+ . Lorsque l'ion Ar_2^+ absorbe le photon laser, le système se retrouve alors dans un état électronique excité avec une certaine quantité d'énergie, dépendant de la longueur d'onde du faisceau laser. Ce phénomène va alors conduire à la dissociation du dimère en deux fragments : un ion et un neutre que l'on va pouvoir détecter en coïncidence et donc analyser. Déterminer la dynamique précise de la fragmentation va donc être notre objectif dans cette section.

Les expériences réalisées avec le dimère Ar_2^+ ont été effectuées avec une intensité laser de 16 A et un courant d'ions Ar_2^+ de l'ordre de 10^{-10} A pour deux polarisations. L'intérêt de faire l'étude avec les deux polarisations est de montrer la particularité de l'excitation laser vis-à-vis du dimère et d'aider à l'interprétation. Nous verrons que les enregistrements en position et en temps sont différents selon les deux modes d'excitation mais que les grandeurs relatives dans le centre de masse du dimère ou par rapport à l'axe de polarisation sont identiques.

1) Courbes d'énergie potentielle

a. Sans couplage spin-orbite

Les courbes d'énergie potentielle du dimère ionique sans couplage spin-orbite sont présentées sur la figure IV.9 (calculs ab-initio de Gadéa et Paidarová [19]). On distingue quatre états moléculaires $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$ et $^2\Sigma_g^+$ menant à la dissociation du dimère en $Ar^+(^2P) + Ar(^1S)$.

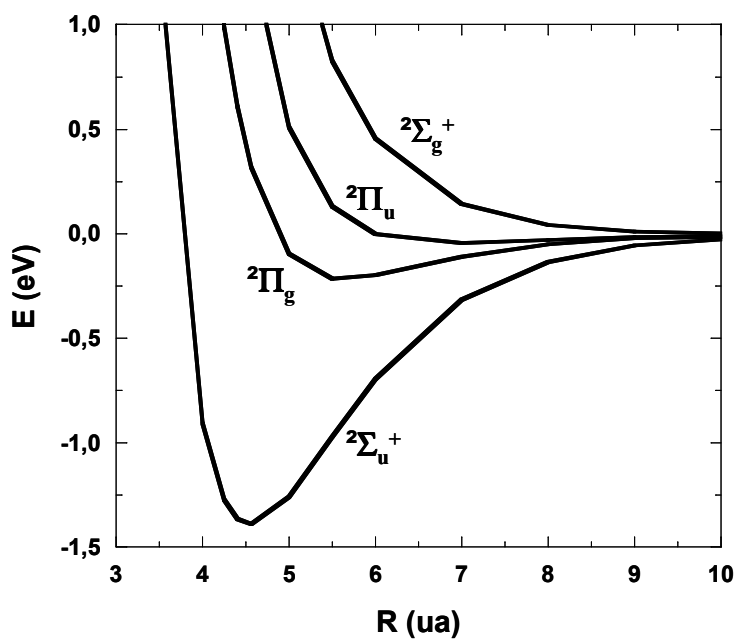


Figure IV.9. Courbes d'énergie potentielle de Ar_2^+ sans spin-orbite.

b. Avec couplage spin-orbite

La constante de couplage spin-orbite est égale à 0,18 eV d'après Wadt [20]. Les courbes d'énergie potentielle de la figure IV.10 ont été obtenues par l'équipe de théoriciens de notre laboratoire [21] et sont repérées par le nombre quantique Ω , projection du moment angulaire sur l'axe internucléaire.

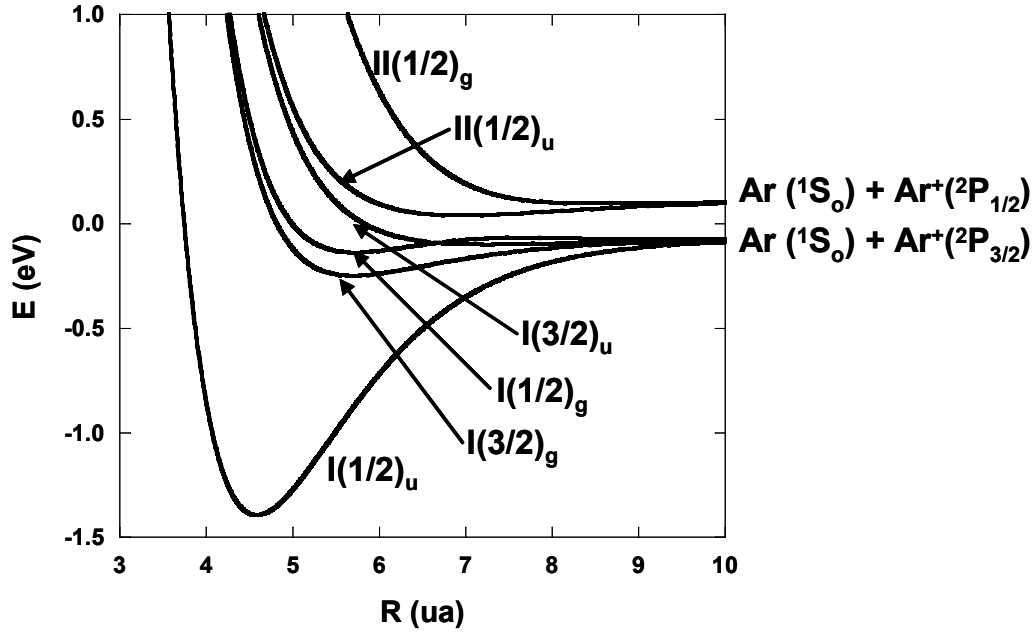


Figure IV.10. Courbes d'énergie potentielle de Ar_2^+ avec couplage spin-orbite.

La prise en compte de l'interaction spin-orbite double le nombre de fonctions de base de la matrice de couplage et modifie profondément l'allure des courbes de potentiel (figures IV.10). L'interaction spin-orbite génère quatre états se dissociant en $Ar^+(2P_{3/2}) + Ar$ et deux en $Ar^+(2P_{1/2}) + Ar$. Les états spin-orbite s'expriment en fonction des états sans spin-orbite par :

$$\begin{aligned}
 |I(1/2)_g\rangle &= a_g |^2\Pi_g\rangle + b_g |^2\Sigma_g\rangle & |I(1/2)_u\rangle &= a_u |^2\Pi_u\rangle + b_u |^2\Sigma_u\rangle \\
 |II(1/2)_g\rangle &= a'_g |^2\Sigma_g\rangle + b'_g |^2\Pi_g\rangle & \text{et} & |II(1/2)_u\rangle &= a'_u |^2\Sigma_u\rangle + b'_u |^2\Pi_u\rangle \quad (IV.27) \\
 |I(3/2)_g\rangle &= |^2\Pi_g\rangle & |I(3/2)_u\rangle &= |^2\Pi_u\rangle
 \end{aligned}$$

Les coefficients pré-fonction sont donnés dans l'étude de Stevens et *al.* [22]. Les coefficients a et a' sont très proches de l'unité et les coefficients b et b' sont très petits (proche de zéro). Deux états ne sont cependant pas affectés par l'introduction du couplage : les états $I(3/2)_g$ et

$I(3/2)_u$ correspondant en effet exactement aux états $^2\Pi_g$ et $^2\Pi_u$ obtenus sans interaction spin-orbite.

Ainsi, pour aider à la compréhension de la cinématique des dissociations, on considérera que les états $\Pi(1/2)_u$ et $\Pi(1/2)_g$ ont un fort caractère $^2\Sigma_u^+$ et $^2\Sigma_g^+$ respectivement, et que les états $I(1/2)_u$ et $I(1/2)_g$ ont un caractère $^2\Pi_u$ et $^2\Pi_g$ respectivement.

2) Résultats : analyse en temps et en position

Deux mécanismes d'excitation peuvent exister lors de la photofragmentation du dimère Ar_2^+ suivant la symétrie des états électroniques : soit l'excitation se fait lorsque l'axe internucléaire est parallèle à l'axe de polarisation (dit « *parallèle* »), soit lorsque l'axe internucléaire y est perpendiculaire (dit « *perpendiculaire* »). Selon le cas, la dissociation du dimère ne sera pas identique et les images en position et en temps vont se différencier.

a. Excitation parallèle ou perpendiculaire

Dans un premier temps, il est intéressant de décrire qualitativement les principales caractéristiques auxquelles on peut s'attendre dans les deux types d'excitation.

Si la polarisation du faisceau laser est orientée selon l'axe z dans le repère du laboratoire et si, par exemple, l'excitation est parallèle ($\Sigma \rightarrow \Sigma$), la dissociation rapide du dimère ($\tau < 10^{-12}$ s) se produit selon ce même axe z (figure IV.11 (a)) qui est l'axe du dispositif selon lequel les fragments sont en vol libre. Dans ce cas, deux groupes de trajectoires sont possibles. Soit la charge est localisée sur le fragment émis vers le haut et l'ion est dévié par le champ de l'analyseur selon la trajectoire rouge pour aller frapper la zone haute du détecteur des ions. Le fragment neutre est pour sa part émis vers le bas et continue le long de sa trajectoire initiale (en rouge) pour atteindre la zone basse du détecteur des neutres. Inversement, si la charge est localisée sur la particule émise vers le bas, c'est le cas des

trajectoires bleues, le fragment ionique est dévié par l'analyseur et atteint la zone basse du détecteur des ions et le fragment neutre frappe le haut du détecteur des neutres.

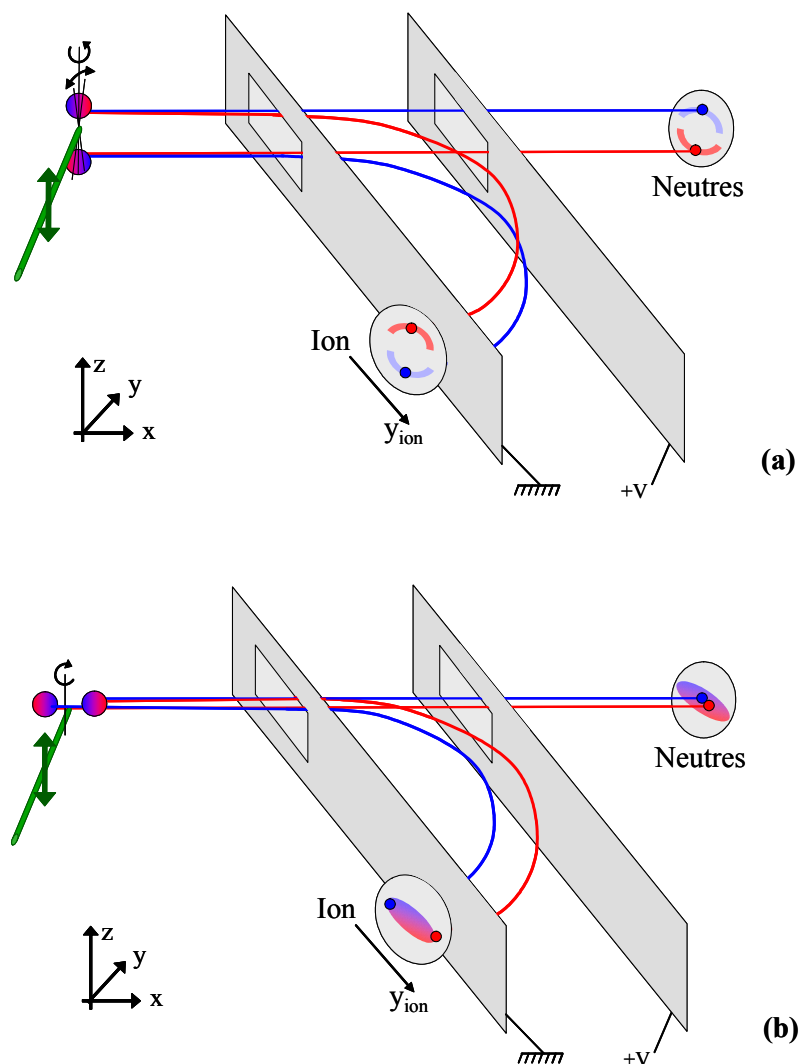


Figure IV.11. Représentation schématique d'une dissociation du dimère avec un laser polarisé **verticalement** (axe z) lors d'une excitation **parallèle** à l'axe internucléaire (a) ou lors d'une excitation **perpendiculaire** (b). Deux trajectoires possibles : rouge ou bleue suivant les positions initiales des fragments neutre et ionique.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe IV.B.2.g., la probabilité d'excitation est distribuée en $\cos^2\alpha$ autour de l'axe de polarisation si l'excitation est parallèle. Autrement dit, certains dimères non strictement colinéaire à l'axe de polarisation sont aussi excités mais avec une moindre probabilité. L'image de l'impact des fragments sur les détecteurs prendra alors la forme de deux croissants situés en haut et en bas des détecteurs (figure IV.11 (a)).

Pour cette même configuration de polarisation (axe z), si l'excitation est perpendiculaire à l'axe internucléaire, la dissociation aura lieu dans le plan x - y (figure IV.11 (b)). Pour un dimère orienté selon l'axe du faisceau incident, la dissociation s'effectue selon ce même axe avec un fragment rapide dirigé vers l'avant et un fragment lent vers l'arrière dans le référentiel du laboratoire. Si le fragment chargé est le plus rapide (fragment de droite sur la figure), sa trajectoire sera moins déviée par l'analyseur, préalablement réglé sur l'énergie moyenne des fragments ioniques, et frappera le détecteur pour des grandes valeurs de y_{ion} (trajectoire rouge). Au contraire, les fragments chargés dirigés vers l'arrière (fragment de gauche sur la figure), donc ayant une énergie moindre, seront plus déviés et atteindront le détecteur pour des faibles valeurs de y_{ion} . Les fragments neutres quant à eux qu'ils soient éjectés vers l'avant ou vers l'arrière, frappent le détecteur « neutre » en son centre.

Tous les dimères situés dans le plan x - y peuvent être excités et répondent à la distribution de probabilité d'excitation discutée précédemment. De cette façon l'image totale attendue ressemblerait à des ellipses avec des maxima sur les bords pour les ions et avec un pic au centre du détecteur pour les neutres comme cela est représenté sur la figure IV.11 (b).

b. Polarisation verticale

Les expériences de photofragmentation ont été réalisées dans un premier temps avec une polarisation verticale (axe z). La figure IV.12 (a) montre l'image de l'impact des fragments neutres sur le détecteur. On distingue deux lobes symétriques par rapport au plan horizontal situé en haut et en bas du détecteur. Cette distribution est la signature d'une dissociation parallèle à l'axe de polarisation (figure IV.11 (a)). Les fragments neutres se propagent, dans le laboratoire, à la même vitesse et vont frapper le détecteur à un même temps moyen : c'est ce que l'on observe sur le spectre de temps vol (figure IV.12 (b)). La valeur moyenne de $8,5 \mu s$ correspond au temps nécessaire pour parcourir la distance entre la zone d'interaction et le détecteur dans le cas où le dimère dissocie strictement le long de l'axe z . Pour ce type de dissociation, les fragments voyagent à une vitesse identique correspondant à une énergie moitié de celle du faisceau initial d'énergie 6000 eV .

Les résultats enregistrés simultanément pour les ions sont donnés sur les figures IV.12 (c) et (d). On retrouve, comme pour les neutres, une image avec deux lobes symétriques par rapport au plan horizontal, également révélateurs d'une excitation parallèle à la polarisation (figure IV.11 (a)). De même, le spectre de temps de vol présente un seul pic centré sur $9,3 \mu s$ pour les mêmes raisons que dans le cas des neutres.

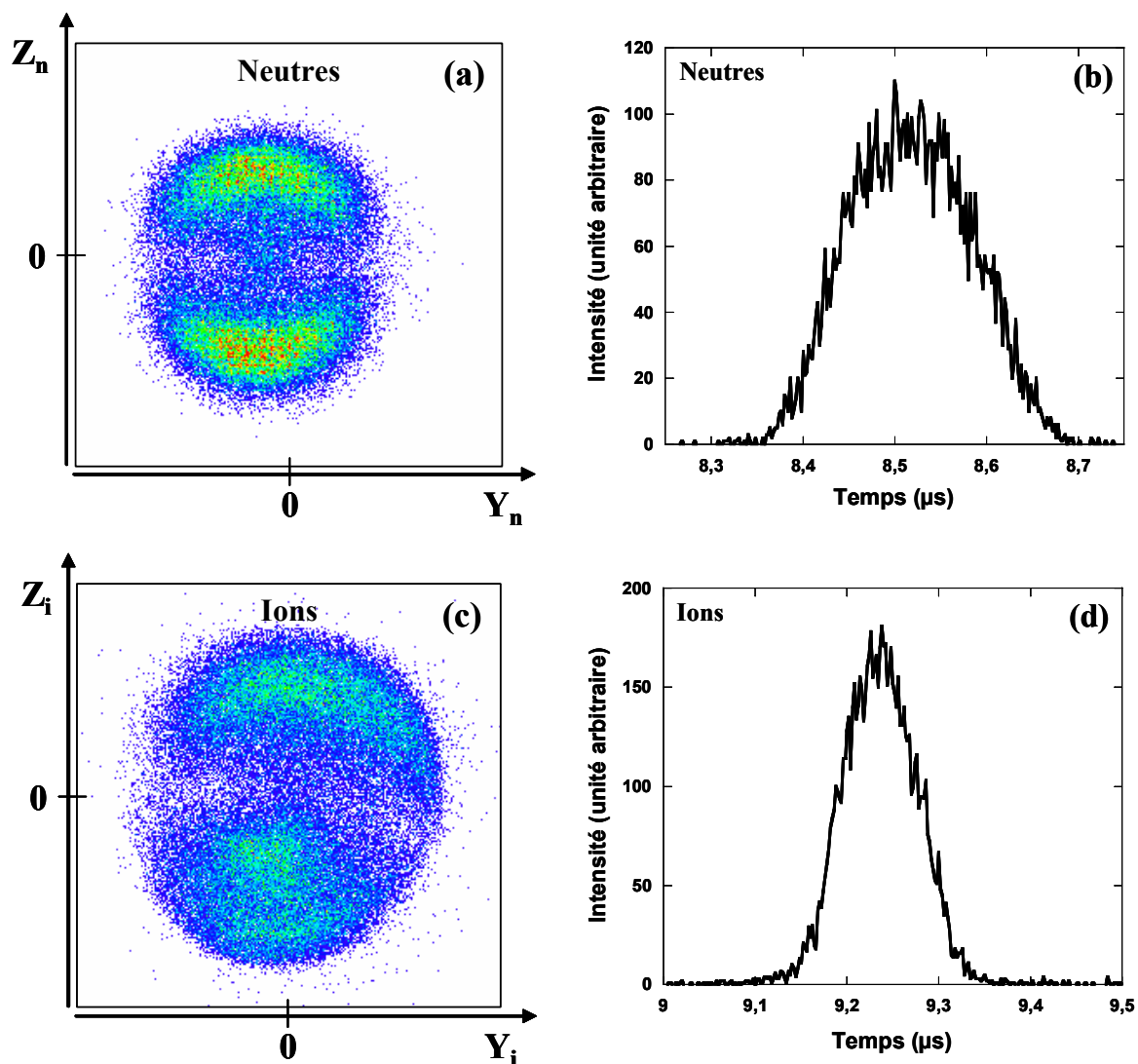


Figure IV.12. Résultats expérimentaux issus de la dissociation de Ar_2^+ avec une polarisation **verticale** : (a) image obtenue pour les fragments **neutres** et le spectre de temps de vol (b), (c) image obtenue pour les fragments **ioniques** et le spectre de temps de vol (d).

A partir des positions des fragments obtenues en coïncidence, on peut construire la corrélation ZZ donnée sur la figure IV.13. Sur cette image les principaux événements sont sur une droite de pente environ -1 comme nous l'avons indiqué dans la section IV.B.2.e. compte

tenu du processus électronique. On remarque sur cette figure des évènements situés en dehors de la diagonale : ce sont des parasites majoritairement dû à la fragmentation induite par collision. On peut alors soustraire ces parasites pour traiter plus précisément la cinématique de la photodissociation. Grâce au système d'acquisition, nous enregistrons des évènements avec et sans interaction laser dans une même période d'expérience ce qui nous permet de vérifier la nature de ces parasites et la proportion d'évènements issus de collision.

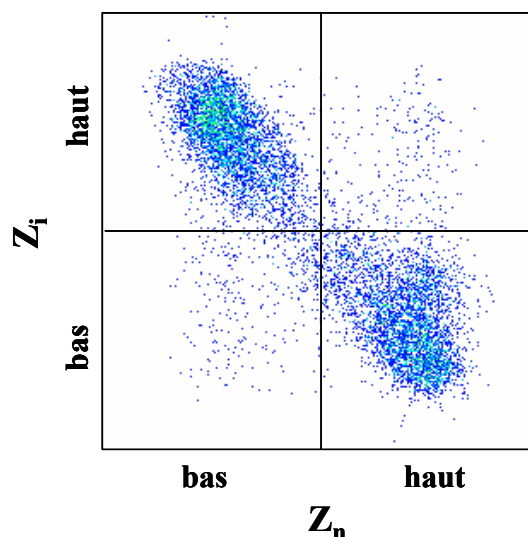


Figure IV.13. *Corrélation ZZ dans le cas de la polarisation verticale.*

c. Polarisation horizontale

Nous avons effectué la même expérience après avoir tournée la polarisation du laser de 90° pour tester le dispositif car cela doit conduire aux mêmes résultats physiques après analyse dans le référentiel du centre de masse. La polarisation est maintenant colinéaire à l'axe du faisceau incident (horizontale, axe x). Un raisonnement qualitatif semblable à celui présenté dans la section IV.C.2.a. peut être fait en considérant une polarisation horizontale (figure IV.14).

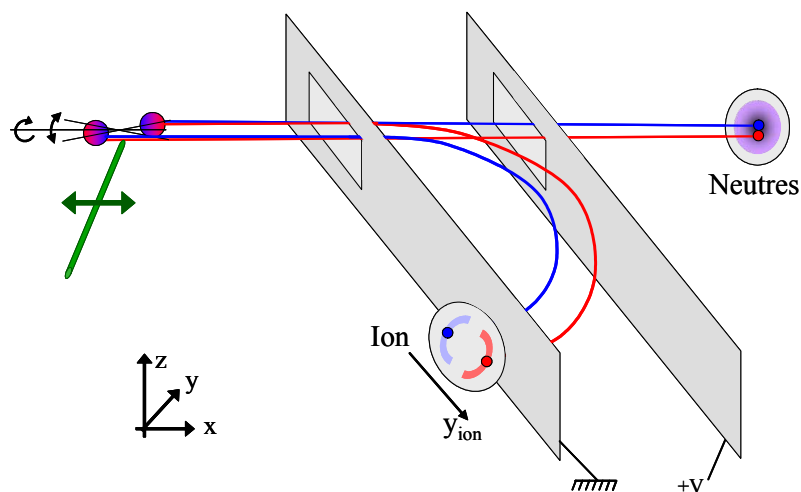


Figure IV.14. Représentation schématique d'une dissociation du dimère avec un laser polarisé **horizontalement** (axe x) lors d'une excitation **parallèle** à l'axe internucléaire
 Deux trajectoires possibles : rouge ou bleue
 suivant les positions initiales des fragments neutre et ionique.

L'image attendue pour les fragments neutres se compose d'un fond relativement homogène avec un pic central plus intense. Pour les ions, on retrouve un effet avant-arrière dans le spectre de temps de vol où les vitesses différentes selon l'axe x conduisent à des trajectoires différentes dans l'analyseur. On s'attend alors à voir une image sur le détecteur d'ions avec deux lobes à gauche et à droite.

Les résultats bruts obtenus pour les neutres et les ions avec la polarisation horizontale sont présentés dans la figure IV.15. On y retrouve les images suggérées qualitativement sur la figure IV.14.

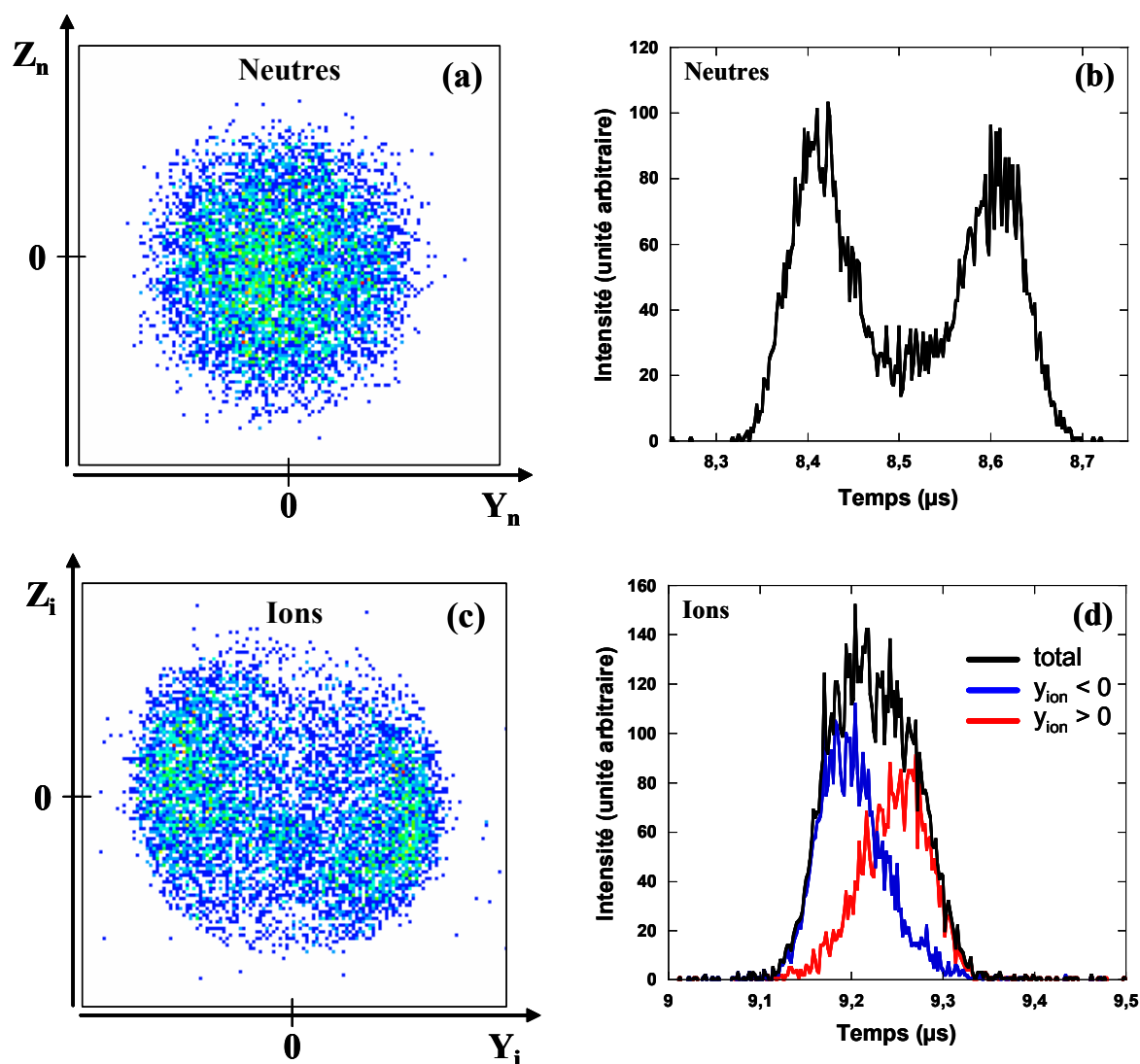


Figure IV.15. Résultats expérimentaux issus de la dissociation de Ar_2^+ avec une polarisation **horizontale** : (a) image obtenue pour les fragments **neutres** et le spectre de temps de vol (b), (c) image obtenue pour les fragments **ioniques** et les spectres de temps de vol total et filtrés pour $y_{ion} < 0$ et $y_{ion} > 0$ (d).

Le spectre de temps de vol des fragments neutres (figure IV.15 (b)) présente deux pics distincts : l'un à 8,4 μs et l'autre à 8,6 μs environ. Les pics correspondent à l'effet « avant-arrière » de la dissociation du dimère. La dissociation, pour une excitation parallèle et une polarisation horizontale, se fait majoritairement le long de l'axe x. Si la charge est portée par le fragment en amont ou en aval de la position du centre de masse, les vitesses dans le laboratoire sont différentes et le temps pour parcourir la distance entre la zone d'interaction et le détecteur change. La différence entre ces deux temps d'arrivée dépend de l'énergie

cinétique relative résultant dans le système. Soit t_{\min} le premier temps et t_{\max} le second tels que :

$$t_{\min} = \frac{X_n}{V_{N\text{ini}} + \frac{V_{\text{rel}}}{2}} \quad \text{et} \quad t_{\max} = \frac{X_n}{V_{N\text{ini}} - \frac{V_{\text{rel}}}{2}} \quad (\text{IV.28})$$

avec $V_{N\text{ini}}$ et V_{rel} les vitesses initiale et relative du fragment neutre respectivement, et X_n la distance entre la zone d'interaction et le détecteur. On peut alors écrire :

$$V_{\text{rel}} = \left(\frac{1}{t_{\min}} - \frac{1}{t_{\max}} \right) X_n \quad \text{et} \quad E_{\text{rel}} = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{Ar}}}{2} V_{\text{rel}}^2 \quad (\text{IV.29})$$

où m_{Ar} est la masse de l'argon et E_{rel} l'énergie relative de dissociation. De cette façon, on calcule de manière approchée l'énergie relative du système. On obtient une valeur de l'ordre de 0,8 eV. Pour ce calcul, les temps t_{\min} et t_{\max} utilisés sont les temps correspondant au maximum d'intensité, mais il est important de signaler que la projection de la distribution en $\cos^2\alpha$ sur le détecteur n'est pas correcte. En effet, les dissociations se produisant strictement le long de l'axe x apparaissent sur les spectres essentiellement sur les bords extérieurs du tracé. Cependant, cette valeur de l'énergie relative libérée est une première donnée de l'analyse des résultats. Nous verrons par la suite dans l'analyse en énergie une détermination plus précise à l'aide du programme de traitement.

Le spectre de temps de vol brut des fragments ioniques (figure IV.15 (d)) ne montre pas les composantes correspondantes aux fragments avant ou arrière. Toutefois, à l'aide de filtre en position - comme cela est mentionné sur la figure IV.15 - il est possible de déconvoluer le spectre. On retrouve alors les deux pics avant-arrière discutés précédemment.

Comme nous l'avons vu, la corrélation ZZ (figure IV.16) rend compte du mécanisme électronique mis en jeu. Dans cette expérience, cette corrélation n'apporte rien de nouveau si ce n'est la confirmation de la cohérence de l'expérience et surtout dans ce cas, elle permet de filtrer les données pour s'affranchir des événements parasites apparaissant en dehors de la structure en diagonale.

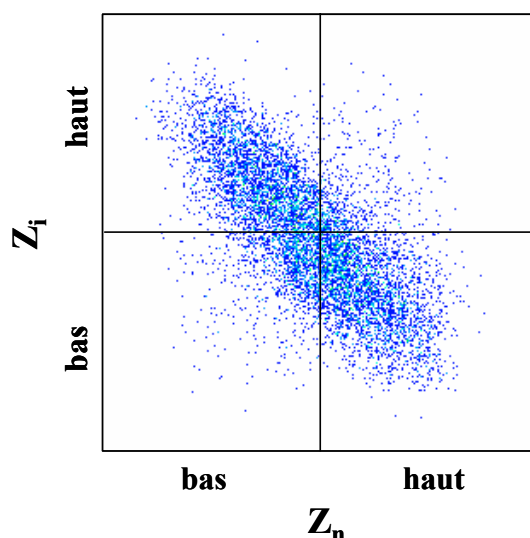


Figure IV.16. *Corrélation ZZ dans le cas d'une polarisation horizontale.*

L'analyse en position et en temps des résultats expérimentaux a permis de discuter le mécanisme d'excitation qui paraît majoritairement être une excitation parallèle dans le cas du dimère. De plus, un calcul préliminaire à partir des différences de temps d'arrivée des fragments neutres sur le détecteur permet d'obtenir une valeur approximative (0,8 eV) de l'énergie cinétique relative des fragments.

3) Résultats : analyse en énergie et en angle

Le programme de traitement nous permet de déterminer des grandeurs particulières comme cela est décrit dans la section IV.B.2.b. par corrélations vectorielles. La somme des énergies cinétiques des fragments a été obtenue ainsi que l'orientation de l'axe de dissociation par rapport à l'axe de polarisation notée α . Ces grandeurs s'expriment dans le centre de masse du système et sont donc indépendantes de l'orientation de l'axe de polarisation considéré dans le référentiel du laboratoire. A ce stade du traitement, aucune différenciation n'est possible entre les résultats obtenus avec les deux polarisations.

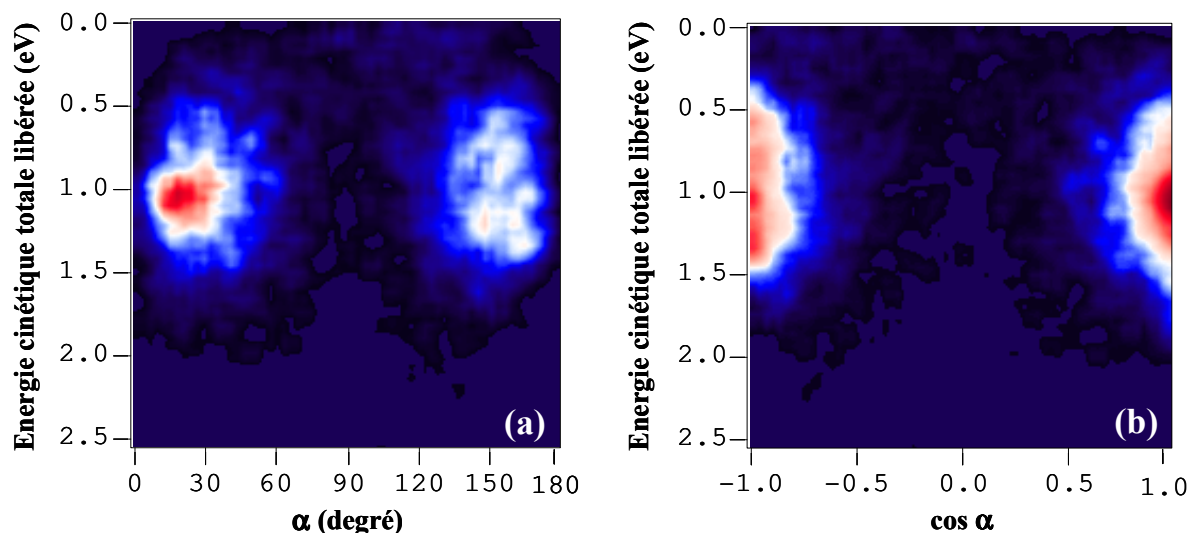


Figure IV.17. Représentation bidimensionnelle de l'énergie cinétique libérée en fonction de α exprimé en angle α (a) et en $\cos \alpha$ (b).

La figure IV.17 représente la corrélation entre α (angle entre l'axe de polarisation et l'axe de dissociation) et l'énergie cinétique de dissociation. La représentation en angle α n'est pas judicieuse car elle rend mal compte de la distribution angulaire réelle des événements. En effet, sur la sphère de dissociation, l'aire de la surface obtenue pour un $d\alpha$ donné autour de $\alpha = 0$ et 180° tend vers zéro alors qu'elle est maximale autour de $\alpha = 90^\circ$. Pour s'affranchir de cet artéfact, on choisit un histogramme en $\cos \alpha$ qui permet de représenter un comportement isotrope en α par une distribution uniforme (figure IV.18).

On constate que la distribution est majoritaire pour $\cos \alpha = 1$ et -1 ($\alpha = 0^\circ$ et 180°). Ces composantes indiquent que la dissociation du dimère se produit principalement lorsque les deux axes sont confondus, autrement dit lorsque l'excitation est parallèle. Si l'excitation avait été perpendiculaire, une contribution à 90° apparaîtrait. D'autre part, sur la figure IV.18 (a) est donnée la distribution angulaire théorique d'après la relation IV.20. La comparaison entre les distributions expérimentale et théorique confirme la probabilité d'excitation attendue en $\cos^2 \alpha$.

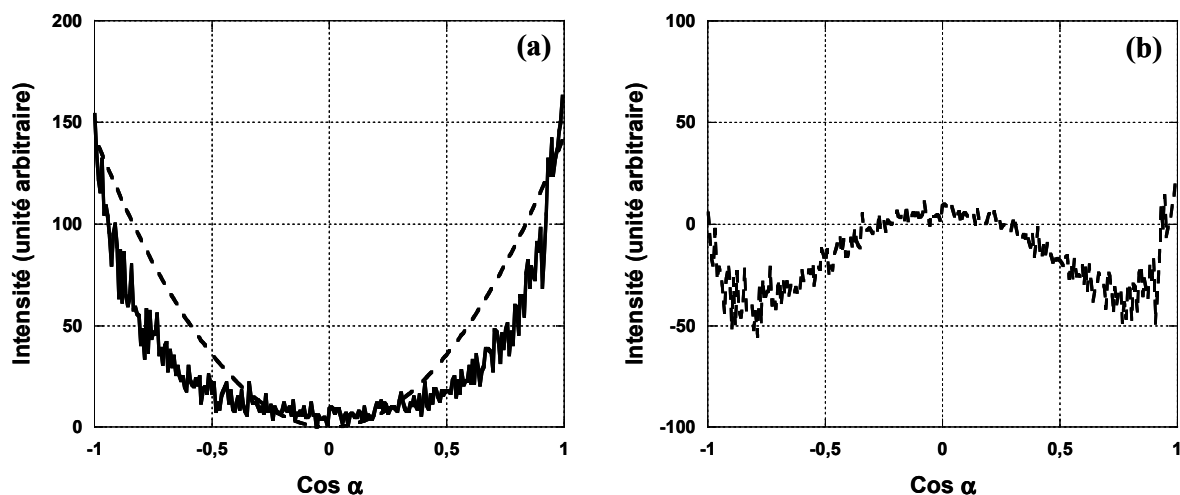


Figure IV.18. (a) trait plein : *distribution expérimentale du $\cos \alpha$* , tirets : *distribution angulaire attendue en $\cos^2 \alpha$ d'après la relation IV.20.* (b) *différence entre la distribution expérimentale et celle théorique.*

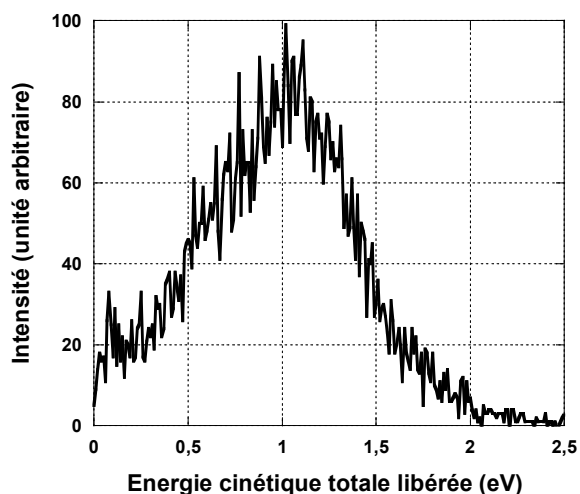


Figure IV.19. *Distribution en énergie cinétique totale libérée.*

La valeur maximum de l'énergie cinétique totale libérée observée expérimentalement est égale à 1 eV (figures IV.17 et 19). Ceci correspond à l'énergie en excès après la rupture de la liaison du dimère nécessitant une énergie de 1,32 eV. Il est intéressant de reporter cette quantité sur les courbes d'énergie potentielle du dimère pour comprendre les états mis en jeu lors de l'excitation (figure IV.20). Deux limites de dissociation existent : soit le fragment ionique est dans un état $^2P_{1/2}$ (limite supérieure), soit dans un état $^2P_{3/2}$ (limite inférieure). En partant de ces deux limites et en reportant l'énergie cinétique mesurée, on peut déterminer le

niveau vibrationnel initial le plus peuplé en retranchant l'énergie déposée par les photons de 2,35 eV. Cette analyse en énergie indique qu'il est peu probable, compte tenu des valeurs observées, que le fragment ionique soit dans l'état $^2P_{3/2}$. Dans ce cas, la seule transition possible lors de l'excitation est la transition $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$ compte tenu des règles de sélection.

D'autre part, et principalement, le caractère parallèle de l'excitation observé exclut les transitions vers les états $I(3/2)_g$ et $I(1/2)_g$ majoritairement à caractère perpendiculaire puisqu'ils sont très semblables à l'état $^2\Pi_g$ (section IV.C.1.b.).

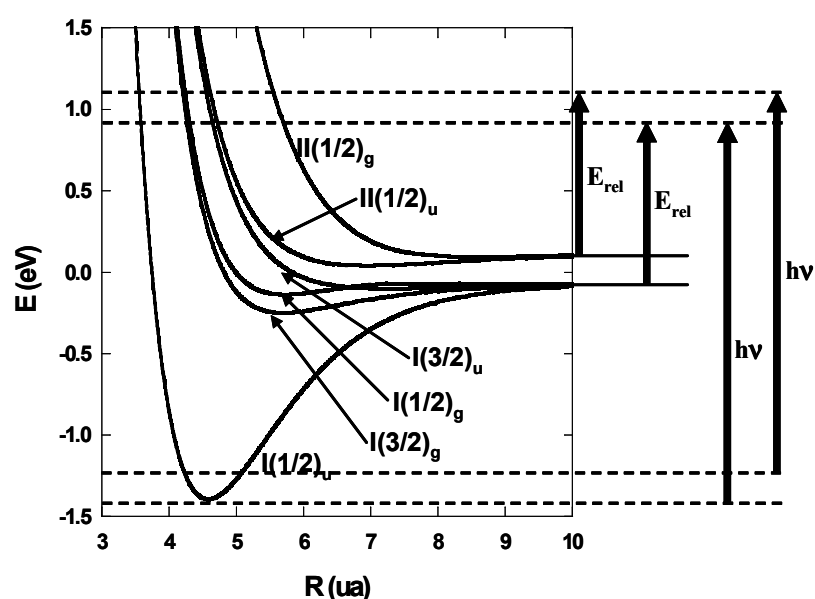


Figure IV.20. Superposition des quantités d'énergie mises en jeu sur les courbes d'énergie potentielle de Ar_2^+ avec interaction spin-orbite.

Les études menées sur le dispositif expérimental dédié à la dissociation par collision qui utilise une source d'agrégats identique ont montré que l'énergie interne moyenne des dimères dans nos conditions de source est de l'ordre de 0,2 eV (figure III.12). Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus pour des systèmes qui se fragmentent vers la limite de dissociation supérieure.

4) Interprétation

D'après les résultats présentés précédemment, l'excitation est dominée par un mécanisme parallèle, c'est-à-dire lorsque l'axe internucléaire est confondu avec l'axe de polarisation. Le bilan en énergie ainsi que la distribution angulaire ont montré que la transition préférentielle lors de l'excitation laser à 527 nm correspond à la transition $I(1/2)_u \rightarrow \Pi(1/2)_g$.

a. Comparaison avec la simulation

Grâce à la simulation décrite dans le paragraphe précédent (section IV.B.2.i.), nous avons reproduit les résultats expérimentaux en considérant que la transition se faisait lors d'une excitation parallèle du dimère. L'énergie de dissociation est un paramètre choisi par l'utilisateur que nous fixons à la valeur moyenne mesurée (1 eV). Une distribution gaussienne de largeur à mi-hauteur 0,8 eV (figure IV.22) permet de reproduire le plus fidèlement la distribution observée expérimentalement (figure IV.19). La figure IV.21 représente les images en position simulées qui reproduisent les résultats expérimentaux confirmant l'excitation majoritaire *via* une transition parallèle.

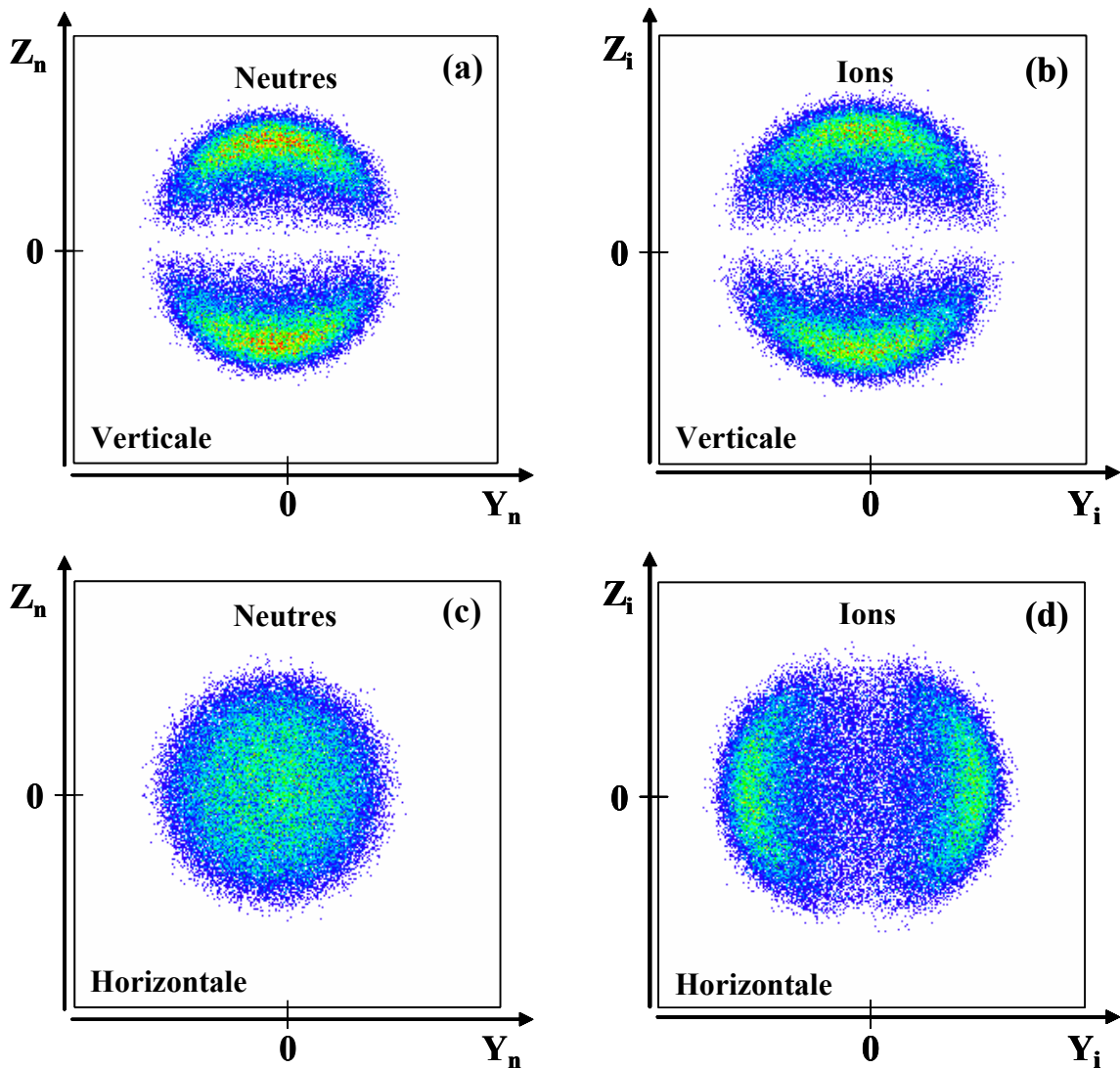


Figure IV.21. Images en position des neutres et des ions obtenues par la simulation dans le cas d'une excitation parallèle pour une polarisation **verticale** (a) et (b), et pour une polarisation **horizontale** (c) et (d).

L'énergie cinétique totale libérée et l'angle α entre l'axe de dissociation et l'axe de polarisation sont déterminés par le programme de traitement. On obtient alors la corrélation simulée donnée sur la figure IV.22.

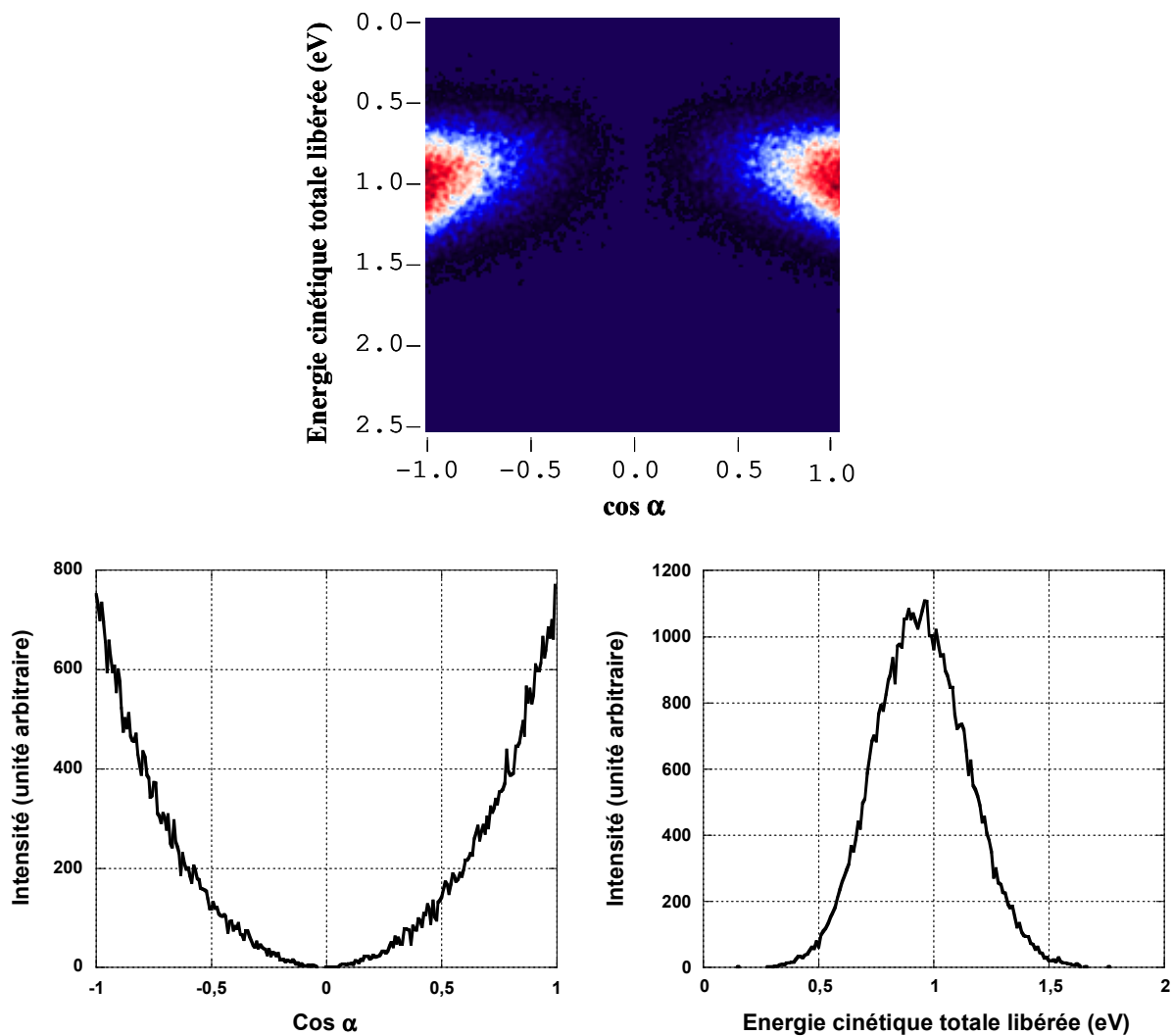


Figure IV.22. *Corrélation issue de la simulation en considérant une excitation parallèle représentant l'énergie cinétique totale libérée en fonction du cosinus de l'angle α et leur projection introduite dans à la simulation.*

La comparaison avec la figure IV.17 est elle aussi satisfaisante. L'excitation du dimère se fait majoritairement lorsque l'axe de dissociation et l'axe de polarisation sont colinéaires.

b. Interprétation grâce aux données spectroscopiques

D'après les règles de sélection énoncées précédemment, plusieurs transitions sont possibles à partir de l'état fondamental ${}^2\Sigma_u^+$ sans spin-orbite ou $I(1/2)_u$ avec spin-orbite. On peut considérer les transitions ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ et ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$ ou les transitions $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$, $I(1/2)_u \rightarrow I(3/2)_g$ ou encore $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$.

Gadéa et Paidarová [19] ont calculé les moments de transition dipolaire avec et sans interaction spin-orbite ainsi que Stevens *et al.* [22], Wadt [20, 23] et Miller *et al.* [24]. Leurs calculs sont présentés dans les figures IV.23 et 24.

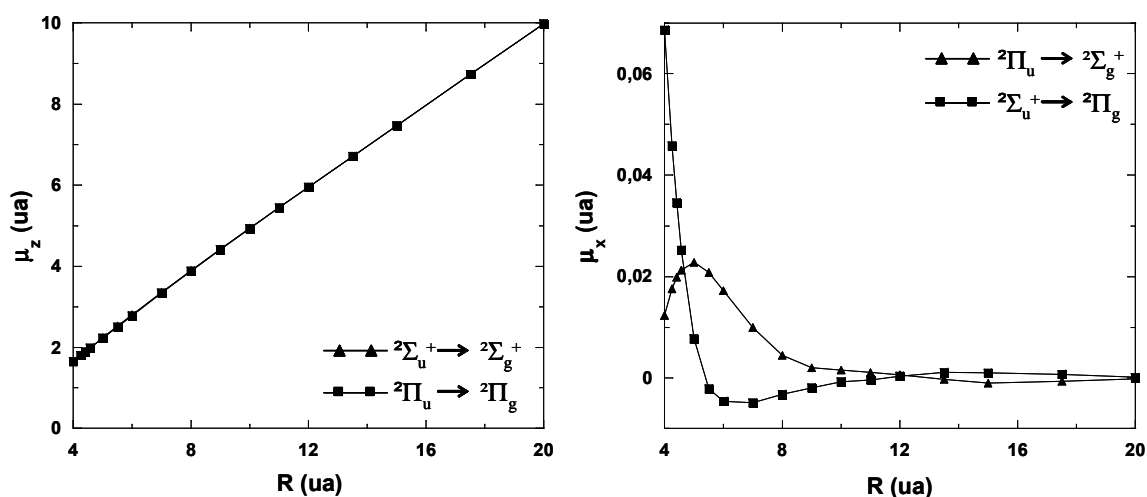


Figure IV.23. Moments de transition parallèle (μ_z) et perpendiculaire (μ_x) pour Ar_2^+ sans interaction spin-orbite.

Les moments des transitions ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ et ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$ sont importants et augmentent avec R , tandis que les moments des transitions ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ et ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$ sont plus petits et diminuent quand R augmente. Ces calculs furent confirmés par Moseley *et al.* [25] qui ont dû multiplier les résultats de Stevens *et al.* [22] par un facteur 1,7 pour être en accord avec les intensités d'absorption expérimentales. Stevens *et al.* [22] ont déterminé théoriquement les sections efficaces des transitions ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ et ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$ et ont alors prédit que la section efficace de photodissociation de ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ était 1000 fois supérieure à celle de ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$ ainsi que Wadt [23].

Lorsque l'on considère le couplage spin-orbite, le moment de transition majoritaire à partir de l'état fondamental $I(1/2)_u$ à courte distance d'équilibre correspond à une transition $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$ avec un moment de transition parallèle. A plus longue distance, le moment de transition pour $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$ devient majoritaire avec un moment parallèle important. Les moments de transition perpendiculaires sont comme précédemment beaucoup plus faibles que ceux parallèles.

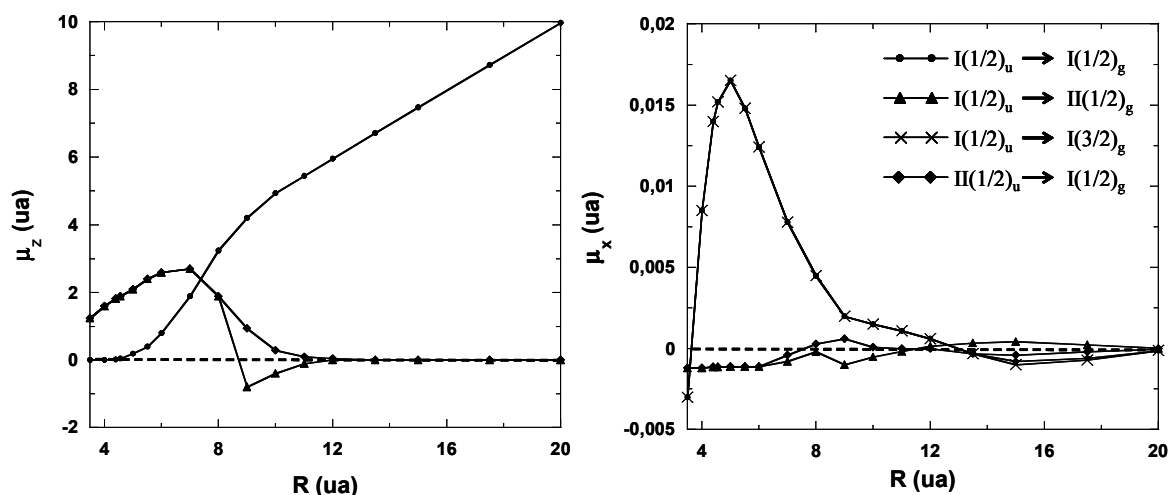


Figure IV.24. Moments de transition parallèle (μ_z) et perpendiculaire (μ_x) pour Ar_2^+ avec interaction spin-orbite.

D'après Moseley *et al.* [25] et d'après les coefficients de mélange spin-orbite, les états $I(3/2)_g$ et $I(1/2)_g$ ont un fort caractère ${}^2\Pi_g$ et les états $II(1/2)_g$ et $I(1/2)_u$ sont très similaires aux états ${}^2\Sigma_g^+$ et ${}^2\Sigma_u^+$, respectivement. Les transitions $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$ et $I(1/2)_u \rightarrow I(3/2)_g$ vont donc avoir un caractère fortement semblable à une transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$, autrement dit elles auront lieu lors d'excitations perpendiculaires. La transition $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$ va avoir un caractère semblable à ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ et aura lieu pour des excitations parallèles.

5) Conclusion

L'excitation du dimère d'argon avec un faisceau laser à 527 nm provoque une dissociation caractéristique d'une excitation parallèle de la molécule. Le phénomène mis en

jeu est alors une transition électronique de l'état fondamental $I(1/2)_u$ vers un état $II(1/2)_g$ (ou ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ sans spin-orbite). Nous avons vu que cette transition est permise par les règles de sélection spectroscopiques et est fortement probable compte tenu des moments de transition et de la section efficace de photodissociation présentés. D'autre part, la valeur mesurée de l'énergie cinétique totale libérée implique forcément une dissociation du dimère vers la limite haute de dissociation pour laquelle l'ion se trouve porté dans un état ${}^2P_{1/2}$ lorsque l'énergie interne moyenne des dimères est de 0,2 eV.

D. Photofragmentation de Ar_3^+

Après avoir testé et calibré le dispositif avec l'étude de la dissociation du dimère d'argon, nous avons étudié la photofragmentation du trimère Ar_3^+ selon le même procédé. Après l'excitation électronique du trimère, une ou plusieurs liaisons peuvent être rompues en fonction de l'énergie déposée par le photon. Les deux canaux de dissociation sont :



Compte tenu de la longueur d'onde du laser utilisé dans ces expériences, constituant un dépôt d'énergie de 2,35 eV, et de l'énergie de dissociation du dimère de l'ordre de 1,2 eV, le mécanisme en deux fragments n'est pas observé [26]. Les résultats présentés dans cette section ne vont donc concerner que les cas de fragmentation en trois corps.

1) Géométrie du trimère

Le trimère d'argon est un système étudié depuis de nombreuses années car il constitue un modèle simple pour caractériser de plus gros agrégats. Il a fait l'objet de nombreux calculs théoriques et expériences notamment pour définir la géométrie de son état fondamental et les caractéristiques de sa surface de potentiel. Plusieurs structures ont été proposées : soit sous forme d'un complexe ion-atome Ar_2^+-Ar [27, 28], soit d'un ion moléculaire symétrique Ar_3^+ [29, 30, 31, 32], soit caractérisé par une structure à deux minima [1, 33].

a. Isomères stable et métastable

Michels *et al.* [29] ont été les premiers à caractériser le trimère par un calcul de fonctionnelle de la densité. Ils prédirent que l'état fondamental de l'agrégat était de symétrie $^2E'$ avec une structure triangulaire (D_{3h}).

Par la suite, des calculs d'interaction de configuration (CI) [34], des calculs de types DIM [31, 35] et des calculs ab-initio (POL-CI) [30] ont prédit que la structure fondamentale de Ar_3^+ était linéaire avec un état de symétrie $^2\Sigma_u^+$.

D'autres calculs de Michels *et al.* utilisant une base plus large et une méthode d'interaction de configuration (CI) étendue ont indiqué que le trimère était linéaire et asymétrique [26]. Le fait marquant de ces calculs est qu'à l'approche de la géométrie d'équilibre du trimère, le potentiel de Ar_2^+-Ar est très plat, permettant une large amplitude de mouvement de l'atome d'argon.

Plus récemment, Doltsinis et Knowles [36] ont introduit des termes de correction dans la matrice Hamiltonienne pour les agrégats d'argon. L'apport de ces termes dans les techniques DIM a changé significativement les résultats. Hrivňák et Kalus [33] ont alors utilisé cette matrice pour calculer les géométries de Ar_3^+ . C'est sur la base de ces résultats que nous allons discuter la géométrie du trimère étudié.

Sur la surface d'énergie potentielle de Ar_3^+ , deux minima ont été trouvés correspondant à deux isomères du trimère : l'isomère linéaire (L) et l'isomère triangulaire (T). Une représentation schématique des deux isomères et leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau IV.2.



Isomère	Structure	D_e (eV)	D_0 (eV)	Energie de liaison (eV)	Répartition de charge
L		1,61	1,59	0,5 – 0,5	0,24 - 0,53 - 0,24
T		1,50	1,47	0,2 entre cœur et neutre 1,2 entre atomes du cœur	0,0 0,50 - 0,50

Tableau IV.2. *Caractéristiques des deux minima de la surface de potentiel de Ar_3^+ d'après Hrivňák et Kalus [33].*

L'état fondamental de géométrie linéaire a une énergie de liaison de 0,5 eV entre l'atome « cœur » et chacun des atomes périphériques. La charge est répartie sur les trois atomes comme cela est schématisé dans le tableau : $\cong 50\%$ sur le cœur et $\cong 25\%$ sur chacun des deux autres. La surface de potentiel offre le second minimum local à 150 meV au dessus de la forme L. Cette configuration correspond à la forme triangulaire avec un cœur ionique Ar_2^+ fortement lié (1,2 eV) et un atome neutre périphérique Ar faiblement lié (0,2 eV). Les deux isomères sont connectés par un état de transition dont les propriétés sont données dans le tableau IV.3 suivant :

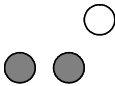
Structure de transition	D_e (eV)	Répartition de charges
	1,46	0,49 - 0,51

Tableau IV.3. *Caractéristiques de l'état de transition entre les deux isomères de Ar_3^+ d'après Hrivňák et Kalus [33].*

Sur la figure IV.25 est représenté le chemin de réaction entre l'isomère stable et l'isomère métastable et où la coordonnée de réaction correspond à la longueur Euclidienne dans l'espace de configuration de Ar_3^+ . D'après cette courbe, on constate aisément que

l'énergie interne de Ar_3^+ ne peut jamais excéder 230 meV [33, 37, 38] car au-delà le système dissocie suivant la voie $Ar_2^+ + Ar$.

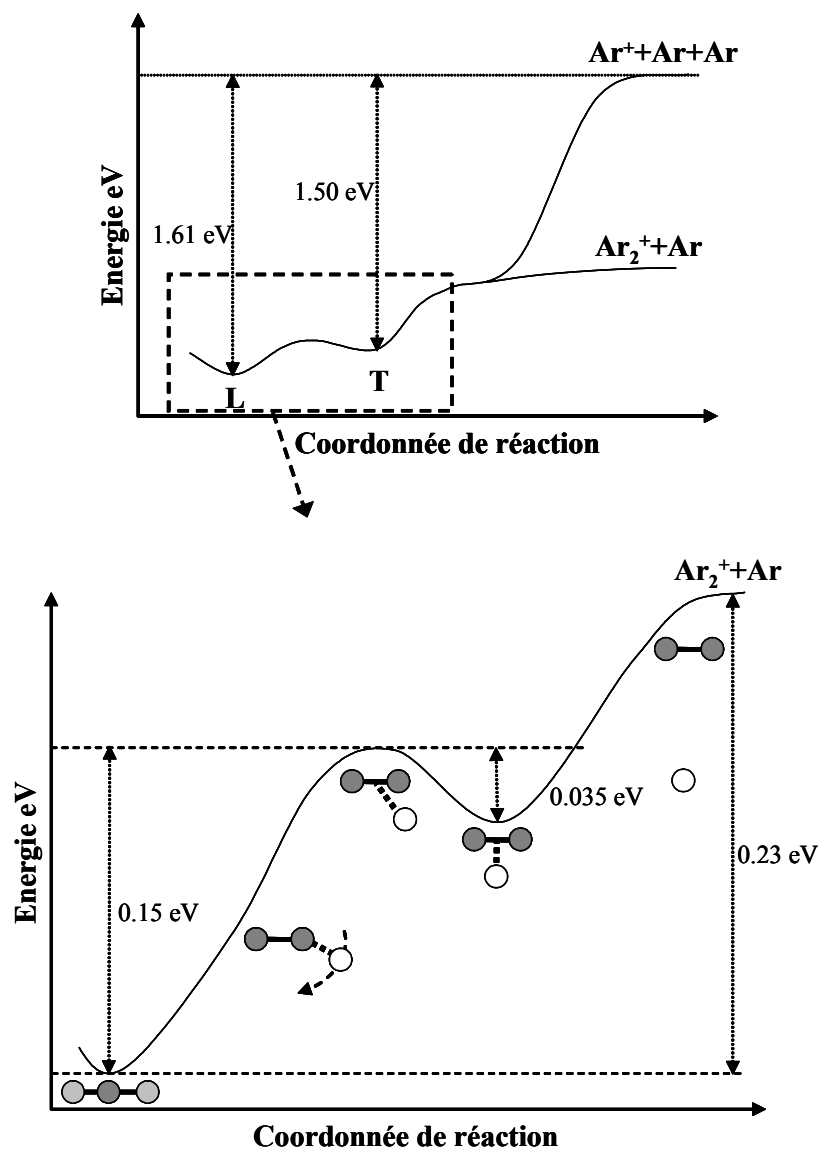


Figure IV.25. *Chemin de réaction entre les deux isomères de Ar_3^+ .
Le schéma du bas est un agrandissement de la zone encadrée en haut.*

Ainsi, le trimère d'argon ionique possède deux minima d'énergie avec deux géométries différentes. Dans son état fondamental, le plus bas en énergie, le trimère se trouve dans une géométrie linéaire et, dans le second minimum, sa géométrie est triangulaire. Discutons maintenant la géométrie des Ar_3^+ formés dans notre source.

b. Géométries de Ar_3^+ présentes dans notre expérience

Dans notre source d'agrégats et avec nos conditions expérimentales, nous formons majoritairement des Ar_3^+ dans une forme de type T. En effet, des expériences antérieures de fragmentation induite par collision de Ar_3^+ sur He réalisées par l'équipe [39], avec la même source, ont montré que seule une forme T était responsable du mécanisme de fragmentation de type « diatome »¹ observé, alors que le mécanisme de type « direct »² pouvait impliquer les deux isomères T et L. De la proportion des deux mécanismes de fragmentation observés, l'équipe a conclu qu'au moins 50 % de Ar_3^+ est produit sous une forme T ou plus exactement sous forme d'un dimère chargé Ar_2^+ et d'un atome faiblement lié périphérique gravitant autour du cœur ionique.

D'autre part, les conditions de source utilisées dans notre expérience ne peuvent pas conduire majoritairement à la production de trimères froids. Nous savons seulement que les Ar_3^+ ont moins de 230 meV d'énergie interne comme nous l'avons vu précédemment. Ces deux raisons confirment l'hypothèse d'une géométrie du trimère dite « floppy » dans laquelle un atome Ar tourne autour d'un cœur ionique Ar_2^+ . Ceci a d'ailleurs été confirmé par l'étude de l'échange de charge $Ar_3^+ + Ar$ fait par l'équipe [41]. Une géométrie similaire a été observée dans le cas des agrégats $(CO_2)_n^+$ [42] et les agrégats $(N_2)_n^+$ [43] par l'analyse des spectres de photodissociation. En effet, l'existence d'une transition caractéristique du $(CO_2)_2^+$ dans les spectres de $(CO_2)_n^+$ ($n \leq 10$) a mis en évidence qu'un dimère ionique $(CO_2)_2^+$ demeurerait intact après l'addition d'atomes neutres autour de ce cœur ionique. Des observations similaires ont été faites dans le cas des agrégats $(N_2)_n^+$ [44, 45] concrétisant le modèle de cœur ionique au sein d'agrégats homologues. Ce modèle a été utilisé pour expliquer les spectres de photoélectron et d'énergie pour des systèmes tels que $(O_2)_n^-$ [46] et $(CO_2)_n^-$ [47, 48].

¹ Mécanisme selon lequel un des atomes du cœur Ar_2^+ après transfert d'impulsion binaire avec la cible entraîne avec lui le second atome du cœur fortement lié [40].

² Mécanisme selon lequel l'atome touché par la cible est éjecté sans interaction avec les autres partenaires.

2) Résultats : analyse en temps et en position

L'expérience réalisée sur le trimère Ar_3^+ est similaire à celle effectuée sur le dimère Ar_2^+ . Les positions et les temps d'arrivée des fragments sur les détecteurs sont enregistrés en coïncidence pour chacune des deux polarisations (verticale et horizontale) du laser. L'analyse se fait de la même façon en observant tout d'abord les positions et les temps d'arrivée des fragments sur les détecteurs puis en déterminant les énergies cinétiques totales libérées et l'orientation des axes de dissociation de Ar_3^+ par rapport à la polarisation. On verra que le diagramme de Dalitz (paragraphe IV.B.2.f.) constitue une autre méthode d'analyse des résultats dans le cas de fragmentation en trois corps.

a. Polarisation verticale

Les données expérimentales mesurées pour le trimère lorsque la polarisation du laser est verticale (axe z) sont données dans la figure IV.26 pour les fragments neutres et ioniques.

On constate, pour les deux types de fragments, une image composée de deux lobes localisés en haut et en bas semblables à ceux observés dans le cas de Ar_2^+ en polarisation verticale (figure IV.12). Cependant, une nouvelle composante apparaît au centre des images, notamment dans le cas des neutres. Le fait d'avoir cette composante centrale indique qu'un fragment n'est pas dévié lors de la dissociation, c'est-à-dire qu'un fragment n'acquière pas ou très peu d'énergie suite à l'excitation électronique. Les fragments non déviés sont alors considérés comme « spectateur » dans le mécanisme d'excitation et de fragmentation qui en résulte. Le plus souvent, cet atome spectateur est neutre. Les rares cas où le spectateur est ionique seront discutés plus loin dans cette section.

A partir de ces observations, il est possible de réaliser un raisonnement équivalent à celui effectué dans le cas de Ar_2^+ et de construire une représentation schématique de la dissociation en représentant le trimère dans une configuration en vitesse. Cette représentation est donnée sur la figure IV.27. Si la charge est portée par l'atome dont la vitesse est dirigée vers le haut, les trajectoires des fragments vont être celles dessinées en rouge qui conduisent à un impact du fragment ionique, après déviation par le champ électrique de l'analyseur, sur le

haut du détecteur des ions et l'impact du neutre sera sur le bas du second détecteur. Inversement, si la charge est située sur l'atome ayant la vitesse de dissociation dirigée vers le bas, les trajectoires suivies sont celles dessinées en bleu. L'atome spectateur, le plus souvent neutre, et apparaissant en noir sur cette figure, n'est pas dévié par l'analyseur et continue sur sa trajectoire initiale pour aller frapper le détecteur de neutres en son centre.

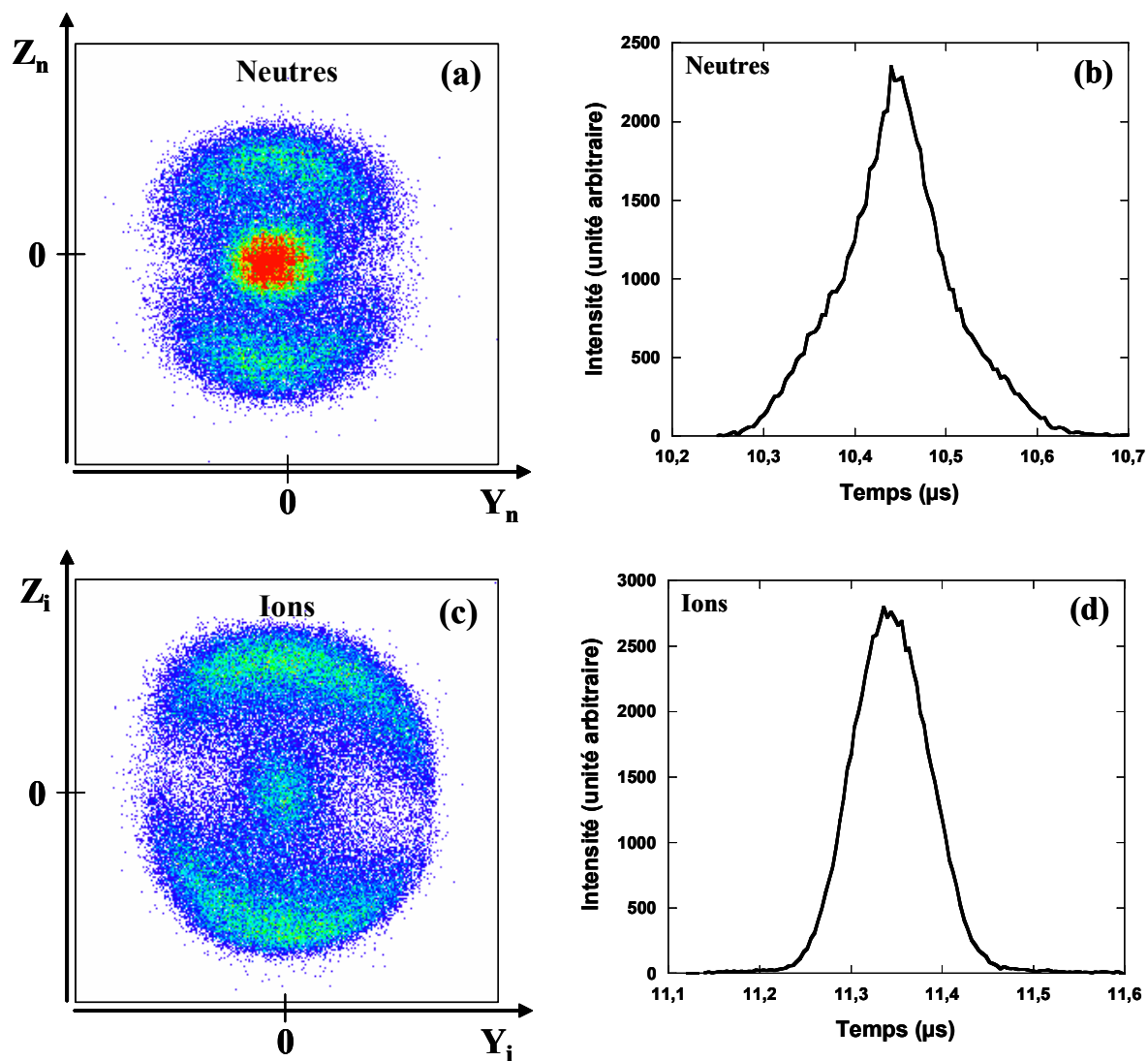


Figure IV.26. Résultats expérimentaux issus de la dissociation de Ar_3^+ avec une polarisation **verticale** : (a) image obtenue pour les fragments **neutres** et le spectre de temps de vol (b), (c) image obtenue pour les fragments **ioniques** et le spectre de temps de vol (d).

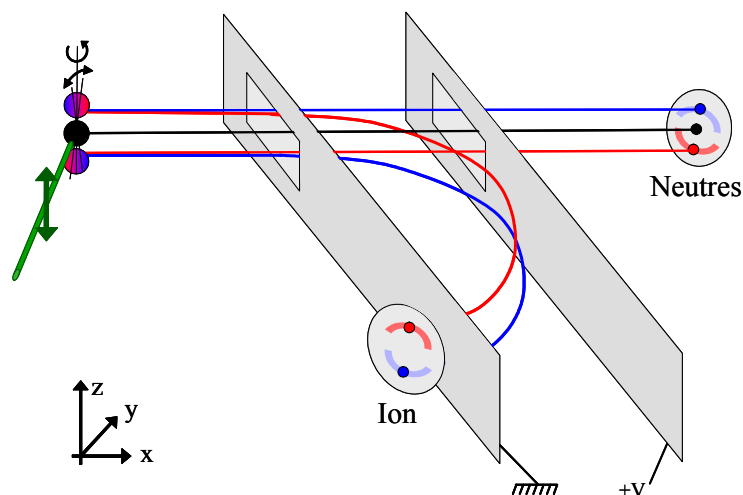


Figure IV.27. Représentation schématique d'une dissociation de Ar_3^+ , représenté en vitesse, avec une polarisation **verticale** (axe z) lors d'une excitation **parallèle** à l'axe formé par la dissociation des deux fragments les plus rapides. Deux trajectoires possibles : rouge ou bleue suivant les positions initiales des fragments neutres et ioniques.

Les deux spectres de temps de vol de la figure IV.26 montrent des pics simples, comme pour Ar_2^+ (figures IV.12) quand la dissociation se produit le long de l'axe de polarisation verticale. Ces temps sont centrés autour de $10,44 \mu s$ et $11,33 \mu s$ pour les neutres et les ions respectivement. La différence de temps d'arrivée entre le dimère et le trimère est due au fait que l'énergie du système initial (6000 eV) est inchangée et par conséquent les fragments du trimère se retrouvent, dans le laboratoire, à des énergies moindres (2000 eV) que celles des fragments du dimère (3000 eV) d'où une différence de vitesse de propagation principale.

b. Polarisation horizontale

Pour une polarisation horizontale, c'est à dire selon le même axe que le faisceau incident (axe x), les résultats pour les neutres et les ions sont donnés sur la figure IV.28. Comme précédemment la ressemblance avec les résultats de photofragmentation de Ar_2^+ (figure IV.15) est frappante. La composante centrale observée avec la polarisation verticale est également présente sur ces images, ce qui indique toujours la présence d'un atome spectateur lors de la dissociation du trimère.

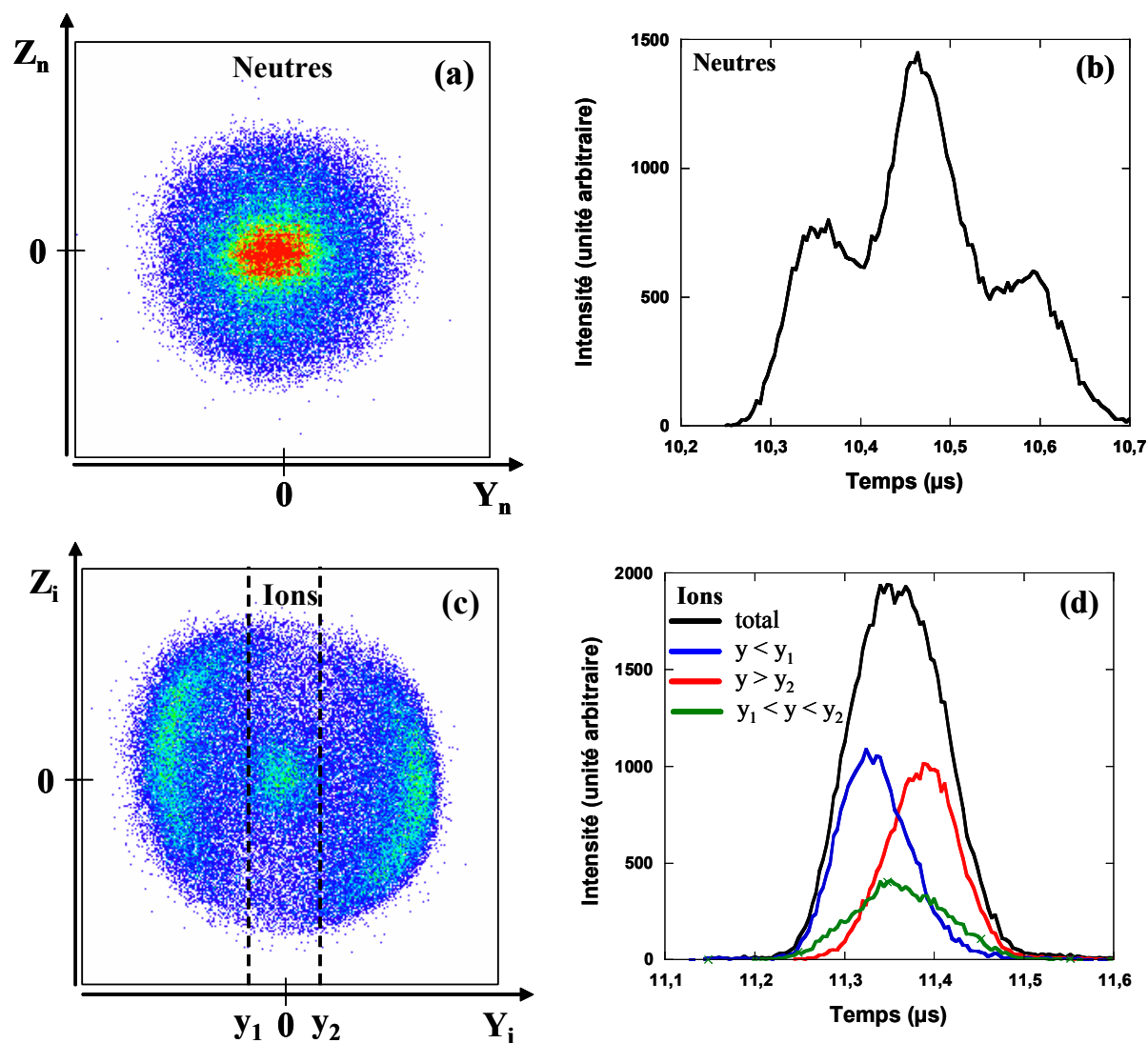


Figure IV.28. Résultats expérimentaux issus de la dissociation de Ar_3^+ avec une polarisation **verticale** : (a) image obtenue pour les fragments **neutres** et le spectre de temps de vol (b), (c) image obtenue pour les fragments **ioniques** et les spectres de temps de vol total et filtrés pour $y < y_1$, $y_1 < y < y_2$ et $y > y_2$ (d).

Une même représentation schématique peut être réalisée et est donnée dans la figure IV.29 où l'atome dit spectateur apparaît en noir et les trajectoires des deux autres atomes en rouge et en bleue sont équivalentes à celles présentées dans le cas de Ar_2^+ (figure IV.14).

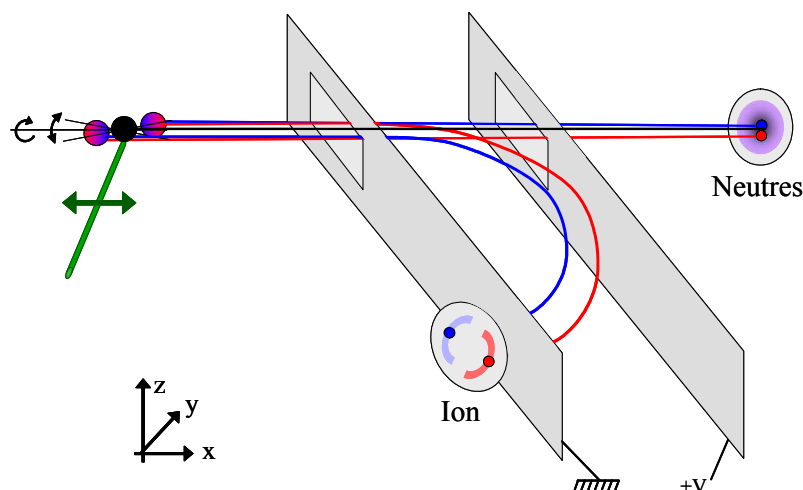


Figure IV.29. Représentation schématique d'une dissociation du trimère, représentée en vitesse, avec une polarisation **horizontale** (axe x) lors d'une excitation **parallèle**. Deux trajectoires possibles : rouge ou bleue suivant les positions initiales des fragments neutres et ioniques.

Les spectres de temps de vol sont quant à eux légèrement différents. Pour les neutres, trois pics en temps sont enregistrés (figure IV.28 (b)). Les deux pics extérieurs correspondent aux deux pics observés dans le cas du dimère. Ils proviennent d'un effet avant-arrière lors de dissociations le long de l'axe x . Dans le laboratoire, les atomes qui subissent cet effet vont acquérir plus ou moins d'énergie donc de vitesse selon l'axe de la dissociation. Ils sont le reflet de l'énergie cinétique totale libérée dans le système (nous verrons plus précisément la valeur de l'énergie dans la suite). Le pic central est la signature d'un atome spectateur qui n'a pas emporté d'énergie durant la fragmentation. Pour le spectre de temps de vol des ions, les positions ont été sélectionnées pour $y < y_1$, $y_1 < y < y_2$ et $y > y_2$ mettant en évidence les trois composantes de vitesse comme pour les neutres (figure IV.28 (d)).

La forte similitude des distributions observées pour Ar_3^+ et Ar_2^+ suggère qu'un mécanisme équivalent à celui observé dans Ar_2^+ se produit dans Ar_3^+ . La géométrie de Ar_3^+ produit dans notre source est celle d'un dimère ionique avec un atome neutre gravitant autour. Ces deux éléments nous conduisent à proposer le mécanisme d'excitation suivant : l'excitation électronique du trimère se produit lorsque l'axe du cœur ionique Ar_2^+ est aligné avec l'axe de polarisation (excitation parallèle), laissant le troisième atome peu lié spectateur de l'excitation et ne modifiant pas ou très faiblement les transitions de types $\Sigma \rightarrow \Sigma$ observées

précédemment dans le dimère. Nous reviendrons plus précisément sur ce point dans la suite de l'analyse.

3) Résultats : analyse en énergie et en angle

A partir des énergies cinétiques réduites de chaque fragment, nous construisons le diagramme de Dalitz de la figure IV.30. Ce diagramme est symétrique par rapport à l'axe vertical du fait de l'indiscernabilité des deux fragments neutres. Deux structures importantes apparaissent aux points E. Elles correspondent à la dissociation symétrique linéaire du fragment ionique et d'un des fragments neutres emportant chacun 50 % de l'énergie cinétique du système, le troisième fragment restant immobile (schéma du bas sur la figure). Ces structures confirment l'hypothèse discutée précédemment sur le fait que deux des fragments (un ionique et un neutre rapides) subissent de manière importante l'excitation électronique laissant le troisième corps neutre spectateur.

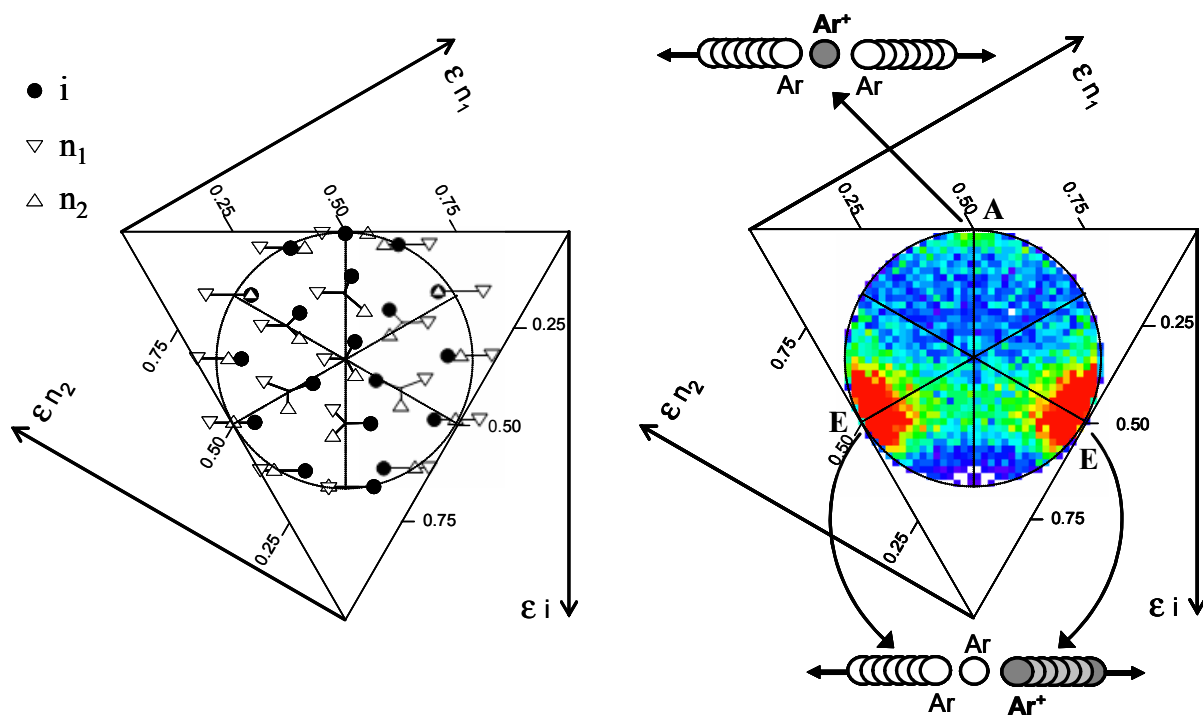


Figure IV.30. Diagramme de Dalitz de la photodissociation de Ar_3^+ .

Schéma des dissociations représentées en vitesse.

On remarquera cependant une troisième structure située autour du point A, de l'ordre de 10 %. Elle correspond à un mécanisme dans lequel les deux fragments neutres emportent toute l'énergie disponible en laissant l'ion au repos (schéma supérieur sur la figure). Cette structure est associée au pic central observé sur les figures IV.26 et 28. Deux explications peuvent être proposées pour comprendre ce deuxième processus :

- La première consiste à considérer la géométrie du trimère parfaitement linéaire. Cette géométrie, on l'a vu, existe mais est très peu probable dans notre source compte tenu de l'énergie interne des trimères formés. Néanmoins, si certains trimères sont sous cette forme, la charge est localisée sur l'atome central avec une probabilité de 50 %. Suite à l'excitation laser, ces trimères peuvent fragmenter en trois morceaux laissant la charge au centre. Cependant, la forme linéaire ne casse linéairement que lorsque celle-ci l'est parfaitement, impliquant par là que la molécule est très froide et complètement rigide ; dans le cas contraire, la molécule se fragmente en étoile introduisant une structure plus centrale sur le diagramme de Dalitz. La dissociation linéaire observée sur le diagramme ne peut a priori donc pas être expliquée par ce type d'agrégat froid excluant une interprétation liée à une géométrie linéaire du trimère.

- La seconde explication, plus probable, fait intervenir un échange de charge en voie de sortie entre l'atome spectateur initialement neutre et le fragment ionique. En effet, considérons la géométrie du trimère avec un cœur ionique Ar_2^+ et un atome neutre gravitant autour comme nous l'avons discuté auparavant. L'excitation électronique est absorbée par le dimère ionique qui se dissocie en un fragment neutre et un ionique. Le fragment ionique, qui possède une énergie cinétique élevée dans le référentiel du centre de masse, peut passer au voisinage de l'atome spectateur et échanger sa charge avec ce dernier (figure IV.31). L'échange de charge étant un mécanisme résonant dans le cas $Ar^+ + Ar$, il est fortement probable qu'il se produise. Lors d'un tel mécanisme électronique, il n'y a pas nécessairement de transfert d'impulsion puisque cela peut se produire à grand paramètre d'impact. On obtient deux fragments neutres rapides et un fragment ionique lent. Cette hypothèse a été discutée par Snodgrass *et al.* [1] pour expliquer la présence d'un ion lent dans leurs expériences. Nous reviendrons sur cette interprétation par la suite.

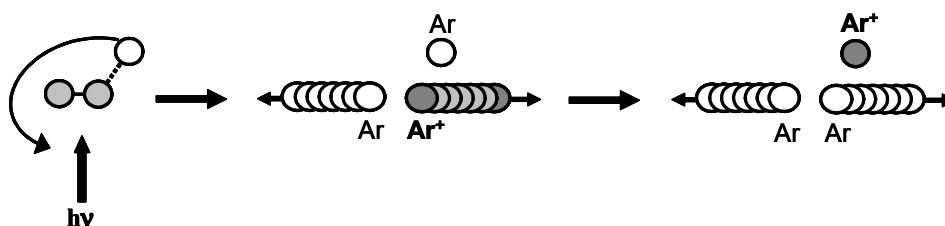


Figure IV.31. *Schéma du mécanisme d'échange de charge lors de la séparation des fragments.*

Regardons maintenant ce qu'il en est de l'analyse en énergie cinétique et en angle de la dissociation du trimère induite par l'excitation laser. Pour réaliser cette étude, nous utilisons deux grandeurs physiques particulières caractéristiques de la fragmentation, qui sont accessibles à partir de la connaissance des vecteurs vitesse des fragments : l'énergie cinétique relative et l'orientation α de l'axe de dissociation des deux particules les plus rapides, le plus souvent l'ion et un des deux neutres, dans le référentiel du centre de masse par rapport à l'axe de polarisation (figure IV.32).

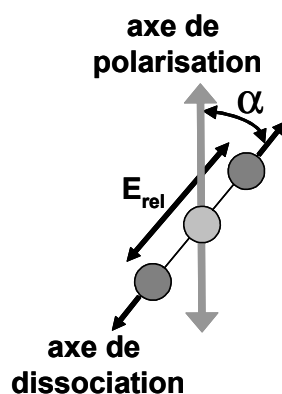


Figure IV.32. *Grandeurs physiques utilisées pour l'étude du trimère (représentation en vitesse).*

L'analyse est réalisée en examinant les diagrammes bidimensionnels de l'énergie cinétique totale libérée en fonction de l'orientation α histogrammée en cosinus (figure IV.33). Les résultats présentés dans cette section sont obtenus dans le cas de la polarisation horizontale. Le cas de la polarisation verticale également traité nous a conduit au même diagramme. Toutefois, dans le cas de la polarisation verticale, nous sommes confrontés au

problème de temps mort du détecteur des neutres utilisé actuellement. En effet, il est maintenant nécessaire de détecter en quasi-simultanéité les deux fragments neutres. Pour la polarisation horizontale, ce problème est moindre grâce à l'effet de la dissociation avant-arrière le long de l'axe x qui sépare temporellement les fragments de 70 ns environ, au-delà du temps mort du détecteur (40 ns).

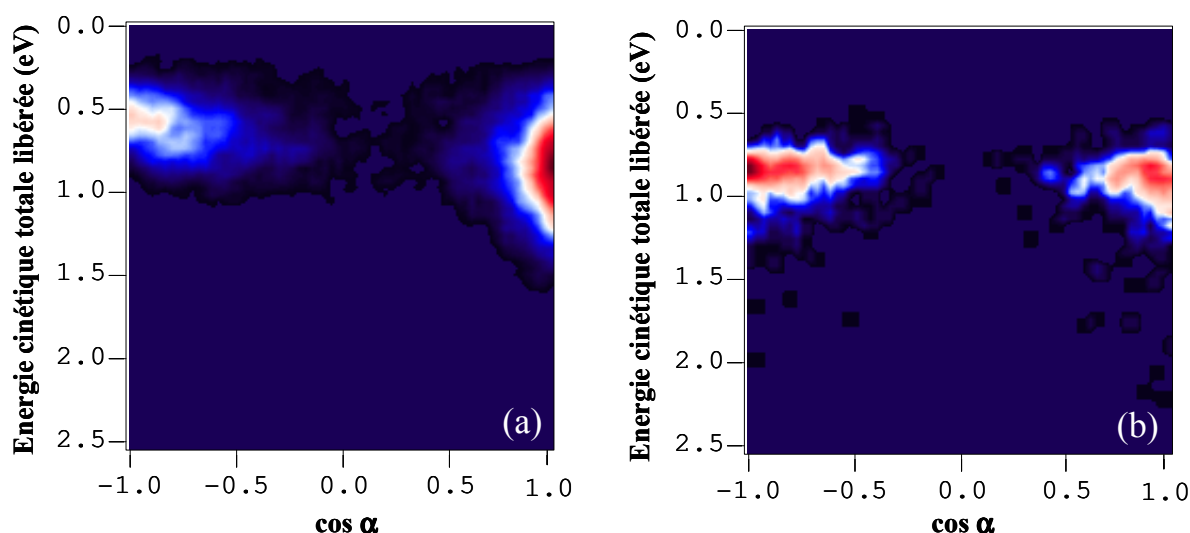


Figure IV.33. Représentation bidimensionnelle de l'énergie cinétique totale libérée en fonction du cosinus de l'angle α

(a) filtré pour ion - neutre rapides, (b) filtré pour neutre - neutre rapides.

La première observation des corrélations obtenues est basée sur les caractéristiques angulaires de la fragmentation. Comme dans le cas de Ar_2^+ , on remarque une distribution piquée autour de $\cos \alpha = 1$ et -1 ($\alpha = 0$ et 180°). Ces angles correspondent à des dissociations pour lesquelles l'excitation s'est réalisée lorsque l'axe défini par le cœur Ar_2^+ est colinéaire à l'axe de polarisation du laser.

La seconde observation est basée sur les propriétés énergétiques. Sur la figure IV.33 (a), on constate que les deux composantes en angle n'ont pas la même énergie moyenne. Les deux projections en énergie pour les petits angles et les grands angles sont représentées sur la figure IV.34 (a). Il ne faut ici tenir compte que de la contribution à 180° . En effet, lors de l'acquisition des données, le cône de diffusion des ions est légèrement tronqué à cause de la taille du détecteur. Les particules les plus énergétiques apparaissent sur

le bord gauche ou droit du détecteur. Ainsi, l'impact des ions sur le détecteur a été légèrement décalé en jouant sur la tension d'analyseur pour ne tronquer qu'une seule des deux composantes, soit un seul des deux lobes gauche ou droit dans le cas d'une polarisation horizontale. Les événements perdus correspondent donc à des ions plus énergétiques et ceci explique le décalage de la contribution vers les basses énergies du pic à $\cos \alpha = -1$.

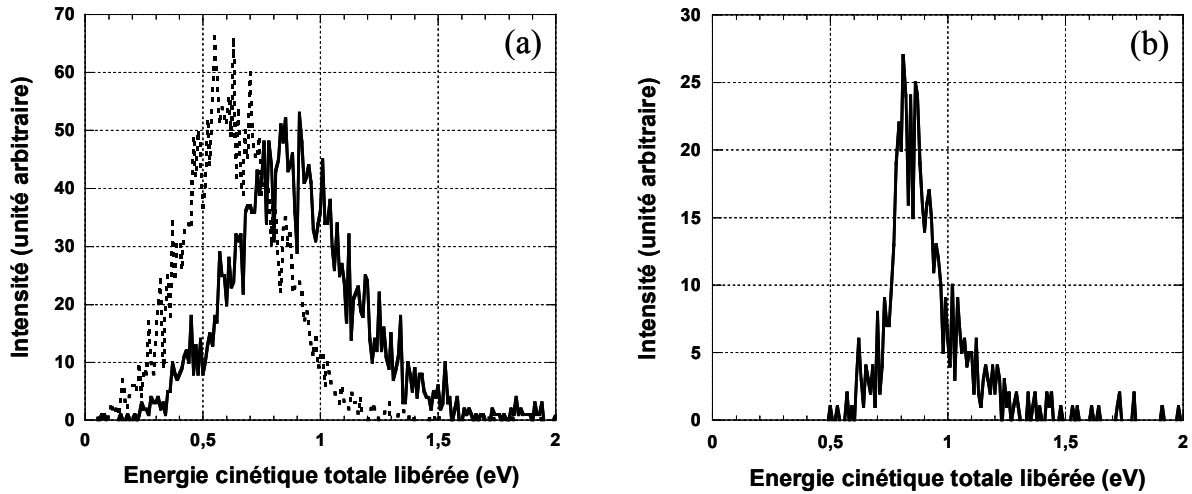


Figure IV.34. *Projections en énergie cinétique totale libérée.*

(a) *cas de ion – neutre rapides, en trait plein $\cos \alpha > 0$ et en pointillés $\cos \alpha < 0$.*

(b) *cas de neutre – neutre rapides.*

Nous avons filtré les résultats pour ne garder que les 10 % d'évènements où les deux fragments neutres sont rapides et l'ion lent (pic central des figures IV.26 et 28 et structure A du diagramme de Dalitz (figure IV.30)). On obtient alors la figure IV.33 (b). Sur cette corrélation, on retrouve les deux composantes à $\alpha = 0$ et 180° et une même énergie cinétique moyenne pour les deux contributions (figure IV.34 (b)). Cette énergie est de 0,85 eV, valeur qui n'est pas surprenante. Sur la base du modèle de géométrie du trimère constitué d'un dimère ionique fortement lié (1,2 eV) et d'un atome peu lié (0,2 eV) gravitant autour, l'énergie, apportée par le photon de 2,35 eV, nécessaire pour rompre les deux liaisons est de l'ordre de 1,4 eV, laissant 0,90 eV dans le système ce qui est proche de la valeur observée. De plus, la quantité d'énergie observée dans le cas du dimère (1 eV) moins l'énergie de liaison du troisième atome spectateur (0,2 eV) conduit également à une valeur proche de celle observée ici. L'énergie interne du trimère, autour de 0,1 eV, n'est pas considérée dans ce raisonnement et peut être à l'origine des différences entre l'énergie observée et les énergies prévues.

Avec cette analyse, nous montrons de nouveau dans le trimère ionique la présence d'un système ionique à deux corps préférentiellement excité par le laser et formant des fragments rapides après dissociation, le plus souvent un ion et un neutre, et la présence d'un atome spectateur du mécanisme d'excitation, le plus souvent un neutre. Nous avons également mis en avant un possible mécanisme d'échange de charge en voie de sortie expliquant la dissociation en deux fragments neutres rapides et un ion lent.

4) Les fragmentations par collision

Nous avons réalisé, récemment, des expériences de fragmentation induite par collision ou par échange de charge des agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+ avec une cible d'argon. Le détail de ces expériences est donné dans la thèse de Iyas Ismail et dans l'article correspondant [41, 49]. Je ne présente ici que les éléments utiles à l'interprétation de la photofragmentation du trimère.

Les expériences de fragmentations induites par collision sur des cibles d'argon ont également montré, lors de dissociation en trois fragments $\overline{Ar_3^+} + Ar \rightarrow \overline{Ar^+} + \overline{Ar} + \overline{Ar} + Ar$, la présence d'ions lents. Leur proportion est identique à celle observée en photofragmentation. En effet, lorsqu'on sélectionne seulement les contributions dues aux processus électroniques correspondant à des faibles angles de diffusion, c'est-à-dire pour les dissociations à grand paramètre d'impact, un diagramme de Dalitz similaire à celui obtenu pour la photoexcitation du trimère (figure IV.30) est obtenu (figure IV.35). On retrouve une contribution importante au point E pour des dissociations avec un ion et un neutre rapides laissant un fragment neutre spectateur, ainsi que la faible contribution au point A des dissociations en deux fragments neutres rapides et un ion lent.

C'est sur ce même dispositif expérimental, avec la même source d'agrégats, que le groupe avait effectué les expériences de fragmentation d'agrégats d'argon sur des cibles d'hélium [39]. L'équipe avait alors mis en évidence qu'au moins 50 % des trimères étaient sous une forme T « *floppy* ». La contribution d'ions lents observée est donc imputable au mécanisme d'échange de charge en voie de sortie mentionné préalablement.

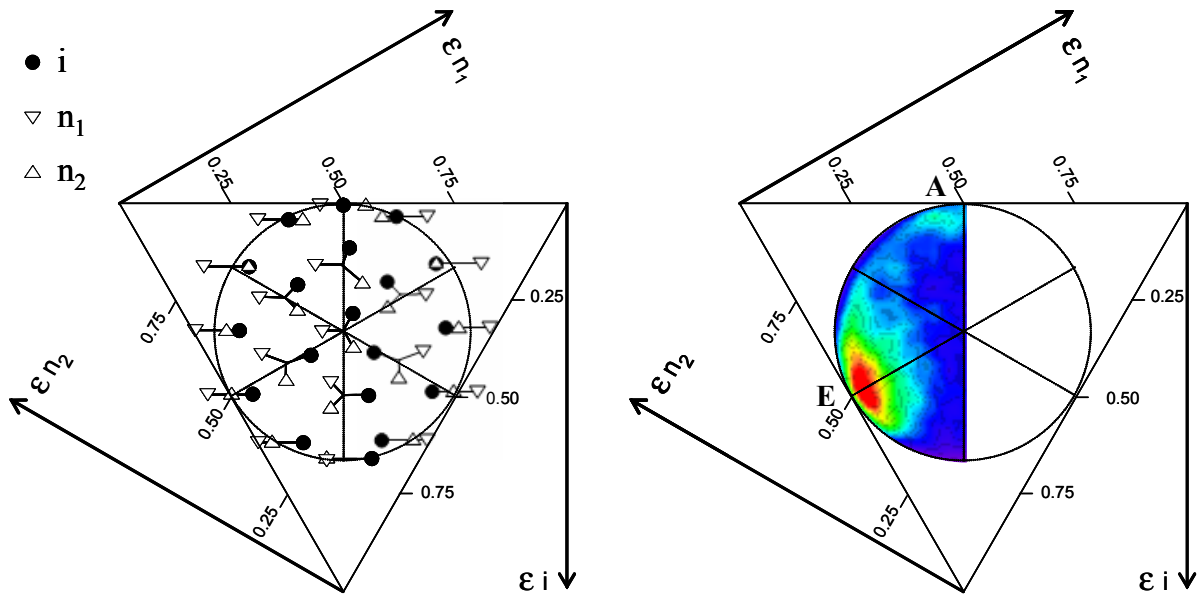


Figure IV.35. *Diagramme de Dalitz de la dissociation induite par collision*

$\overline{Ar_3^+} + Ar \rightarrow \overline{Ar^+} + \overline{Ar} + \overline{Ar} + \overline{Ar} + Ar$ sélectionné pour les mécanismes électroniques.

D'autre part, les expériences d'échange de charge $\overline{Ar_3^+} + Ar \rightarrow \overline{Ar} + \overline{Ar} + \overline{Ar} + Ar^+$ ont mis en évidence de nouvelles similitudes entre les systèmes Ar_2^+ et Ar_3^+ . Lorsque l'on compare les diagrammes d'énergie cinétique relative des fragments en fonction de l'angle de dissociation (figure IV.36), l'hypothèse d'un cœur ionique Ar_2^+ au sein du trimère est de nouveau étayée. Sur la figure IV.36 (a), représentant les résultats pour le dimère, nous observons une composante à faible énergie due aux dimères vibrationnellement excités formés par ionisation directe des dimères neutres et aux dimères dans l'état métastable (Chapitre III) et une autre à plus haute énergie aux environs de 1,4 eV due aux dimères relativement froids provenant de l'évaporation de plus gros agrégats (voir section III.B.). Par contre, pour le trimère (figure IV.36 (b)), l'énergie interne étant inférieure à 230 meV, on peut considérer que le cœur ionique supposé est dans les plus bas niveaux vibrationnels. En comparant les deux corrélations, on constate effectivement que l'énergie maximale du trimère correspond à la composante froide du dimère et que la composante chaude du dimère a disparu. De plus, pour ces deux composantes à 1,4 eV (figure IV.36 (a) et (b)), les distributions angulaires sont identiques, soulignant ainsi la similitude des deux systèmes.

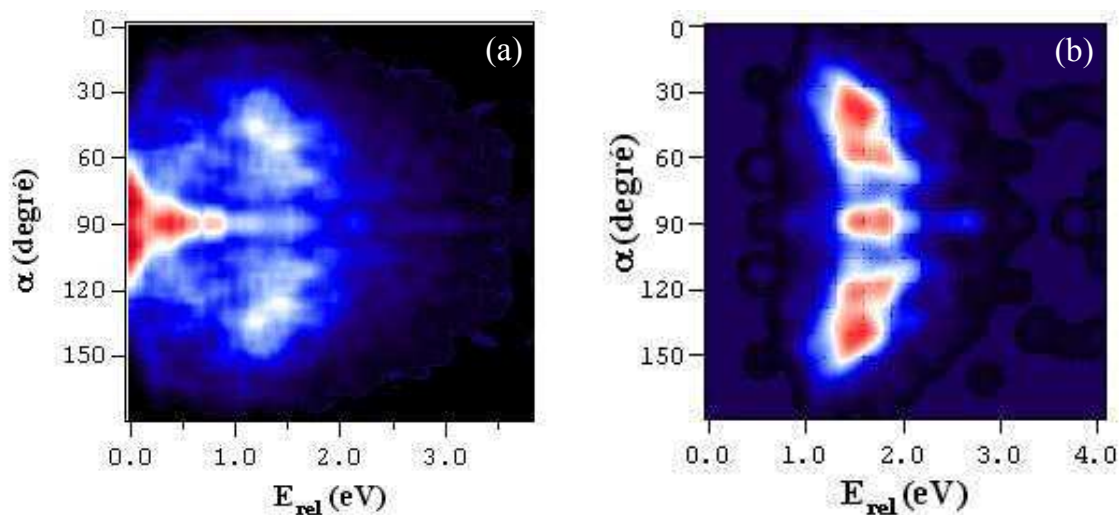


Figure IV.36. Corrélation de l'énergie cinétique relative en fonction de l'angle α de dissociation pour les deux systèmes dans le cas de processus d'échange de charge.

(a) Ar_2^+-Ar , (b) Ar_3^+-Ar .

Par ces comparaisons dimère – trimère dans différents processus d'excitation, on confirme, là encore, la structure géométrique du trimère avec un dimère ionique et un atome périphérique. Lors de mécanismes électroniques, seul le dimère chargé intervient laissant l'atome périphérique spectateur.

5) Comparaison avec la simulation

Nous avons réalisé la même simulation que celle faite pour Ar_2^+ en considérant que le trimère est formé d'un dimère ionique et d'un atome périphérique. Les images obtenues sont présentées sur la figure IV.37 dans le cas d'une polarisation verticale et horizontale pour les neutres et les ions. La distribution de l'énergie de dissociation est représentée par une gaussienne de largeur à mi-hauteur 0,8 eV et centrée sur la valeur mesurée expérimentalement (0,85 eV).

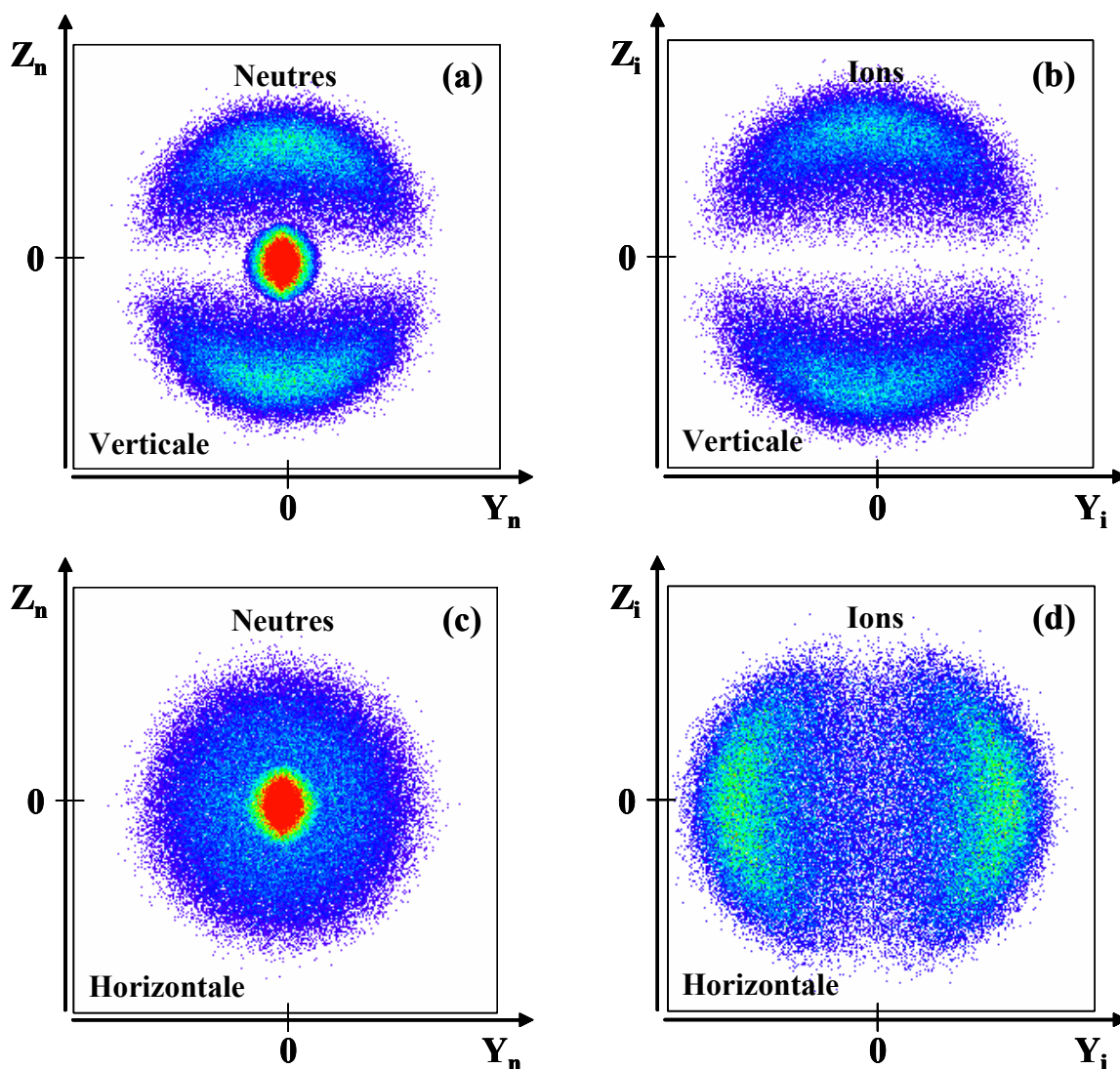


Figure IV.37. Images en position des neutres et des ions obtenues par la simulation dans le cas d' une excitation parallèle pour une polarisation verticale (a) et (b), et pour une polarisation horizontale (c) et (d).

Ces résultats sont très comparables aux images expérimentales des figures IV.26 et 28 et confortent l'hypothèse proposée sur la nature de la dissociation du trimère.

6) Interprétation

a. Discussion générale

Il est intéressant de placer ce travail au sein des expériences réalisées par d'autres auteurs afin de discuter de la validité des différentes interprétations.

Utilisant une excitation laser polarisée, de nombreux groupes [1-7, 50] ont mesuré l'énergie cinétique du photofragment ionique Ar^+ . Ils observent deux composantes : l'une à haute énergie dont l'intensité dépend de l'orientation de la polarisation, et l'autre à basse énergie isotrope vis-à-vis de la polarisation.

Pour compléter ces observations, des expériences de mesures de temps de vol [7-9] des particules neutres ou ioniques ont révélé la présence d'une structure centrale et d'une structure avant-arrière caractéristiques de fragments rapides et lents. De nombreuses interprétations ont été présentées, basées sur les états électroniques mis en jeu, sur la géométrie initiale du trimère ou bien encore sur des transitions adiabatiques ou non-adiabatiques. En particulier, Haberland *et al.* [8] ont réalisé des mesures en faisant varier la température du trimère avec de l'hélium pour favoriser la géométrie linéaire.

L'ensemble des auteurs [1, 3, 5, 8, 9, 26, 51-56] s'accordent pour dire que si le trimère Ar_3^+ est dans la forme linéaire $D_{\infty h}$, la transition majoritaire dans le visible, autorisée par les règles de sélection, est la transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$. Une seconde transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$, elle aussi permise, existe mais avec un moment de transition beaucoup plus faible. D'après Gadéa *et al.* [56], le moment dipolaire de la transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$ est de 0,51 ua alors que celui de la transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ est de 24,6 ua. Cependant, d'autres transitions interdites par symétrie comme ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_u$ [8, 56] et ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_u^+$ [8] peuvent devenir autorisées lorsque le mode de *bending* est excité ou lorsque la distorsion antisymétrique du trimère augmente. Néanmoins, ces transitions sont 1000 fois moins intenses dans la géométrie $D_{\infty h}$ que dans la géométrie triangulaire C_{2v} . Gadéa *et al.* ont calculé le spectre d'absorption du trimère donné dans la figure IV.38.

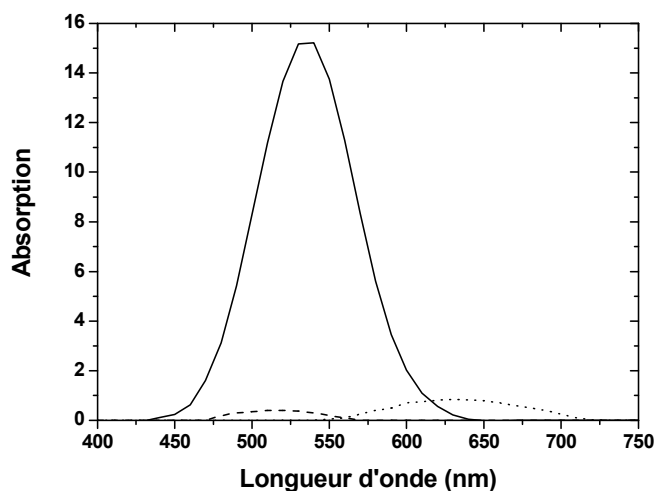


Figure IV.38. Spectre d'absorption de Ar_3^+ ($D_{\infty h}$) pour trois transitions différentes [56] : trait plein : transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$, tirets : transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$, pointillés : transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_u$.

Pour interpréter les résultats, certains de ces auteurs [3, 52] ont cependant considéré la forme triangulaire C_{2v} , avec en général un cœur ionique Ar_2^+ et un atome périphérique. D'après Woodward *et al.* [3], cette configuration est la plus favorable pour maximiser l'absorption. Sur la figure IV.39 est représentée le diagramme de corrélation des états électroniques de Ar_3^+ entre les symétries $D_{\infty h}$ et C_{2v} . On constate en passant de $D_{\infty h}$ à C_{2v} que le nombre de transitions permises est doublé. Il y a deux transitions parallèles permises et deux perpendiculaires en C_{2v} . Parmi elles, la transition $2^2B_2 \rightarrow 2^2A_1$, interdite en $D_{\infty h}$, devient permise en C_{2v} . L'état du produit (${}^2\Sigma_g^+$) est répulsif et par conséquent l'excitation va mener directement à l'observation de Ar^+ , probablement avec une énergie cinétique libérée élevée. Des calculs menés sur Ar_2F par Wadt et Hay [57] ont montré un moment de transition relativement élevé pour cette transition. La transition calculée pour avoir le plus haut moment de transition correspond à la seconde transition parallèle $2^2B_2 \rightarrow 3^2A_1$, qui est analogue à la transition ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ dans Ar_3^+ $D_{\infty h}$. De plus, les transitions qui ressemblent le plus à la transition $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$ du Ar_2^+ isolé sont celles vers les états 3^2B_2 et 1^2A_2 . Dans chaque cas, l'état du produit Ar_2^+ (${}^2\Pi_g$) est faiblement lié et dissocie rapidement pour donner les fragments Ar et Ar^+ . Ces deux dernières transitions dans Ar_3^+ ont un caractère perpendiculaire différent de celui dans Ar_2^+ .

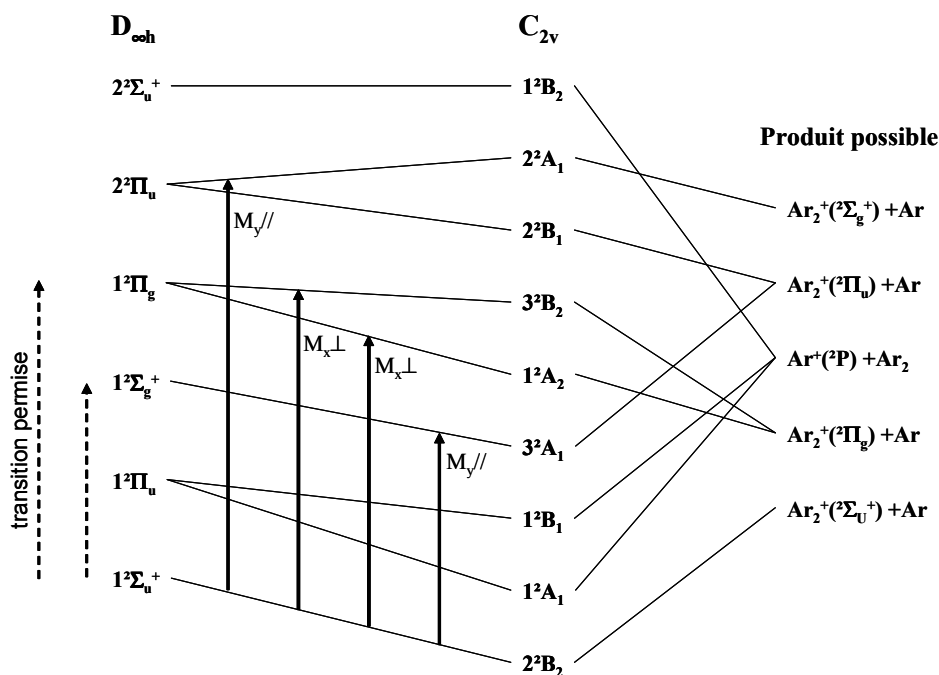


Figure IV.39. Diagramme de corrélation des états électroniques de Ar_3^+ dans les symétries $D_{\infty h}$ et C_{2v} , avec les états possibles des fragments. Les caractères des moments de transitions et les transitions permises sont également signalés.

En outre, Gadéa et Amarouche [52] ont évoqué la symétrie C_s dans laquelle le trimère a une géométrie légèrement pliée. Ils prédisent que la transition majoritaire est la transition $^2A' \rightarrow ^2A''$, correspondant à la transition $^2\Sigma_u^+ \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ en géométrie $D_{\infty h}$, avec un moment de transition parallèle.

Dans l'expérience présentée dans ce manuscrit, nous avons conclu, à l'aide des grandeurs mesurées, que le mécanisme de fragmentation était principalement dû à une excitation parallèle. D'après les propriétés spectroscopiques présentées dans cette section et considérant que la géométrie du trimère dans notre source est principalement composée d'un cœur ionique Ar_2^+ et d'un atome neutre périphérique, la transition observée expérimentalement correspond à la transition $2^2B_2 \rightarrow 3^2A_1$ ou $2^2B_2 \rightarrow 2^2A_1$ en géométrie C_{2v} , ou $^2A' \rightarrow ^2A''$ en C_s . Néanmoins, Snodgrass *et al.* [1] considère le trimère sous une forme linéaire asymétrique (une liaison courte et forte formant un chromophore Ar_2^+ et une liaison longue et faible avec le troisième atome). Ils proposent alors, sur la base de calculs réalisés par Wadt [30], un modèle de surface de potentiel de Ar_3^+ où les états électroniques sont similaires à ceux de Ar_2^+ puisque la combinaison d'un atome $Ar(^1S_0)$ avec Ar_2^+ ne dégénère aucun état

avec une nouvelle symétrie (figure IV.40). La transition invoquée est alors la transition ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$.

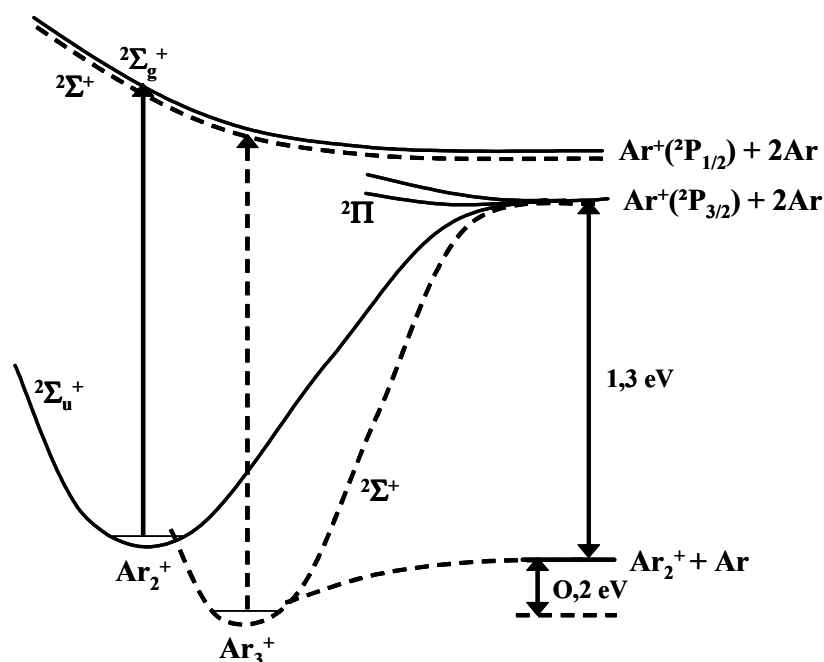


Figure IV.40. Surfaces de potentiel schématisées de Ar_2^+ (trait plein) et Ar_3^+ (tirets) proposées par Snodgrass *et al.* [1].

Un second point important observé lors des expériences réalisées ici et dans la plupart des expériences de la littérature [1, 5, 8, 54] est l'observation de la dissociation formant deux neutres rapides et un fragment ionique lent. Compte tenu des transitions *a priori* mises en jeu lors d'excitation autour de 530 nm, il est possible que la charge soit localisée sur une des particules rapides mais ne peut être située sur la particule lente. Les interprétations pour expliquer cette observation d'ions lents sont nombreuses mais seulement deux vont être discutées dans cette section :

- La première hypothèse proposée par Snodgrass *et al.* [1] évoque un mécanisme de transfert de quantité de mouvement et/ou d'échange de charge lors de la dissociation. Le trimère, considéré dans cette interprétation sous la forme linéaire asymétrique (figure IV.41), absorbe l'énergie de photon *via* la transition ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$ perturbant essentiellement le dimère Ar_2^+ (atomes 1 et 2). Si la charge est localisée sur l'atome extérieur du dimère (atome 1), un fragment Ar^+ rapide est produit. Si, toutefois, la charge est localisée sur l'atome central Ar

(atome 2), selon l'auteur une collision peut avoir lieu avec l'atome peu lié (atome 3). Dans ce dernier cas, deux issus possibles existent : soit il y a un transfert simple de quantité de mouvement, soit il y a à la fois transfert de mouvement et transfert de charge. Si il y a un transfert de quantité de mouvement et de charge, un fragment Ar^+ à haute énergie va être produit et un neutre lent. Mais, si seulement la quantité de mouvement est transférée par un mécanisme de collision élastique, un ion Ar^+ quasi immobile (dans le référentiel du centre de masse) est formé.

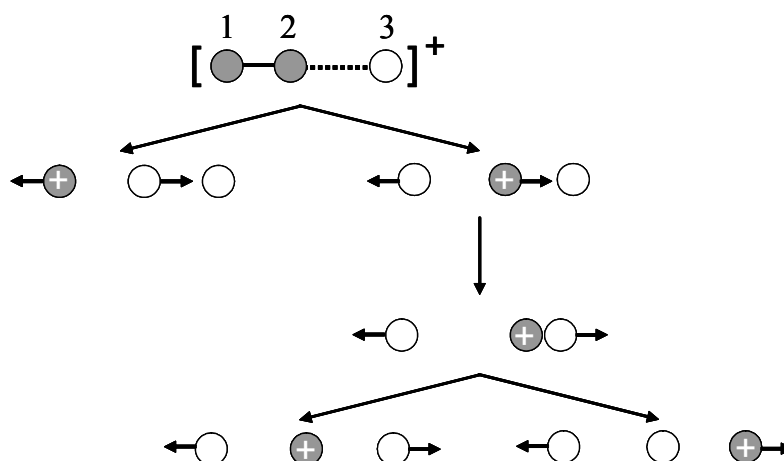


Figure IV.41. Mécanisme de photodissociation proposé par Snodgrass *et al.* à partir de la géométrie linéaire asymétrique de Ar_3^+ (présence d'un chromophore Ar_2^+)

Ce modèle de Snodgrass *et al.* est possible mais peu probable. En effet, dans une forme linéaire, la probabilité de dissocier strictement linéaire est très faible (très inférieure à la proportion de 25 % observée expérimentalement), notamment si, comme dans notre expérience, le système a une énergie interne importante. Il sera donc rare d'avoir une collision avec l'atome peu lié (atome 3). Si, malgré tout, la dissociation a lieu linéairement, la probabilité de transférer la totalité de la quantité de mouvement laissant l'atome 2 immobile est très faiblement envisageable. Ceci équivaut à une collision centrale à paramètre d'impact quasi-nul dont la probabilité est négligeable

- La seconde hypothèse discutée par Haberland *et al.* [8], Ikegami *et al.* [55] et Gadéa *et al.* [5, 54, 56] propose des transitions non-adiabatiques. Dans cette hypothèse, les trimères sont considérés comme linéaire. La transition adiabatique envisagée dans ce cas est ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$

menant le système dans un état électronique dans lequel la charge ne peut être portée sur l'atome central. Cependant, les courbes d'énergie potentielle de Ar_3^+ montrent un certain nombre de croisement entre états. Deux mécanismes peuvent être responsable de la formation d'ions lents à partir de l'état fondamental *ungerade* : l'un est décrit par l'excitation vers un état *gerade* avec une transition ultérieure vers un état *ungerade*, où la charge peut être située au centre du trimère, cette transition étant rendue possible grâce à la distorsion vibrationnelle, l'autre mécanisme est l'excitation directe vers un état *ungerade* rendue possible par les modes vibrationnels asymétriques. Les états mis en jeu seraient alors des états $^2\Pi_g$ ayant des moments de transition perpendiculaires.

Pour les résultats présentés ici, le fait de ne pas être dans une géométrie linéaire et d'observer une cinématique de fragmentation propre à une excitation parallèle, nous conduit à exclure également cette dernière hypothèse de transitions non-adiabatiques.

b. Conclusion de l'interprétation

Compte tenu de la forme considérée dans notre analyse, il convient de raisonner avec la géométrie C_{2v} ou d'une façon approchée comme Snodgrass *et al.* [1] en considérant que l'atome périphérique n'intervient que très faiblement sur la nature des états électroniques présents pour le dimère isolé. L'excitation électronique implique des transitions entre les états $2^2B_2 \rightarrow 3^2A_1$ ou $2^2B_2 \rightarrow 2^2A_1$ pour C_{2v} ou entre les états $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ si l'on considère la forme linéaire asymétrique (cas particulier de la forme « floppy » envisagée).

L'apparition d'une contribution d'ions lents dans les spectres ne peut être issue de collisions élastiques centrales lors de dissociations linéaires du système, ni de processus dus à des transitions non-adiabatiques conduisant à des mécanismes de fragmentation dont le caractère perpendiculaire des états électroniques finaux n'est pas observé dans nos résultats. L'interprétation proposée dans la section D.3. considérant un mécanisme d'échange de charge résonnant entre l'ion rapide issu du cœur ionique et l'atome spectateur semble être l'interprétation la plus probable pour expliquer les 10 % de dissociations produisant un ion lent.

D. Conclusion

L'étude de la dynamique de photofragmentation des agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+ a permis de mieux comprendre les mécanismes d'excitation électronique induits par l'interaction avec le laser. La corrélation vectorielle des fragments, apportée par la détection complète en multi-coïncidence de tous les fragments ioniques et neutres en temps et en position, a été un élément clé pour l'interprétation permettant de confirmer ou infirmer des explications antérieures proposées par d'autres auteurs.

A partir de l'analyse approfondie des résultats expérimentaux, des règles de sélection, des moments de transition et des sections efficaces, l'excitation électronique du dimère Ar_2^+ a été attribuée à la transition $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$ (ou $^2\Sigma_u^+ \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ sans couplage spin-orbite). La valeur mesurée (1,0 eV) de l'énergie cinétique totale libérée et la distribution angulaire trouvée impliquent une dissociation vers la limite supérieure de dissociation $Ar^+(^2P_{1/2}) + Ar$ à partir d'un dimère vibrationnellement excité dont l'énergie interne, de l'ordre de 0,2 eV, est en accord avec les calculs de dynamique moléculaire réalisés par l'équipe.

L'analyse détaillée des résultats obtenus pour le trimère d'argon montre de nombreuses similitudes avec les résultats du dimère. Les comparaisons ont permis de proposer un mécanisme de dissociation du trimère induit par l'excitation photonique. A partir d'une géométrie des trimères de type « floppy » considérant un cœur ionique chargé Ar_2^+ et un atome neutre périphérique spectateur du processus d'excitation, l'absorption du photon a lieu lorsque l'axe du dimère est préférentiellement orienté selon l'axe de polarisation. La quantité d'énergie déposée (2,35 eV) dans le système conduit alors à la rupture de la liaison forte (1,2 eV) au sein du cœur ionique et par conséquent à la rupture de la liaison faible (0,2 eV) avec l'atome spectateur. L'énergie résultante de 0,85 eV est alors libérée sous forme d'énergie cinétique des fragments. La transition principale est attribuée à la transition $2^2B_2 \rightarrow 3^2A_1$ pour une géométrie C_{2v} , ou à la transition $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ si l'on considère la géométrie linéaire asymétrique. Enfin, la présence d'ions lents observée dans les différentes corrélations est expliquée par un processus d'échange de charge résonant en voie de sortie entre le fragment ionique issu du cœur ionique et le fragment neutre spectateur lors de la dissociation du système.

Références du Chapitre IV

1. Snodgrass, J.T., C.M. Roehl, and M.T. Bowers, *Photodissociation dynamics of Ar_3^+* . Chem. Phys. Lett., 1989. **159**(1): p. 10-16.
2. Albertoni, C.R., R. Kuhn, H.W. Sarkas, and A.W. Castleman, *Photodissociation of rare-gas cluster ions Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1987. **87**(8): p. 5043-5044.
3. Woodward, C.A., J.E. Upham, A.J. Stace, and J.N. Murrell, *The photofragmentation of Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1989. **91**(12): p. 7612-7620.
4. Woodward, C.A., B.J. Whitaker, and A.J. Stace, *Ultraviolet photodissociation of Ar_2^+ and Ar_3^+* . J. Chem. Soc. Faraday T., 1990. **86**(11): p. 2069-2070.
5. Gadea, F.X., and J. Durup, *Preliminary-study on kinetic-energy distributions of Ar^+ fragments resulting from Ar_3^+ visible photodissociation*. Laser Chem., 1991. **11**(2): p. 95-98.
6. Woodward, C.A., B.J. Whitaker, P.J. Knowles, and A.J. Stace, *The infrared photofragmentation of Ar_2^+ - Evidence of excited-state population from dimer and cluster ionization*. J. Chem. Phys., 1992. **96**(5): p. 3666-3677.
7. Smith, J.A., N.G. Gotts, J.F. Winkel, R. Hallett, C.A. Woodward, A.J. Stace, and B.J. Whitaker, *The decay dynamics of photoexcited argon cluster ions*. J. Chem. Phys., 1992. **97**(1): p. 397-407.
8. Haberland, H., A. Hofmann, and B. Vonissendorff, *Spin-orbit effects in the photodissociation of ionized rare-gas trimers - Comparison of He_3^+ , Ar_3^+ , and Xe_3^+* . J. Chem. Phys., 1995. **103**(9): p. 3450-3462.
9. Nagata, T., J. Hirokawa, T. Ikegami, and T. Kondow, *Photodissociation of Ar_3^+ cluster ion*. Chem. Phys. Lett., 1990. **171**(5-6): p. 433-438.
10. Stert, V., W. Radloff, C.P. Schulz, and I.V. Hertel, *Ultrafast photoelectron spectroscopy : Femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons*. Eur. Phys. J. D, 1999. **5**(1): p. 97-106.
11. Dalitz, R.H., *On the analysis of (tau)-meson data and the nature of the (tau)-meson*. Philos. Mag., 1953. **44**: p. 1068-1080.
12. Babikov, D., E.A. Gislason, M. Sizun, F. Aguilon, V. Sidis, M. Barat, J.C. Brenot, J.A. Fayeton, and Y.J. Picard, *Dalitz plot analysis of three-body fragmentation of Na_3^+ excited by He impact*. J. Chem. Phys., 2002. **116**(12): p. 4871-4876.
13. Cooper, J.W., *Multipole corrections to the angular distribution of photoelectrons at low energies*. Phys. Rev. A, 1990. **42**: p. 6942.
14. Bransden, B.H., and C.J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*. Longman, 1983.
15. Herzberg, G., *Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules*. Krieger Publishing Compagny, Second edition, 1950.
16. Zare, R.N., *Photoejection dynamics*. Photochem., 1972. **4**: p. 1.
17. Poliakoff, E.D., J.L. Dehmer, D. Dill, A.C. Parr, K.H. Jackson, and R.N. Zare, *Polarization of fluorescence following molecular photoionization*. Phys. Rev. Lett., 1981. **46**: p. 907.
18. Wulleumier, F.J., Y. Petroff, and I. Nenner, *Angle resolved photoion spectroscopy of core-excited free-molecule*. World Scientific, 1992. **201**.
19. Gadea, F.X., and I. Páidarova, *Ab initio calculations for Ar_2^+ , He_2^+ and He_3^+ , of interest for the modelling of ionic rare-gas clusters*. Chem. Phys., 1996. **209**(2-3): p. 281-290.
20. Wadt, W.R., *The electronic states of Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ . I. Potential curves with and without spin-orbit coupling*. J. Chem. Phys., 1978. **68**(2): p. 402.

21. Sizun, M., *LCAM*. Communication privée.
22. Stevens, W.J., *Theoretical determination of bound-free absorption cross sections in Ar_2^+* . *J. Chem. Phys.*, 1977. **67**(6): p. 2860-2867.
23. Wadt, W.R., *The electronic states of Ne_2^+ , Ar_2^+ , Kr_2^+ , and Xe_2^+ . II. Absorption cross sections for the $1(1/2)_u$, $1(3/2)_g$, $1(1/2)_g$, $2(1/2)_g$ transitions*. *J. Chem. Phys.*, 1980. **73**(8): p. 3915.
24. Miller, T.M., J.H. Ling, R.P. Saxon, and J.T. Moseley, *Absolute total cross sections for the photodissociation of Ar_2^+ , Kr_2^+ , Xe_2^+ , KrN_2^+ , and KrN^+ from 565 to 695 nm*. *Phys. Rev. A*, 1976. **13**(6): p. 2171.
25. Moseley, J.T., R.P. Saxon, B.A. Huber, P.C. Cosby, R. Abouaf, and M. Tadjeddine, *Photofragment spectroscopy and potential curves of Ar_2^+* . *J. Chem. Phys.*, 1977. **67**(4): p. 1659.
26. Levinger, N.E., D. Ray, K.K. Murray, A.S. Mullin, C.P. Schulz, and W.C. Lineberger, *The visible photoabsorption spectrum of Ar_3^+* . *J. Chem. Phys.*, 1988. **89**(1): p. 71-74.
27. Haberland, H., *A model for the processes happening in a rare-gas cluster after ionization*. *Surf. Sci.*, 1985. **156**: p. 305-312.
28. Stace, A.J., and C. Moore, *A correlation between structure and reactivity in ion clusters*. *Chem. Phys. Lett.*, 1983. **96**(1): p. 80-84.
29. Michels, H.H., and R.H. Hobbs, *Visible photoabsorption by noble-gas trimer ions*. *Appl. Phys. Lett.*, 1979. **35**(2): p. 153.
30. Wadt, W.R., *The geometry and spectral properties of Ne_3^+ , Ar_3^+ , Kr_3^+ , and Xe_3^+* . *Appl. Phys. Lett.*, 1981. **38**(12): p. 1030.
31. Hesslich, J., and P.J. Kuntz, *A diatomics-in-molecules model for singly-ionized argon clusters*. *Z. Phys. D Atom. Mol. Cl.*, 1986. **2**(3): p. 251-2.
32. Kuntz, P.J., and J. Valldorf, *A DIM model for homogeneous noble gas ionic clusters*. *Z. Phys. D Atom. Mol. Cl.*, 1988. **8**(2): p. 195-208.
33. Hrivnak, D., and R. Kalus, *Intra-cluster transitions in small Ar_n^+ cations*. *Chem. Phys.*, 2001. **264**(3): p. 319-331.
34. Boehmer, H.U., and S.D. Peyerimhoff, *MRD-CI calculations for the ground state potential energy surface of argon triatomic ion*. *Z. Phys. D Atom. Mol. Cl.*, 1986. **4**(2): p. 195-205.
35. Doltsinis, N.L., and P.J. Knowles, *Accurate diatomics-in-molecules calculations on Ar_n^+ clusters*. *Mol. Phys.*, 1998. **94**(6): p. 981-987.
36. Doltsinis, N.L., P.J. Knowles, and F.Y. Naumkin, *Induced dipole-induced dipole interactions in Ar_n^+ clusters*. *Mol. Phys.*, 1999. **96**(5): p. 749-755.
37. Grigorov, M., and F. Spiegelmann, *Finite-temperature simulation of absorption spectra in small argon-cluster ions Ar_n^+ ($n = 3, 4, 8, 13, \text{ and } 19$)*. *Surf. Rev. Lett.*, 1996. **3**(1): p. 211-215.
38. Bastida, A., and F.X. Gadéa, *Simulation of the photodissociation of Ar_3^+* . *Z. Phys. D*, 1996. **39**: p. 325-331.
39. Barat, M., J.C. Brenot, J.A. Fayeton, and Y.J. Picard, *Collision induced fragmentation of small ionic argon clusters*. *J. Chem. Phys.*, 2002. **117**(4): p. 1497-1506.
40. Babikov, D., E. Gislason, M. Sizun, F. Aguilon, and V. Sidis, *Fragmentation of Na_3^+ clusters following He impact: Theoretical analysis of fragmentation mechanisms*. *J. Chem. Phys.*, 2000. **112**(21): p. 9417-9426.
41. Ismail, I.M., V. Lepere, M. Barat, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, and K. Wohrer, *Dissociative charge transfer and collision induced dissociation of Ar_2^+ and Ar_3^+ clusters in collisions with argon atoms at keV energies*. *J. Chem. Phys.*, 2006. **124**: p. 164305.

42. Johnson, M.A., M.L. Alexander, and W.C. Lineberger, *Photodestruction cross sections for mass-selected ion clusters : $(CO_2)_n^+$* . Chem. Phys. Lett., 1984. **112**(4): p. 285-90.
43. Magnera, T.F., D.E. David, and J. Michl, *Metastable, collision-induced and laser-induced decomposition of $Ar_mN_{2n}^+$ ($m = 0, 1$) cluster ions in the gas phase*. J. Chem. Soc. Faraday T., 1990. **86**(13): p. 2427-40.
44. Tian, R., and J. Michl, *Fast-particle bombardment of solid nitrogen*. Faraday Discuss., 1988. **86**(Spectrosc. Low Temp.): p. 113-24.
45. Michl, J., *Formation of charged clusters by sputtering of frozen gases*. Analysis, 1992. **20**(7): p. 45S-48S.
46. Hiraoka, K., and G. Nakajima, *A determination of the stabilities of $N_2^+(N_2)_n$ and $O_2^+(N_2)_n$ with $n = 1 - 11$ from measurements of the gas-phase ion equilibria*. J. Chem. Phys., 1988. **88**(12): p. 7709-14.
47. DeLuca, M.J., B. Niu, and M.A. Johnson, *Photoelectron spectroscopy of $(CO_2)_n^-$ clusters with $2 < n < 13$: cluster size dependence of the core molecular ion*. J. Chem. Phys., 1988. **88**(9): p. 5857-63.
48. Fleischman, S.H., and K.D. Jordan, *Theoretical study of the structures and stabilities of the $(CO_2)_2^-$ ions*. J. Chem. Phys., 1987. **91**(6): p. 1300-2.
49. Ismail, I.M., *Développement d'un détecteur sans temps mort sensible en temps et en position : application à l'étude des collisions de petits agrégats d'argon Ar_n^+ sur une cible d'argon*. 25 novembre 2005, Université Paris XI, Orsay.
50. Chen, Z.Y., C.R. Albertoni, M. Hasegawa, R. Kuhn, and A.W. Castleman, *Ar_3^+ photodissociation and its mechanisms*. J. Chem. Phys., 1989. **91**(7): p. 4019-4025.
51. DeLuca, M.J., and M.A. Johnson, *Observation of a UV absorption-band in Ar_3^+ near 300 nm*. Chem. Phys. Lett., 1989. **162**(6): p. 445-448.
52. Gadea, F.X., and M. Amarouche, *Theoretical study of the visible photodissociation spectrum of Ar_3^+* . Chem. Phys., 1990. **140**(3): p. 385-397.
53. Nagata, T., J. Hirokawa, and T. Kondow, *Photodissociation of Ar_n^+ cluster ions*. Chem. Phys. Lett., 1991. **176**(6): p. 526-530.
54. Gadea, F.X., *Theoretical-study of the visible photodissociation spectrum of Ar_3^+* . Z. Phys. D Atom. Mol. Cl., 1991. **20**(1-4): p. 25-28.
55. Ikegami, T., T. Kondow, and S. Iwata, *Photodissociation dynamics of Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1993. **99**(5): p. 3588-3596.
56. Gadea, F.X., and F. Lequere, *3-dimensional quantum calculation of the visible absorption-spectrum of Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1995. **102**(20): p. 7830-7837.
57. Wadt, W.R., and P.J. Hay, *Electronic states of Ar_2F and Kr_2F* . J. Chem. Phys., 1978. **68**(8): p. 3850.

Conclusion et perspectives

Conclusion

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit était la réalisation d'une nouvelle expérience complexe dédiée à l'étude de la photofragmentation de petits systèmes d'intérêt biologique. Ce nouveau dispositif expérimental est articulé autour de quatre éléments essentiels : tout d'abord la source de systèmes biologiques ionisés en phase gazeuse est une source commerciale de type « Electrospray » que nous avons adapté à nos besoins expérimentaux. Les mesures de temps de vie et la nécessité de « refroidir » les espèces étudiées nous ont conduit à introduire sur la trajectoire des ions un piège électrostatique de type « Zajfman ». La perturbation photonique extérieure est fournie par l'un des deux lasers disponibles : soit le laser femtoseconde du Centre National de Cinétique Rapide ELYSE, qui a initialement justifié l'implantation de l'expérience dans les locaux du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) ; soit un laser nanoseconde intense acquis par notre laboratoire LCAM. Enfin, la collection des informations sur le processus de fragmentation est assurée par un ensemble de détection en multi-coïncidence permettant une localisation à la fois temporelle et spatiale de tous les fragments issus d'un processus de dissociation. Ainsi, les vecteurs vitesse de tous les fragments sont déterminés pour un événement physique donné. Ce dispositif a nécessité de nombreux tests et calibrations préalables. A cette fin, nous avons d'abord étudié des systèmes relativement simples tels que les agrégats d'argon Ar_2^+ et Ar_3^+ formés grâce à un jet supersonique couplé à une ionisation par impact électronique. Et ce n'est que très récemment, dans la dernière partie de cette thèse, que nous avons pu entreprendre les études de fragmentation de petits systèmes biologiques. J'en donnerai un aperçu à la fin de cette conclusion.

Dans un premier temps, une étude systématique du fonctionnement et de la calibration du piège à ions a été réalisée. Ce piège [1], conçu par analogie avec une cavité optique, confine des paquets d'ions entre deux miroirs électrostatiques pendant des temps longs pouvant aller jusqu'à plusieurs secondes. Le piégeage n'est fonction que de l'énergie des ions introduits dans le piège. Le réglage sensible de la barrière de potentiel a nécessité d'ajuster les

tensions des différentes électrodes composant les deux miroirs. Le contrôle des oscillations est garanti grâce à deux systèmes de mesures. L'un est constitué de détecteurs de particules sensibles en temps et en position permettant la détection des particules neutres ou ioniques issues du piège. Le second système est réalisé à partir d'un anneau *pick-up* placé au centre du piège qui permet de mesurer la charge induite par le passage d'un paquet d'ions lorsque celui-ci le traverse. L'analyse des trajectoires et des largeurs des pics en temps des oscillations des paquets d'ions a permis de mettre en évidence les processus garantissant le piégeage des ions [2-4]. Parmi ces processus, on trouve la diffusion des ions dans la partie centrale du piège (effet réflectron) et la diffusion due aux interactions « ion - ion » de type coulombiennes qui se produisent au niveau de chacun des miroirs. A partir du signal mesuré sur le *pick-up*, on peut calculer la transformée de Fourier de ce signal, ce qui permet de déterminer la masse des différents ions confinés.

La première expérience a consisté à mesurer la durée de vie de l'état métastable $\text{II}(1/2)_u$ du dimère Ar_2^+ ainsi que la proportion relative d'ions dans l'état métastable produits par notre source d'agrégats [5]. Cette expérience avait pour objectif non seulement de tester les réglages du piège à ions, mais aussi de compléter les connaissances sur les propriétés des dimères ioniques. Il a suffi de confiner des paquets d'ions Ar_2^+ pendant des temps de quelques millisecondes et d'enregistrer les temps et les positions d'impact des particules neutres issues des dissociations dans le piège. Ces dissociations proviennent de collisions avec le gaz résiduel ou du déclin intrinsèque de l'état métastable du dimère. L'analyse des données expérimentales a permis de déterminer une durée de vie dans l'intervalle $60 < \tau_m < 74 \mu\text{s}$ ainsi que la proportion relative d'ions métastables qui varie de 15 à 30 %. La dépendance de la durée de vie et de la population relative de métastables avec la taille des agrégats parents, c'est-à-dire avec la pression de stagnation et la température de la buse au niveau de la source, a suggéré que les dimères ioniques métastables étaient formés de deux façons. Le premier mécanisme, dominant à basse pression, est l'ionisation de dimères neutres par impact électronique. Le second mécanisme que nous proposons, jouant un rôle important en présence de gros agrégats, met en jeu un processus d'éjection de dimères métastables. En effet, lors de l'ionisation de gros agrégats Ar_n , l'atome ionisé peut se trouver soit dans l'état $^2\text{P}_{1/2}$ soit dans l'état $^2\text{P}_{3/2}$ avec des probabilités de 33 et 66 %. Lorsque l'ion est dans l'état $^2\text{P}_{3/2}$, le dimère formé suite à l'évaporation de $(n-2)$ atomes neutres ne peut être que dans l'état fondamental $\text{I}(1/2)_u$ du dimère ionique. Par contre, si l'ion est $^2\text{P}_{1/2}$, la combinaison de cet ion

avec un atome voisin va former un dimère ionique dans l'état métastable $\text{II}(1/2)_u$ état répulsif vis-à-vis du reste de l'agrégat ; le dimère va donc être éjecté.

Pour valider et confirmer la mesure sur la durée de vie de l'état métastable de Ar_2^+ , qui apparaît très discutée dans la littérature, nous avons souhaité réaliser une mesure identique en étudiant la durée de vie de l'état métastable du Ne_2^+ [6]. La température de liquéfaction du néon ($T_{\text{liq}} = -246^\circ\text{C}$) étant beaucoup plus basse que celle de l'argon ($T_{\text{liq}} = -186^\circ\text{C}$), il est nécessaire de refroidir la buse au niveau de la source au environ de -170°C . Notons aussi que le processus d'agrégation est plus difficile dans le cas du néon comme pour l'hélium que pour l'argon [7]. Malheureusement la température de -170°C n'a pu être atteinte avec le refroidisseur de notre montage expérimental, à cause de fuites thermiques dans le montage utilisé avec l'argon. Les modifications éventuelles auraient nécessité des délais et des investissements hors de proportions avec l'aspect expérience-test envisagée. Cette expérience a donc été abandonnée.

Nous avons également envisagé, comme transition vers l'étude de molécules d'intérêt biologique, d'effectuer le même type de mesures sur l'ion phénol ($m = 66$) mais ceci nécessitait l'installation d'un four au niveau de la source pour permettre la mise en phase gaz du produit. Les résultats obtenus auraient alors pu être comparés à des résultats précédemment obtenus par l'équipe avec le spectromètre dédié aux fragmentations induites par collision. Le changement au sein du dispositif demandait lui aussi du temps et nous avons pris la décision de continuer dans l'avancement des tests du nouveau dispositif, et notamment les tests pour la photofragmentation.

L'étude de la dynamique de photofragmentation des agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+ fut la seconde expérience test pour le développement du nouveau dispositif. Elle a permis de mettre au point les aspects expérimentaux liés à l'interaction entre le faisceau d'ions et le faisceau laser, et d'analyser les données obtenues par la détection en multi-coïncidence de tous les fragments de la dissociation localisés en temps et en position. Hormis l'aspect « test » de cette expérience, elle constitue la première expérience de photofragmentation dans laquelle les vecteurs vitesse de tous les fragments sont déterminés en coïncidence. Les données obtenus ont alors permis de mieux comprendre les mécanismes d'excitation photonique et de fragmentation de ces petits agrégats.

Pour le dimère ionique d'argon, nous avons conclu que la transition majoritaire lors de l'excitation avec un laser à 527 nm était la transition $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$, ou ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ en notation sans spin-orbite. Cette transition a lieu lorsque l'axe internucléaire est parallèle à l'axe de polarisation. Le bilan énergétique et l'analyse angulaire de la dissociation a permis une mesure de l'énergie cinétique totale libérée de 1,0 eV, ce qui nous a conduit à considérer une dissociation vers la limite supérieure de dissociation $Ar^+({}^2P_{1/2}) + Ar$ à partir d'un dimère d'énergie interne moyenne de 0,2 eV.

Dans le cas du trimère d'argon, l'analyse des données de la photofragmentation a révélé de nombreuses similitudes avec les résultats obtenus avec le dimère. Un mécanisme de dissociation a été proposé sur la base d'une géométrie du trimère dite « *floppy* » dans laquelle un atome neutre peu lié gravite autour d'un cœur ionique Ar_2^+ fortement lié. Ce mécanisme considère que l'absorption du photon se produit au niveau du cœur ionique, comme s'il était isolé, laissant le troisième atome périphérique spectateur du processus d'excitation. La transition électronique alors mise en jeu est la transition $2^2B_2 \rightarrow 3^2A_1$ dans le cas d'une géométrie C_{2v} ou ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$ dans le cas d'une géométrie linéaire asymétrique. Lors de la fragmentation, la voie de dissociation majoritaire conduit à la formation d'une particule neutre rapide et d'un ion rapide laissant spectateur l'atome périphérique neutre. Une seconde voie de dissociation est néanmoins observée dans laquelle il y a formation de deux particules neutres rapides et un ion lent. Le processus qui conduit à ce résultat est dû à un mécanisme d'échange de charge en voie de sortie entre l'ion rapide initialement formé lors de la dissociation du dimère et l'atome neutre spectateur. Ainsi, ces expériences de photofragmentation ont permis de proposer une structure majoritaire du trimère d'argon ionique formé dans notre source d'agrégat, mais également de mettre en évidence les mécanismes se produisant en voie de sortie.

Pour confirmer la géométrie proposée, des expériences similaires ont été tentées avec un laser à 800 nm sur le trimère Ar_3^+ . Le dépôt d'énergie induit par ce laser étant beaucoup plus faible que le précédent à 527 nm, nous nous attendions à une rupture de la liaison entre le dimère et le troisième atome peu lié. En effet, des études antérieures menées par Levinger *et al.* [8] et Kirkwood *et al.* [9] ont montré que la fragmentation du trimère avait, à cette longueur d'onde, deux voies de dissociation possibles : l'une mène à la formation de deux fragments $Ar_2^+ + Ar$, l'autre à la dissociation en trois fragments. Dans ces deux expériences, seul le temps de vol des particules est mesuré, n'apportant pas les informations

nécessaires pour confirmer ou infirmer la structure que nous proposons. Le dispositif mis au point durant cette thèse dispose des éléments de détection nécessaires pour apporter les informations temps et position de la dissociation. Malheureusement, les expériences que nous avons menées avec le laser IR ont été infructueuses, principalement à cause d'un manque de puissance laser.

Les différents tests effectués et présentés dans ce manuscrit ont validé le fonctionnement du nouveau dispositif expérimental qui est maintenant totalement opérationnel. Le principal objectif du projet est atteint et les premières expériences sur des systèmes d'intérêt biologique ont débuté récemment. Elles concernent la photofragmentation de la tryptamine protonée. C'est donc en guise de conclusion que je présente quelques résultats préliminaires qui illustrent les potentialités de notre appareil, ainsi que des perspectives ouvertes dans la section suivante.

Perspectives

Le premier système d'intérêt biologique étudié à l'aide de notre nouveau dispositif est la tryptamine protonée, système dérivé du tryptophane, dont la masse moléculaire est de 161 uma. Ce système composé d'un cycle aromatique est très similaire au tryptophane (figure P.1). L'étude de ce dernier est particulièrement intéressante car la mesure de sa fluorescence peut aider à la détection de cancers grâce à une technique de diagnostic non-destructrice [10].

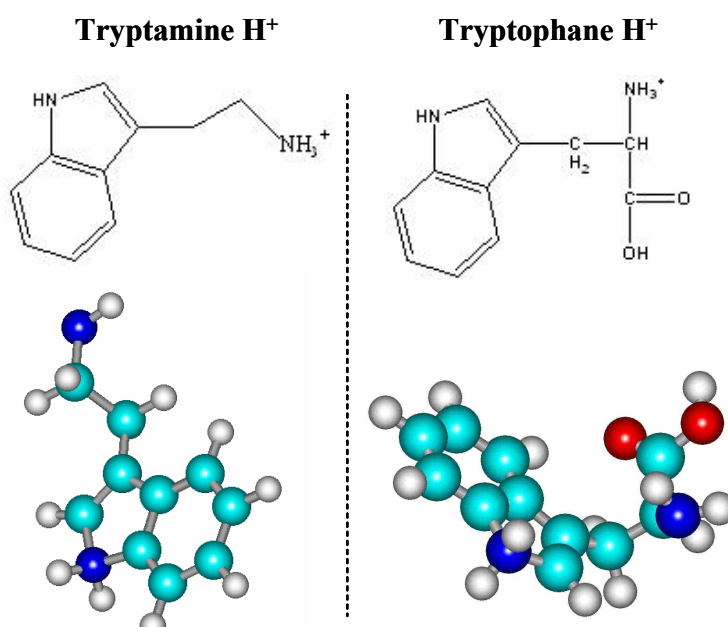


Figure P.1. *Structure chimique de la tryptamine protonée à gauche et du tryptophane protoné à droite.*

L'interprétation de la forte dépendance de la fluorescence du tryptophane et d'autres composants aromatiques sur des peptides environnants a été le sujet de nombreux travaux [11, 12]. L'existence de deux états électroniques associatifs, 1L_a et 1L_b a été évoqué mais n'a pas mené à des prédictions satisfaisantes concernant le rendement quantique de fluorescence. Des

calculs quantiques menés par Domcke *et al.* et Sobolewski *et al.* [13-16] et des expériences pompe/sonde femtoseconde menées sur la molécule modèle tryptamine réalisées par Jouvét *et al.* [17] ont conduit à une nouvelle interprétation des mécanismes non radiatifs. Ces auteurs interprètent ces mécanismes par le caractère répulsif, selon la coordonnée d'élongation des liaisons N-H, de l'état $\pi\sigma^*$ expérimentalement localisé sur le groupement amino (NH_3). La surface de cet état croise à la fois l'état $\pi\pi^*$ (S_1) et l'état fondamental $\pi\pi$ (S_0) (figure P.2). L'état $\pi\sigma^*$ qui est fortement couplé à l'état initialement excité induit toute une série de processus :

- La perte d'un atome d'hydrogène menant à la formation d'un ion radicalaire à couche ouverte et qui a donc une réactivité très grande.
- Le croisement $\pi\sigma^*/\pi\pi^*$ contrôle par effet tunnel la durée de vie de l'état excité S_1 .
- Le croisement $\pi\sigma^*/\pi\pi$ mène à une intersection conique. L'hydrogène a donc une certaine probabilité de se recombiner ce qui conduit à la formation de la molécule dans son état initial où toute l'énergie du photon est transformée en énergie de vibration (conversion interne). Cette énergie mène alors à des fragmentations de la molécule suivant des canaux qui ne sont pas les mêmes que ceux observés lors de la perte d'hydrogène.

Ces récentes observations ont révélé la présence d'états dissociatifs qui induisent des ruptures sélectives dans les polypeptides. En effet, l'excitation optique de dipeptides conduit à des fragmentations qui ne sont pas celles observées lors des fragmentations induites par collision.

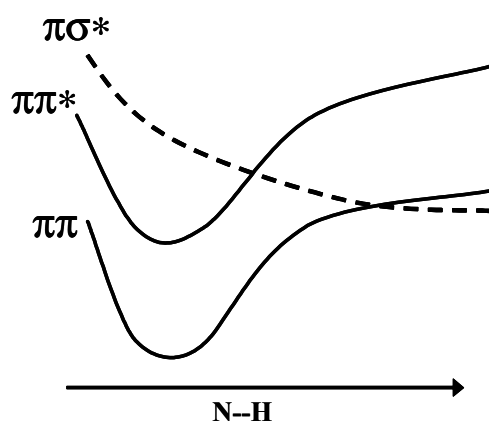


Figure P.2. Courbes de potentiel schématisées le long de la coordonnée N-H.

Durant les quinze dernières années, la spectrométrie de masse de dissociation induite par photons de peptides et polypeptides protonés a émergé grâce à la combinaison de source Electrospray avec les lasers UV. McLafferty [18] est le premier à prouver la faisabilité d'une telle association. Plusieurs groupes [19-21] ont alors étudié les structures de ces systèmes en s'appuyant sur la comparaison entre la dissociation induite par photon (PID) et la dissociation induite par collision (CID).

Les quelques résultats préliminaires présentés ici ont été obtenus de façon très similaire aux expériences faites sur les agrégats d'argon présentées précédemment. La source est la source Electrospray qui a été adaptée sur notre dispositif. Le faisceau d'ions est accéléré puis sélectionné en masse par un ensemble hacheur-vireur pour ne laisser passer que des paquets de tryptamines protonées de largeur temporelle inférieure à 100 ns au niveau de l'interaction. Avant la zone d'interaction, on réaccélère les ions pour les porter à une énergie de 5000 eV. Le faisceau d'ions croise orthogonalement le faisceau laser nanoseconde de longueur d'onde 263 nm (JADE doublé) polarisé soit verticalement, soit horizontalement. La détection de tous les fragments, neutres et ioniques, issus de la fragmentation induite par l'excitation photonique est réalisée en multi-coïncidence temps et position, une première pour ce type de système. A chaque séquence d'acquisition, on enregistre les événements avec et sans interaction laser. On obtient ainsi une comparaison entre les fragments issus de la collision avec le gaz résiduel et les fragments issus de la photoabsorption.

Deux familles de fragments ioniques sont observées et peuvent être sélectionnées par l'analyseur électrostatique (figure P.3). Un premier fragment ionique correspond à la masse 144 uma. La figure P.4 présente les spectres de temps de vol avec et sans interaction laser des fragments neutres obtenus en coïncidence avec les fragments ioniques sélectionnés par l'analyseur. Le fragment ionique de masse 144 uma est produit lors de la perte du groupement neutre NH_3 (17 uma). Cette fragmentation est caractéristique des dissociations par collision observées pour de nombreux systèmes aromatiques.

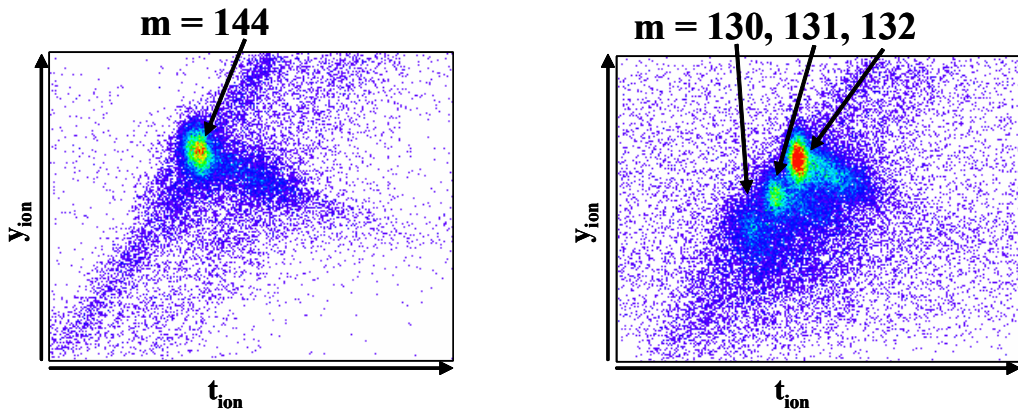


Figure P.3. Corrélations entre la position y et le temps de vol des fragments ioniques.

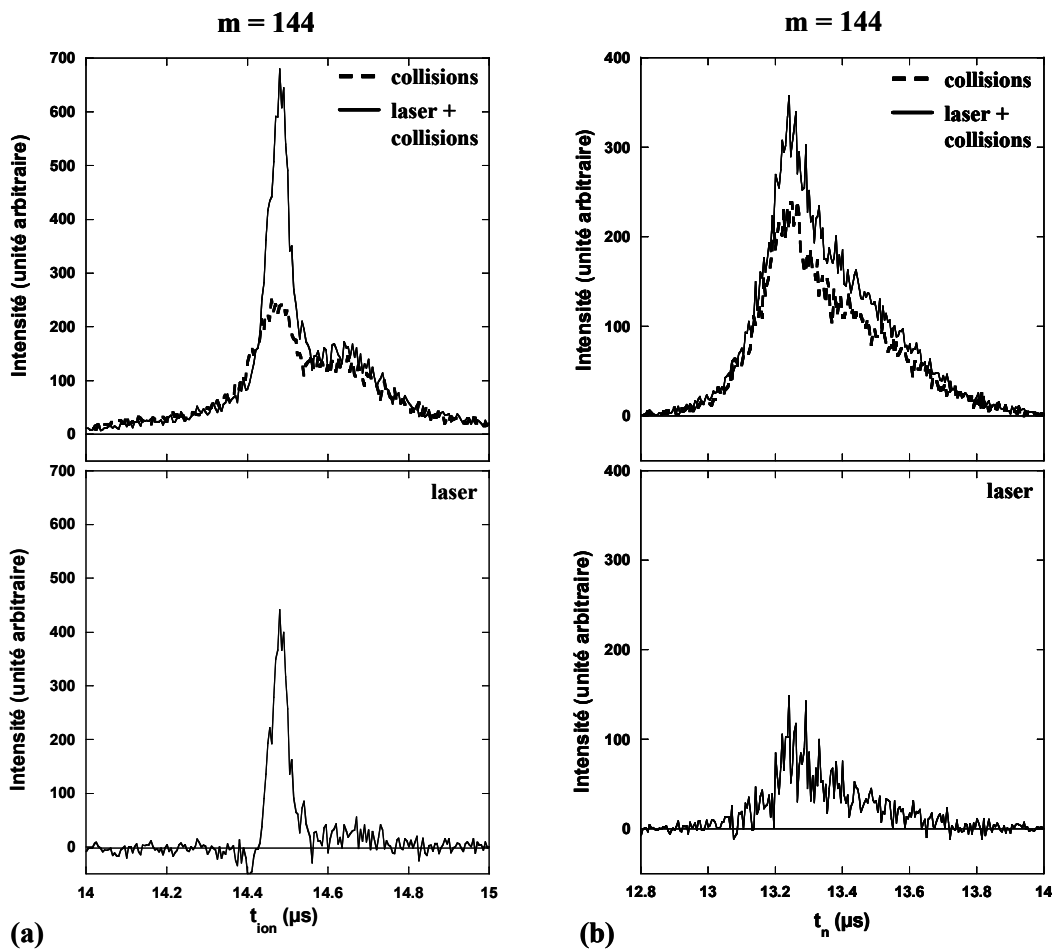


Figure P.4. Spectres de temps de vol avec et sans interaction laser (en haut) et soustraits (en bas) pour les fragments ioniques de masse 144 uma (a) et les fragments neutres complémentaires de masse 17 uma (b) enregistrés en coïncidence.

Le second groupe de fragments est constitué par les ions de masse 130, 131 et 132 uma que l'on ne peut pas séparer en énergie par leur position sur le détecteur. Seule la corrélation entre leur temps d'arrivée et leur position sur le détecteur permet de les isoler parfaitement et de les identifier (figure P.3). Les figures P.5, P.6 et P.7 présentent les spectres de temps de vol obtenus pour ces différentes masses avec les détecteurs de neutres et d'ions avec et sans interaction laser.

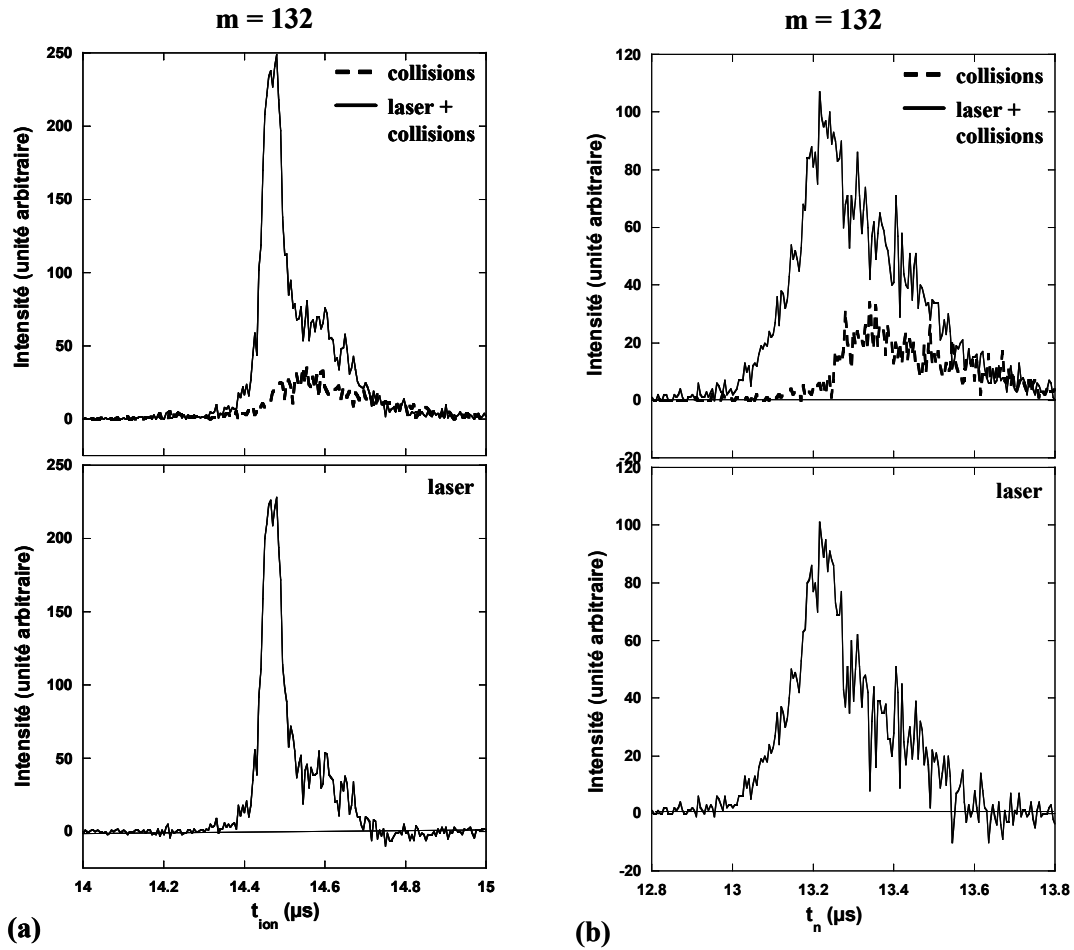


Figure P.5. Spectres de temps de vol avec et sans interaction laser (en haut) et soustraits (en bas) pour les fragments ioniques de masse 132 uma (a) et les fragments neutres complémentaires (b) enregistrés en coïncidence.

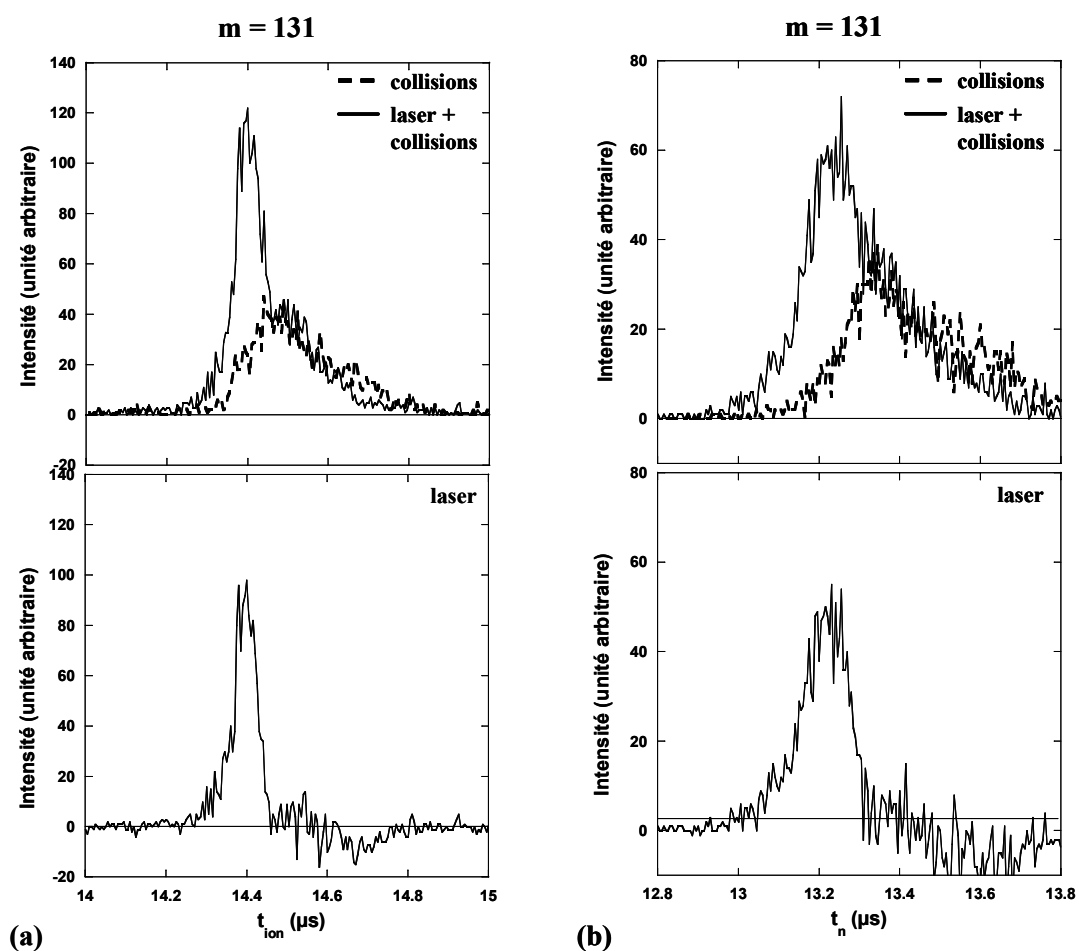


Figure P.6. Spectres de temps de vol avec et sans interaction laser (en haut) et soustraits (en bas) pour les fragments ioniques de masse **131** uma (a) et les fragments neutres complémentaires (b) enregistrés en coïncidence.

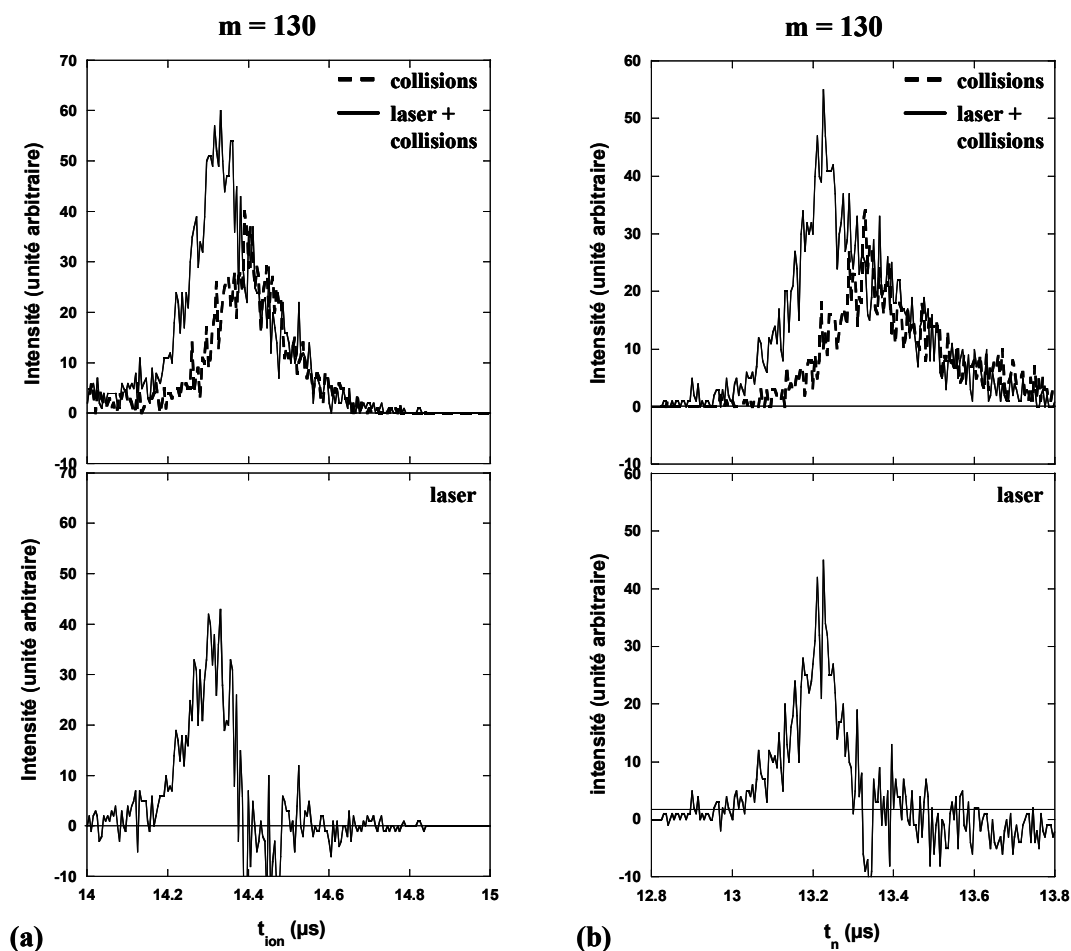


Figure P.7. Spectres de temps de vol avec et sans interaction laser (en haut) et soustraits (en bas) pour les fragments ioniques de masse **130** u.m.a (a) et les fragments neutres complémentaires (b) enregistrés en coïncidence.

Des études antérieures menées par Juvet *et al.* [17] ont montré que la photofragmentation suit deux voies de dissociations distinctes résumées dans la figure P.8. Une des voies conduit à la perte d'un atome d'hydrogène avec formation d'un radical cation qui par la suite se dissocie en un fragment de masse 130 ou 131 u.m.a. Nous noterons que la production du radical cation observé avec le spectromètre de Juvet *et al.* ne peut malheureusement être observé dans cette expérience. En effet, sa masse (160 u.m.a) est trop proche de celle du faisceau d'ions incidents (161 u.m.a). On pourra néanmoins les observer grâce au piège à ions en réalisant des expériences de type MS-MS. La seconde voie mène par conversion interne à la dissociation en fragments de masse 144 ou 132 u.m.a.

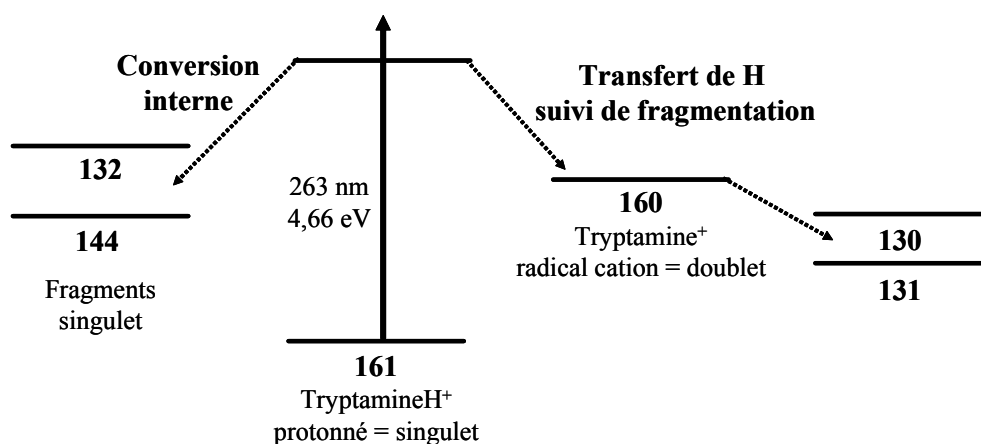


Figure P.8. Schéma des processus de photofragmentation pour la tryptamine protonnée.

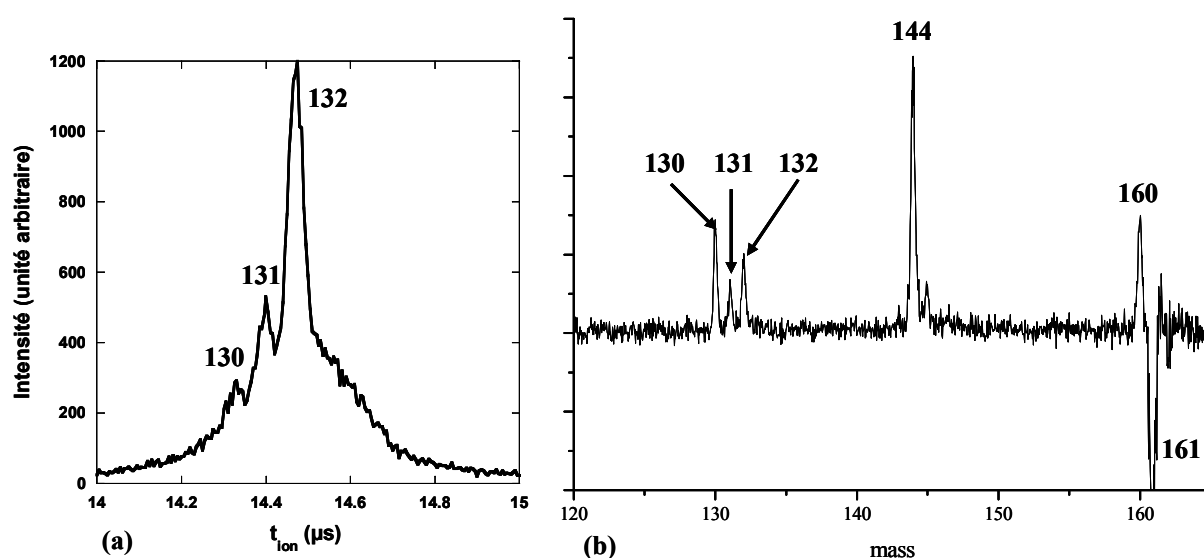


Figure P.9. Comparaison d'un des spectres obtenus avec notre spectromètre (a) avec celui obtenu par Jovet *et al.* [17] (b).

La comparaison des spectres de masses obtenus avec notre spectromètre et celui obtenu par Jovet *et al.* [17] (figure P.9) montre une grande différence dans la proportion relative des fragments. Les résultats préliminaires présentés ici demandent une analyse plus complète passant en particulier par la détermination des vecteurs vitesse des fragments afin d'être en mesure d'apporter une explication à cette différence.

Après ces expériences de photofragmentation de la tryptamine protonée, l'équipe s'orientera vers l'étude, également par photofragmentation, d'un second système : le tryptophane protoné. L'étude de ces systèmes complexes, pouvant se fragmenter en plusieurs parties et notamment en plusieurs neutres, va nécessiter l'installation du détecteur sans temps mort mis au point précédemment par l'équipe. Enfin, si certains systèmes ne peuvent être créés par la source Electrospray utilisée actuellement, on pourra la remplacer par d'autres sources telles qu'une source de type MALDI [22-25], une source Photospray [26] ou bien encore par l'installation d'une vanne pulsée couplée à une ionisation par impact électronique.

Références de la conclusion et des perspectives

1. Zajfman, D., O. Heber, L. Vejby-Christensen, I. Ben-Itzhak, M. Rappaport, R. Fishman, and M. Dahan, *Electrostatic bottle for long-time storage of fast ion beams*. Phys. Rev. A, 1997. **55**(3): p. R1577-R1580.
2. Pedersen, H.B., D. Strasser, B. Amarant, O. Heber, M.L. Rappaport, and D. Zajfman, *Diffusion and synchronization in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. A, 2002. **65**: p. 042704.
3. Pedersen, H.B., D. Strasser, S. Ring, O. Heber, M.L. Rappaport, Y. Rudich, I. Sagi, and D. Zajfman, *Ion motion synchronization in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. Lett., 2001. **87**(5): p. 055001.
4. Pedersen, H.B., D. Strasser, O. Heber, M.L. Rappaport, and D. Zajfman, *Stability and loss in an ion-trap resonator*. Phys. Rev. A, 2002. **65**: p. 042703.
5. Lepere, V., I.M. Ismail, M. Barat, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, K. Wohrer, C. Jovet, and S. Martrenchard, *Lifetime and yield of metastable Ar_2^+ ions*. J. Chem. Phys., 2005. **123**: p. 174307.
6. Matt-Leubner, S., J. Fedor, R. Parajuli, A. Stamatovic, O. Echt, F. Hagelberg, K. Gluch, M. Probst, P. Scheier, and T.D. Märk, *$Ne_2^+ [II (1/2)_u]$: radiative decay and electronic predissociation*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2005. **7**: p. 1043-1048.
7. Miller, D., and G. Scoles, *Free jet sources*, in *Atomic and molecular beam methods I*, G. Scoles, Editor. 1988: Oxford University Press, New York.
8. Levinger, N.E., D. Ray, K.K. Murray, A.S. Mullin, C.P. Schulz, and W.C. Lineberger, *The visible photoabsorption spectrum of Ar_3^+* . J. Chem. Phys., 1988. **89**(1): p. 71-74.
9. Kirkwood, D.A., C.A. Woodward, A. Mouhandes, A.J. Stace, A. Bastida, J. Zuniga, A. Requena, and F.X. Gadea, *Experimental and theoretical study of the photofragmentation process : $Ar_3^+ + h\nu \rightarrow Ar_2^+ + Ar$* . J. Chem. Phys., 2000. **113**(6): p. 2175-2181.
10. Anidjar, M., D. Etori, O. Cussenot, P. Meria, F. Desgrandchamps, A. Cortesse, P. Teillac, A. Le Duc, and S. Avrillier, *Laser induced autofluorescence diagnosis of bladder tumors: Dependence on the excitation wavelength*. J. Urol, 1996. **156**(5): p. 1590-1596.
11. Vivian, J.T., and P.R. Callis, *Mechanisms of tryptophan fluorescence shifts in proteins*. Biophys. J., 2001. **80**(5): p. 2093-2109.
12. Dian, B.C., A. Longarte, and T.S. Zwier, *Hydride stretch infrared spectra in the excited electronic states of indole and its derivatives: Direct evidence for the $^1\pi\sigma^*$ state*. J. Chem. Phys., 2003. **118**(6): p. 2696-2706.
13. Domcke, W., and A.L. Sobolewski, *Chemistry - Unraveling the molecular mechanisms of photoacidity*. Science, 2003. **302**(5651): p. 1693-1694.
14. Sobolewski, A.L., W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jovet, *Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $^1\pi\sigma^*$ states: A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002. **4**(7): p. 1093-1100.
15. Sobolewski, A.L., and W. Domcke, *Photoinduced electron and proton transfer in phenol and its clusters with water and ammonia*. J. Phys. Chem. A, 2001. **105**(40): p. 9275-9283.
16. Sobolewski, A.L., and W. Domcke, *Ab initio investigations on the photophysics of indole*. Chem. Phys. Lett., 1999. **315**(3-4): p. 293-298.

17. Kang, H., C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard, C. Charrière, G. Gregoire, C. Desfrancois, J.P. Schermann, M. Barat, and J.A. Fayeton, *Photoinduced processes in protonated tryptamine*. J. Chem. Phys., 2005. **122**(8).
18. Williams, E.R., J.J.P. Furlong, and F.W. McLafferty, *Efficiency of collisionally-activated dissociation and 193-nm photodissociation of peptide ions in Fourier-transform mass-spectrometry*. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1990. **1**(4): p. 288-294.
19. Guan, Z.Q., N.L. Kelleher, P.B. Oconnor, D.J. Aaserud, D.P. Little, and F.W. McLafferty, *193 nm photodissociation of larger multiply-charged biomolecules*. Int. J. of Mass Spectrom. Ion Processes, 1996. **158**: p. 357-364.
20. Gabryelski, W., and L. Li, *Photo-induced dissociation of electrospray generated ions in an ion trap/time-of-flight mass spectrometer*. Rev. Sci. Instrum., 1999. **70**(11): p. 4192-4199.
21. Andersen, J.U., H. Cederquist, J.S. Forster, B.A. Huber, P. Hvelplund, J. Jensen, B. Liu, B. Manil, L. Maunoury, S.B. Nielsen, U.V. Pedersen, J. Rangama, H.T. Schmidt, S. Tomita, and H. Zettergren, *Photodissociation of protonated amino acids and peptides in an ion storage ring. Determination of Arrhenius parameters in the high-temperature limit*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004. **6**(10): p. 2676-2681.
22. Karas, M., D. Bachmann, U. Bahr, and F. Hillenkamp, *Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds*. Int. J. Mass. Spectrom., 1987. **78**: p. 53-68.
23. Karas, M., U. Bahr, and F. Hillenkamp, *UV laser matrix desorption/ionization mass spectrometry of proteins in the 100 000 dalton range*. Int. J. Mass. Spectrom., 1989. **92**: p. 231-242.
24. Karas, M., U. Bahr, A. Ingendoh, E. Nordhoff, B. Stahl, K. Strupat, and F. Hillenkamp, *Principles and applications of matrix-assisted UV-laser desorption/ionization mass spectrometry*. Anal. Chim. Acta., 1990. **241**: p. 175-185.
25. Karas, M., and F. Hillenkamp, *Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10 000 Daltons*. Anal. chem., 1988. **60**(20): p. 2299-2301.
26. Robb, D.B., T.R. Covey, and A.P. Bruins, *Atmospheric pressure photoionisation: An ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry*. Anal. chem., 2000. **72**(15): p. 3653-3659.

Liste des publications

- Ismail, I.M., M. Barat, J.C. Brenot, J.A. Fayeton, **V. Lepere**, and Y.J. Picard, *A zero dead-time, multihit, time and position sensitive detector based on micro-channel plates*. Rev. Sci. Instrum., 2005. **76**(4).
- **Lepere, V.**, I.M. Ismail, M. Barat, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, K. Wohrer, C. Jouvét, and S. Martrenchard, *Lifetime and yield of metastable Ar_2^+ ions*. J. Chem. Phys., 2005. **123**: p. 174307.
- Gregoire, G., H. Kang, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, C. Desfrancois, D. Onidas, **V. Lepere**, and J.A. Fayeton, *Statistical vs. non-statistical deactivation pathways in the UV photofragmentation of protonated tryptophan-leucine dipeptide*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006. **8**: p. 1-7.
- Ismail, I.M., **V. Lepere**, M. Barat, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, and K. Wohrer, *Dissociative charge transfer and collision induced dissociation of Ar_2^+ and Ar_3^+ clusters in collisions with argon atoms at keV energies*. J. Chem. Phys., 2006. **124**: p. 164305.

A zero dead-time, multihit, time and position sensitive detector based on micro-channel plates

I. M. Ismail,^{a)} M. Barat, J.-C. Brenot, J. A. Fayeton, V. Lepère, and Y. J. Picard^{b)}
*Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires (UMR 8625) Université Paris-Sud,
91405 Orsay, Cedex, France*

(Received 9 April 2004; accepted 7 February 2005; published online 1 April 2005)

We have developed a fast multihit position and time sensitive detector with zero dead-time for heavy particles in the keV energy range. This new type of detector makes use of a micro-channel plates (MCP) assembly and combines a detection based on delay line anode with a simultaneous particle imaging with a CCD-camera. The time pickup accuracy is enhanced by digitalizing the MCP biasing signal. This detector, operating at kHz repetition rate, allows a position resolution better than $100\ \mu\text{m}$ and a time resolution better than 100 ps to be achieved. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1889326]

I. INTRODUCTION

In many fields of physics, ranging from atomic¹⁻³ and molecular physics⁴⁻¹⁴ to material science,¹⁵⁻¹⁸ the simultaneous detection, resolved in time and position, of several particles produced in a same physical event is required to fully grasp the information. This is the case, for example, in experiments aiming to disentangle the dynamics of the multifragmentation of molecules or clusters accelerated at keV energies.^{4,7,8,11} The fast fragments produced in a given dissociation process may reach the detector within a brief time interval due to small kinetic-energy releases or specific dissociation angles. Such events will be lost if the detector dead time is larger than the difference of their arrival times. A recent study on Na_3^+ fragmentation clearly shows such experimental limitation.¹⁹ Therefore, a reduction of the dead-time of multihit detectors is not just a matter of improving the statistics by reducing the number of lost particles. More important, such systematic loss of events may result in some limitation in the understanding of a physical process.

During the last decade, new techniques of time resolved position sensitive detectors (PSD) using micro-channel plates assemblies (MCPs) have emerged allowing us to tackle this problem. One such type of detector is based on the use of a set of discrete anodes placed behind the MCP assembly.^{17,20-22} All anodes can be independent, each one having his own discriminator and time-to-digital-converter (TDC) channel^{20,21} or, alternatively, several anodes can be connected together and share the same discriminator-TDC channel.²² Such detectors have no dead-time provided that the particles hit different independent anodes, the size of which limits the spatial resolution (e.g., 2.18^{20} and $0.625\ \text{mm}^{22}$). A time resolution of 500 ps is usually obtained. However, this technique requires electronic devices of a complexity drastically increasing with the required spatial

resolution. Another type of PSD based on the delay line anode technique provides a sub-nanosecond time resolution and about a $100\ \mu\text{m}$ position resolution.²³ This detector suffers from a crossed-strip dead zone for the detection of a second particle,²⁴ resulting in a dead-time of several tens of nanoseconds if the two particles hit the detector inside this dead zone. Recently the addition of a third delay line (the Hexanode version of this detector²⁵) allows a reduction of this dead area to a $<16 \times 16\ \text{mm}^2$ surface for simultaneous hits.

A third type of PSD has adopted the CCD-camera technique for recording particle positions in the case of multihit events. Notice that, in contrast to the fast PSD described above, use of CCD-camera imposes a limitation to low acquisition rates, typically below 1 kHz. Two different time-resolving approaches have been developed. The stability of the decay time response of the phosphor screen allows a first type of detector to use the ratio of images intensities integrated on two different CCD-cameras to extract the time information.²⁶ A $50\ \mu\text{m}$ spatial resolution has been obtained. On the other hand, the time resolution of such a device strongly increases with the difference of arrival times between the two detected particles, typically of 0.4 and 2 ns for a 2 and 30 ns arrival time differences, respectively. The resolution drastically degrades for larger time differences. Such a detector also fails detecting particles that hit the detector at very close distance to each other, a limit imposed by the overlapping of the corresponding light spots on the phosphor screen. The second approach combines a CCD-camera with a multianode photo-multiplier tube (PMT).²⁷ This detector has about a 100 ps time resolution and a $100\ \mu\text{m}$ spatial resolution, but it fails to measure the arrival times of particles hitting the same strip of the PMT. Using two PMTs (horizontal and vertical) could eventually resolve this limitation, but this solution will show quickly its limits in the case of three or more particles to be detected. A similar type of detector uses, instead of PMT, a wire array placed between the MCPs and the phosphor screen²⁸ or an array of conductive strips

^{a)}Permanent address: Physics Department, Atomic Energy Commission of Syria, Damascus -P.O. Box 6091, Syria.

^{b)}Electronic mail: picard@lcam.u-psud.fr

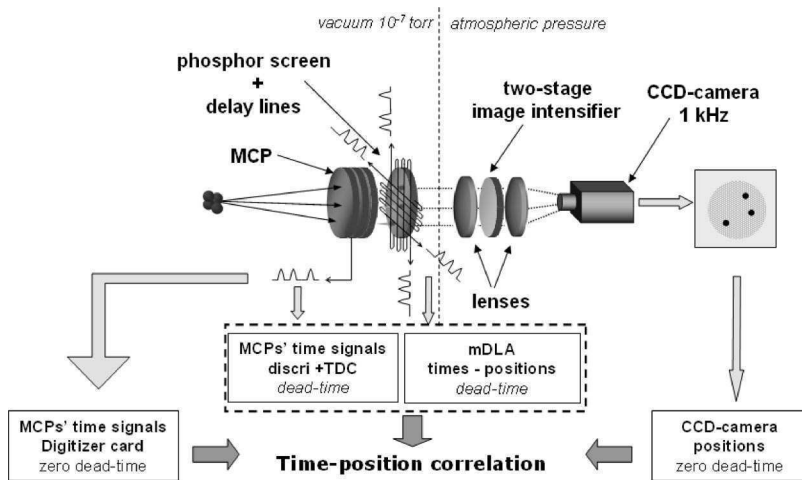


FIG. 1. Detector setup.

covered with phosphorescent material.¹⁸ These two detectors share the same performance but again both types of devices need complex electronics.

In this paper, we describe a new type of fast (kHz) multihit PSD detector based on a combination of the second and third' type of detectors, associating the fast detection given by the delay line anode technique with a zero dead time multihit imaging of the CCD-camera. Accurate timing is provided by recording the time pick-up signal by a fast (1 GSample/s) digitizer card.

II. THE DETECTOR SETUP

A simplified drawing of the setup is shown in Fig. 1. The particles hit a stack of two imaging-quality micro-channel plates (MCPs) used in a chevron assembly that provides a gain of $>10^6$. The produced electron avalanche at the MCPs exit passes through two crossed delay lines, and strikes a phosphor screen allowing a CCD-camera to image impact positions. The phosphor screen is polarized to $V_{ph}=+3.3$ kV in order to accelerate the electrons from the back side of the MCPs (connected to ground point).

The position information is obtained by combining two independent read-out sub-systems that operate simultaneously.

The first one is a modified version of a delay line anode (mDLA) located at the exit of the MCPs. The main change primarily consists in inserting a 50 mm diameter P46 phosphor screen in the middle of the metal base plate around which the two delay lines (each one made by two wires called collector and reference) are wrapped (Fig. 2). We also increased the optical transparency (77%) of the delay lines by increasing the thread of the two coils (1 mm between two adjacent wires of 0.125 mm diameter) to improve the amount of electrons reaching the phosphor screen. In our experiment, a signal on the mDLA and a spot on the screen are always simultaneously present (in the case of single impact) showing an efficient sharing of electrons between these sub-systems. Nevertheless, even though some electrons are collected by the DLA wires, it should be mentioned that DLA signals are also due to induction when an electron cloud passes through. The choice of potentials of the collector wire (V), the reference wire (V'), and the phosphor screen

(V_{ph}) plays an important role in DLA behavior. These potentials have been carefully chosen to have the best DLA time signal to noise ratio and are $V_{ph}=+3.3$ kV, $V=+3.9$ kV, and $V'=+3.7$ kV. The focalization effect due to $V-V'$ voltage difference has been simulated by using SIMION 7.0 software. It was found to be rather small giving rise to a slightly reduced electrostatic transparency (75%) and a negligible effect on the position of the electrons spot center-of-mass on the phosphor screen.

The second read-out sub-system consists of a fast CCD-camera (Dalsa CA-D6, nominal 1 kHz repetition rate) that images the phosphor screen. The optical coupling between the phosphor screen and the CCD-camera is insured by a lens of 25 mm focal length and F: 0.95 aperture, a two-stage image intensifier tube (Proxitronic BV 2561 EX-V) of 25 mm diameter and a lens of 4.5 mm and F: 1.4 aperture.

A. Position and time information delivered by the delay lines (mDLA)

The four signals delivered at both ends of the two delay lines, after passing through differential amplifiers (DLA800 Roendek) and (CFD) constant fraction discriminators (CF5201), are recorded with a eight channels time-to-digital converter (CTNM3, IPN Orsay, 250 ps time resolution, 32 ns dead time). The mDLA determines both the position

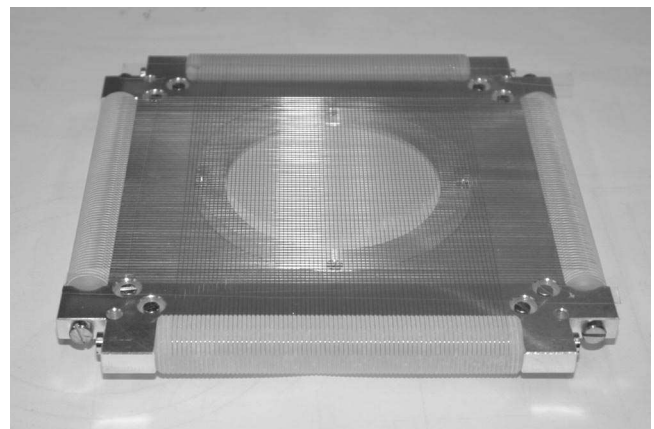


FIG. 2. Photography of the mDLA, showing the phosphor screen inserted in the center of the delay lines.

information, via the differences of arrival times of the signal at both ends of the (vertical and horizontal) coils, and the time information that is taken as the mean value of these four timing data. This provides a “rough” but fast determination of the localization of the particles obtained at the expense of a large (50 ns) dead-time and a $500\ \mu\text{m}$ spatial resolution. This resolution is mainly limited by the time-to-digital converter characteristics.

However, it should be recalled that, as a drawback of the DLA technique, there is a dead area due to the dead-time of the electronics inside which localization of particles hitting the detector might be lost or badly determined. If two particles hit the detector, the second one can either be correctly detected (t , x , y determined), partially localized (t , x , or y determined), or even not detected at all, depending on its localization and its arrival time relatively to those of the first particle.²⁴

B. Position information delivered by the CCD-camera

The output of the CCD-Camera (256×256 pixels $\times 8$ bits) driven by a PCI-card provides a localization of the particles with a zero dead-time. However, the data acquisition is limited by the relatively low repetition rate of the camera. Actually the repetition rate of the CCD-camera is mainly dominated by the time required to transfer an image from the sensitive area to the card memory (1 ms). This time imposes itself as the shortest possible time between two acquisition sequence starts. Therefore, since the CCD-camera is the slowest element of the detector device, it imposes its speed to the overall system. However, in the case of a rather low counting rate, a fast reset procedure can be implemented allowing only images containing relevant information to be transferred. Therefore, the detection system can artificially run at a repetition rate larger than the nominal repetition rate of the CCD-camera. A position resolution more accurate than the CCD-camera pixel size can be achieved thanks to a center-of-gravity averaging routine. We estimate to have a spatial resolution better than $100\ \mu\text{m}$ and a minimum position separation between two spots of the order of 2 mm (Fig. 7). This value, which can be further reduced by decreasing the spot size on the CCD, has to be compared with 8 mm for the Hexanode.²⁵

C. Timing information

As it is usually achieved with MCPs, a fast time pick-up [100 mV, 4 ns full width at half maximum (FWHM) pulse] is obtained from the voltage drop along a resistive divider produced at each particle impact. Accurate time information is obtained after the pulse passing through a CFD and being digitalized by the CTNM3. This time pick-up technique introduces a dead time of about 32 ns. That means that two particles hitting the MCPs within this delay are seen as one particle, or in other words, any additional particle arriving during this delay is lost. In order to overcome this limitation, this time signal is simultaneously recorded by a fast PCI-digitizer card (Acqiris DP110, 250 MHz bandwidth, 1 GSample/s) and its waveform analyzed, allowing a very accurate timing information with zero dead-time. Since the

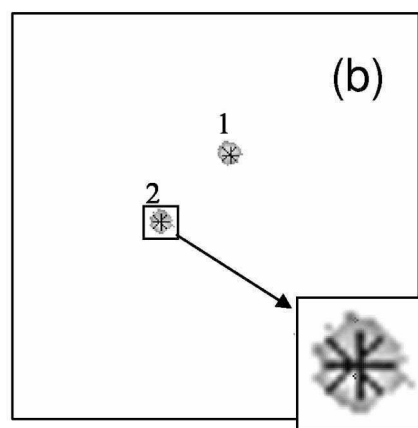
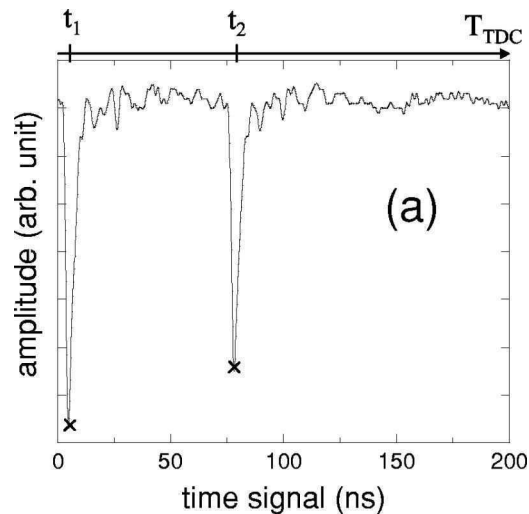


FIG. 3. Typical “double hit” event. (a) Timing signal recorded with the digitizer. On top, t_1 and t_2 are the two time signals recorded by the CTNM3, (x) indicate time resulting from the sampling procedure. (b) Image given by the CCD-camera showing the two spots. (x) center of gravity of the camera spot. (+) Position 1 and 2 provided by the mDLA that are linked to t_1 and t_2 (see text). Insert: Zoom showing the localizations provided by the two localization techniques.

Shannon sampling condition is fulfilled, the over-sampling procedure can be applied and the real continuous time signal can be re-constructed. Consequently, time resolution is only limited by digitizer precision (80 ps) and no longer by the sampling frequency.

D. Data acquisition

The data delivered by the mDLA, the CCD-camera, and the digitizer card are all handled in a PC by a C++ homemade program that controls acquisition and storage of the data. The control program sends a start signal to trigger the CTNM3 (via a homemade PCI-card), that, in turn, triggers the CCD-camera exposure and allows the digitizer to record MCPs time signals. All detection devices are then opened during a software-programmable time, called the “active-window” time. The active-window duration can be set independently of the CCD rate time. At the end of the active-window time, data are transferred to the PC memory, stored, pre-processed and optionally displayed. Then a new acquisition start signal is sent.

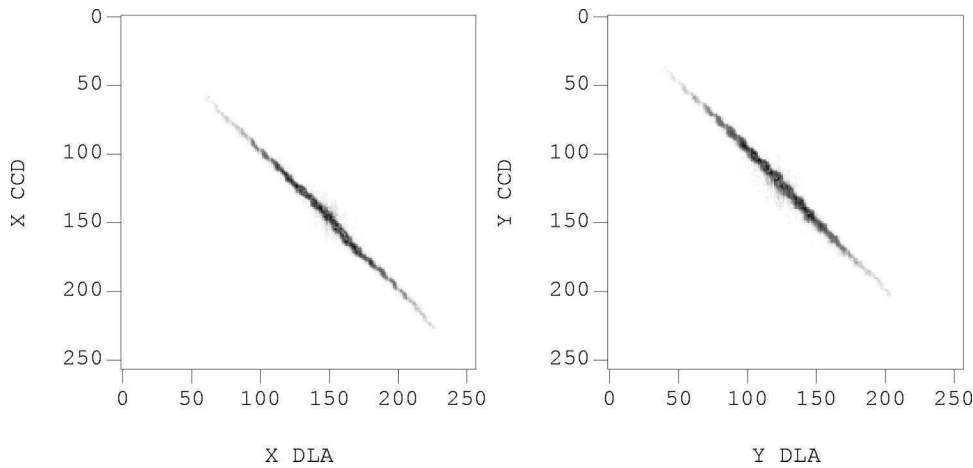


FIG. 4. x and y coordinates determined by the CCD-camera versus that determined by the mDLA for a set of events.

The next task of the software consists to correlate the positions of the particles delivered by the CCD-camera with the accurate timing information provided by the digitizer card. This correlation is possible thanks to the mDLA time resolved positions, all data being acquired during an active-window time, recorded and displayed for on-line immediate control. Later on, off-line treatment is performed in order to correlate the sets of data providing the final zero dead-time and time resolved positions of the particles on the multihit detector.

E. The time-position correlation

Let us consider two particles hitting the detector at t_1 and t_2 arrival times and at different impact positions, respectively. The sum of the time the signals need to propagate along the delay line and of the readout dead-time is about $T=50$ ns. Depending on their arrival time difference (dt) and their relative impact position, the signals on each delay line may overlap. Different cases can be considered:

1. $dt=(t_2-t_1)>T$: The signals do not overlap. The mDLA provides the time and position of the two particles, allowing the correlation of the CCD-camera positions with the corresponding accurate time given by the digitizer card. As the resolution of the camera is better than that of mDLA, the camera position information is always preferred.
2. $dt < T$: Depending on the arrival time difference and the relative localization we can be in three situations.
 - (a) The mDLA correctly detects the two particles. The same treatment as in case 1 applies.
 - (b) The mDLA is able to determine two position coordinates for the first particle, and no position coordinate or only one for the second one. It is clear that in such a case the correlation between the CCD-camera and the mDLA positions for the first particle is done. For the second particle, the leftover CCD-camera position is correlated with the left digitizer time. This correlation may be confirmed by the second particle partial position if any.
 - (c) The mDLA is unable to detect the second particle. The two CCD-camera positions and the two digitizer arrival times are available but the link provided by mDLA is

missing. Although we cannot correctly attribute the position to its appropriate time, these events are not lost and we are still able to calculate, with the time difference, some relative physical quantities such as the relative energy, dissociation, and scattering angles. Still the intensity ratio of the amplitudes of the time signal and the CCD-camera spot integral may resolve the ambiguity.

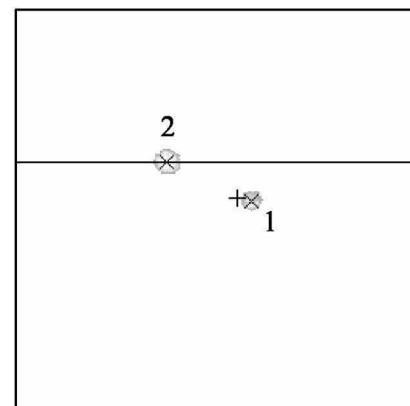
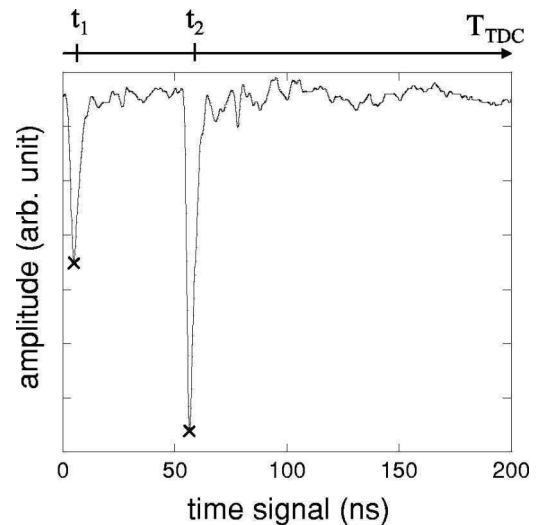


FIG. 5. Same as Fig. 3 when one coordinate determined by the mDLA is missing. It can be noticed that the smaller intensity time signal corresponds to the smaller camera spot.

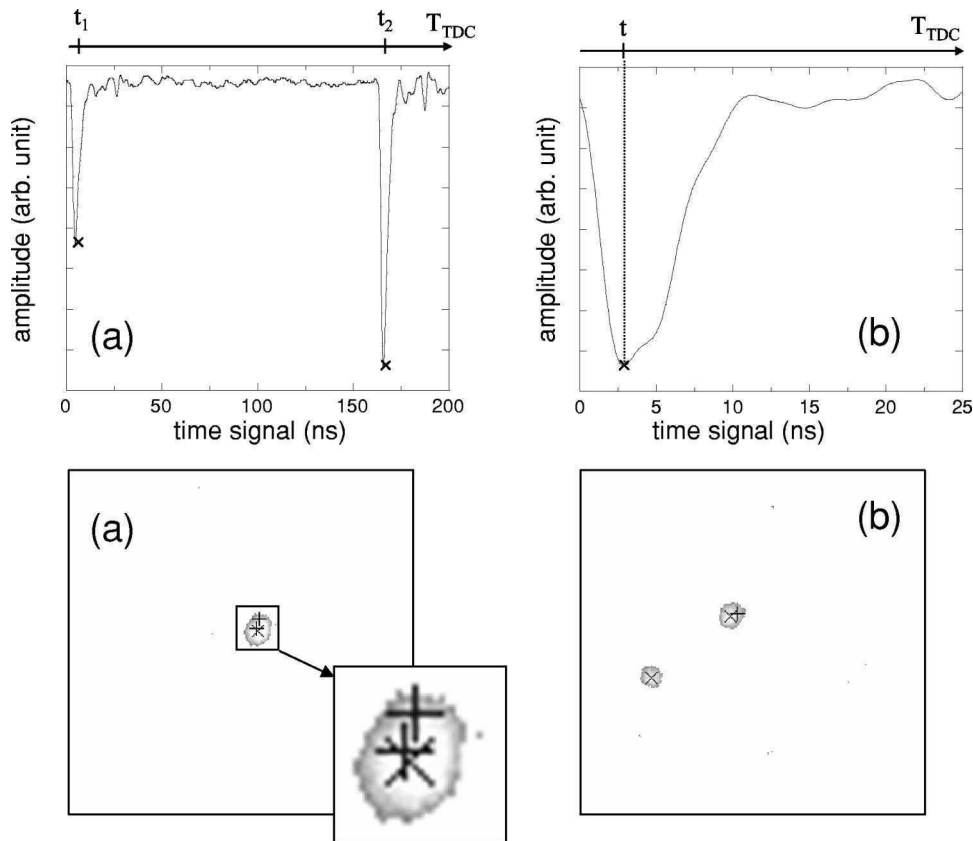


FIG. 6. Same as Fig. 3(a) for events with one visible spot but two times clearly recorded. (b) For events with two well identified spots but a single timing signal. Notice, however, the asymmetry of the shape, a clear signature of the presence of two impacts.

ity (See Fig. 5 as an example of the relation between time signal and CCD spot intensities.)

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Experimental setup

The detector has been tested by studying dissociative electron capture in $\text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ collisions. A detailed description of the experiment can be found elsewhere⁸ and only the main features will be recalled here. An argon cluster beam is produced in a free gas expansion cooled at 173 K, then ionized by 100 eV electron impact, accelerated at a few keV and mass-selected by a Wien filter. The ionic cluster beam then crosses at 90° a cold atomic argon target beam from a supersonic expansion. The fast neutral Ar fragments produced after electron capture fly on straight line and are received on the present detector. For the present experiment, the setup has been modified by adding a recoil ion detector. The slow Ar^+ recoil ion are accelerated by a weak electric field (16 V cm^{-1}) towards an additional PSD based on the resistive anode technique and detected in coincidence with the fast neutral fragments. The electric field configuration of the recoil ion detection device is set within the McLaren conditions allowing a time-of-flight spectrometry of the recoil ion. The two fast Ar neutral fragments, produced in $\text{Ar}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar} + \text{Ar}^+$ dissociative electron capture process, hit the tested detector within a time interval extending from zero to some hundreds of nanoseconds depending on their relative kinetic energy and the orientation of Ar_2^+ dissociation axis with respect of that of the incident beam. The simultaneous

detection of the Ar_2^+ recoil ion in a triple coincidence detection insures that all hits come from the same physical event.

B. Case study

Figure 3 shows the position and timing data when the two neutral fragments coming from the same event hit the detector with a time difference larger than 50 ns, the mDLA dead time (case 1 of Sec. II E). In this case, the two fragments are localized by both the mDLA and the CCD-camera and then the correlation time position is insured. The enlargement displayed in the insert shows the consistency of the localization provided by the mDLA and the camera, respectively. As a further test of the consistency of the localization provided by the two devices, the correlation between the x and y coordinates determined by the mDLA and the CCD-camera, respectively, displays a clear linear behavior (Fig. 4).

Figure 5 presents a typical case of two neutral fragments hitting the detector with mDLA position signals overlapping (case 2 of Sec. II E). While the mDLA has localized correctly the first fragment, only the y coordinate of the impact of the second fragment has been recorded. However, the correlation between the y coordinates of the second fragment given by the mDLA and the camera, respectively, allows the full identification (positions and times) of the two fragments to still be asserted.

Figure 6(a) illustrates another interesting case. While the camera shows only one spot, the mDLA shows two positions provided that the time difference between the two impacts be $dt > 50 \text{ ns}$. In this case the whole timing and position information is obtained.

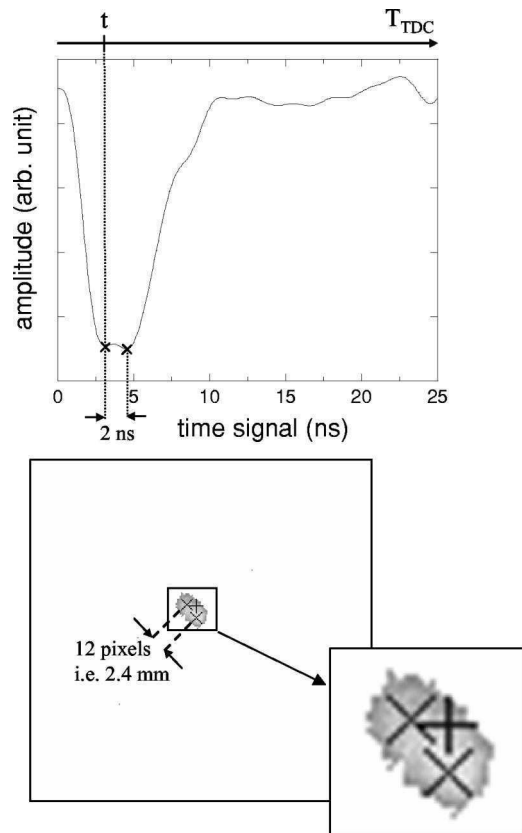


FIG. 7. Same as Fig. 3 for closely lying impacts both in time and position.

In the limit case of Fig. 6(b) while the two fragments are well localized by the camera, the time signal does not allow us to distinction between the two arrival times. In this case, the same arrival time is attributed to both particles.

These examples (Figs. 5 and 6) clearly show the complementarity of the mDLA and CCD sub-systems, each one helping to overcome the limitations of the other.

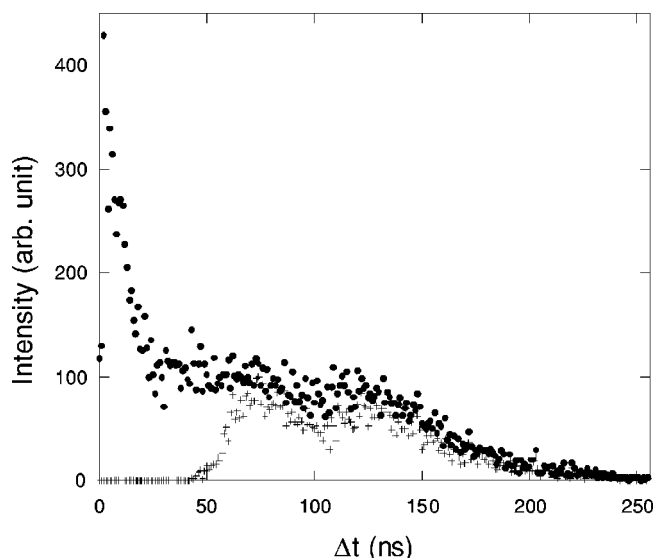


FIG. 8. Distribution of the difference of arrival times of the two Ar fragments resulting from the $\text{Ar}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar} + \text{Ar}^+$ dissociative electron capture process. Dots: results obtained with the present detector. (+): Result obtained with the delay line detector alone.

In addition, in all cases, the conservation of the neutral fragments and recoil ion total momentum allows an additional confirmation of the event.

As an illustration of a characteristic feature of our detector, Fig. 7 shows that two Ar fragments hitting the detector at a time difference of about 2 ns are still well identified. This very specific situation also demonstrates that the two corresponding spots distant of 12 pixels (2, 4 mm) can easily be identified. This situation corresponds, in this case, to a kinetic-energy release of 60 meV. The distribution of the arrival-time differences of the two Ar neutral fragments, plotted in Fig. 8 shows two contributions: A rather flat plateau for, $\Delta T > 30$ ns and a peak at small ΔT . It is noteworthy that this latter short-time contribution was missed in the previous studies.^{8,19,29} obtained with the standard delay-line PSD (Fig. 8). Such comparison illustrates the improvement brought by the zero dead-time property of the detector. This improvement manifests itself in the data analysis in a non-trivial way since many physical parameters can be simultaneously affected by the dead time.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Bernard Deconihout and Gerald Da Costa for helpful discussions and Karine Wohrer for support and advices during the reviewing process. Iyas Ismail gratefully acknowledges the scholarship grant from the Atomic Energy Commission of Syria.

- ¹A. Huetz and J. Mazeau, Phys. Rev. Lett. **85**, 530 (2000).
- ²A. Dorn, A. Kheifets, C. D. Schröter, B. Najjari, C. Höher, R. Moshhammer, and J. Ullrich, Phys. Rev. A **65**, 032709 (2002).
- ³J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. Ph. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking, Rep. Prog. Phys. **66**, 1463 (2003).
- ⁴W. Wu and M. H. Prior, Phys. Rev. A **57**, R5 (1998).
- ⁵R. Dörner *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5776 (1998).
- ⁶L. Adoui *et al.*, Phys. Scr. **T92**, 89 (2001).
- ⁷Alexandra A. Hoops, Ryan T. Bise, Hyeon Choi, and Daniel M. Neumark, Chem. Phys. Lett. **346**, 89 (2001).
- ⁸M. Barat, J. C. Brenot, J. A. Fayeton, and Y. J. Picard, J. Chem. Phys. **117**, 1497 (2002).
- ⁹B. Siegmann, U. Werner, H. O. Lutz, and R. Mann, J. Phys. B **35**, 3755 (2002).
- ¹⁰L. Chen, S. Martin, R. Bredy, J. Bernard, and J. Désesquelles., Europhys. Lett. **58**, 357 (2002).
- ¹¹Todd G. Clements and Robert E. Continetti, Phys. Rev. Lett. **89**, 033005 (2002).
- ¹²Tina S. Einfeld, Christof Maul, Karl-Heinz Gericke, and Alexei Chichinin, J. Chem. Phys. **117**, 4214 (2002).
- ¹³D. Strasser, L. Lammich, H. Kreckel, M. Lange, S. Krohn, D. Schwalm, A. Wolf, and D. Zajfman, Phys. Rev. A **69**, 064702 (2004).
- ¹⁴N. Saito, A. De Fanis, I. Koyano, and K. Ueda, Phys. Scr. **110**, 90 (2004).
- ¹⁵A. Cerezo, J. M. Hyde, M. K. Miller, G. Beverini, R. P. Setna, P. J. Warren, and G. D. W. Smith, Surf. Sci. **266**, 481 (1992).
- ¹⁶D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout, and A. Menand, Nature **363**, 432 (1993).
- ¹⁷D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet, and A. Menand, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2911 (1993).
- ¹⁸B. Deconihout, L. Renaud, G. Da Costa, M. Bouet, and D. Blavette, Ultramicroscopy **73**, 253 (1998).
- ¹⁹M. Barat, J. C. Brenot, J. A. Fayeton, Y. J. Picard, D. Babikov, and M. Sizun, Chem. Phys. Lett. **306**, 233 (1999).
- ²⁰S. Bouneau, P. Cohen, S. Della Negra, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Le Bris, M. Pautrat, and R. Sellem, Rev. Sci. Instrum. **74**, 57 (2003).
- ²¹S. Martin, L. Chen, A. Denis, R. Bredy, J. Bernard, and J. Désesquelles, Phys. Rev. A **62**, 022707 (2000).
- ²²M. Lavollée, Rev. Sci. Instrum. **70**, 2968 (1999).
- ²³O. Jagutzki, J. S. Lapington, L. B.C. Worth, U. Spillmann, V. Mergel, and

- H. Schmidt-Böcking, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **477**, 256 (2002).
- ²⁴O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Spillmann, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **477**, 244 (2002).
- ²⁵O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dörner, M. Hattab, M. Huang, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfleger, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, and G. W. Smith, IEEE Trans. Nucl. Sci. **49**, 2477 (2002).
- ²⁶D. Strasser, X. Urbain, H. B. Pedersen, N. Altstein, O. Heber, R. Wester, K. G. Bhushan, and D. Zajfman, Rev. Sci. Instrum. **71**, 3092 (2000).
- ²⁷Z. Amitay and D. Zajfman, Rev. Sci. Instrum. **68**, 1387 (1997).
- ²⁸O. Heber, D. Zajfman, D. Kella, Z. Vager, R. L. Watson, and V. Horvat, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **99**, 90 (1995).
- ²⁹M. Barat, J. C. Brenot, H. Dunet, J. A. Fayeton, and Y. J. Picard, J. Chem. Phys. **113**, 1061 (2000).

Lifetime and yield of metastable Ar_2^+ ions

V. Lepère, I. M. Ismail,^{a)} M. Barat, J. A. Fayeton,^{b)} Y. J. Picard, and K. Wohrer
Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Unité Mixte de Recherche Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) C8625, Bât. 351, Université Paris-Sud XI, 91405 Orsay Cedex, France

C. Jouvét and S. Martrenchard
Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Unité Propre de Recherche Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) 3361, Bât. 210, Université Paris-Sud XI, 91405 Orsay Cedex, France

(Received 26 July 2005; accepted 1 September 2005; published online 31 October 2005)

Ar_2^+ ions produced in a cooled supersonic expansion by electron-impact ionization are accelerated at 2.5 keV and kept during few milliseconds inside a linear electrostatic trap. The lifetime of the metastable Ar_2^+ ion is determined from the measurement of the rate of the argon atoms escaping the trap. The lifetime and the relative metastable populations are measured as a function of the pressure and temperature in the supersonic expansion, i.e., of the mean cluster size. Possible mechanisms responsible for the metastable formation are discussed. © 2005 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2085168]

I. INTRODUCTION

Experimental and theoretical studies of Ar_2^+ have been initially motivated by the development of rare-gas eximer lasers. It was suggested that metastable dimer ions were responsible for ion losses.¹ Various mass spectrometry studies²⁻⁷ of the unimolecular dissociation of Ar_2^+ have actually shown such metastable cations, the lifetime of which was estimated to be of the order of few microseconds, the decay being either radiative or resulting from an electronic predissociation. Such decay process could involve the six lowest electronic states of Ar_2^+ dissociating into the $\text{Ar}^+ + \text{Ar}$ ground-state channels (Fig. 1).⁸ Based on *ab initio* calculations of Ar_2^+ , Whitaker *et al.*⁴ showed that the decay of the metastable Ar_2^+ ions was primarily due to the $\text{II}(1/2)_u \rightarrow \text{I}(1/2)_g$ radiative transition followed by dissociation of the $\text{I}(1/2)_g$ weakly bound state. In a recent experiment, Fedor *et al.*^{6,7} have revisited all possible Ar_2^+ dissociation mechanisms using high-resolution mass spectrometry and the availability of new potential energy curves. They demonstrate that unimolecular dissociation is exclusively due to the $\text{II}(1/2)_u \rightarrow \text{I}(1/2)_g$ transition, ruling out any additional electronic transitions from the $\text{II}(1/2)_u$ towards the $\text{I}(3/2)_u$ continuum as observed in the dissociation of Ne_2^+ dimer ions.⁹ Using photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) studies, Norwood *et al.*¹⁰ suggested that the lifetime of the $\text{Ar}_2^+ [\text{II}(1/2)_u]$ state is larger than 47 μs , while this metastable state was not observed in the threshold PEPICO measurements of Yoshii *et al.*¹¹ due to a too fast extraction of the ions after metastable formation with an exclusive excitation of the first vibrational level. Stace *et al.*,⁵ using a 200 μm pulsed valve, have investigated the influence of the stagnation pressure on the metastable yield. An increase from 1 to 5 bars induced a

similar increase of the unimolecular dissociation rate of the dimer. Later Fedor *et al.*⁷ carried out similar experiments and found a $\text{I}(\text{Ar}^+)/\text{I}(\text{Ar}_2^+)$ metastable fraction of 2×10^{-4} , using a continuous supersonic expansion through a 20 μm nozzle cooled at 123 K with a stagnation pressure of 1 bar.

Several possible mechanisms were suggested to produce Ar_2^+ ions. Vertical ionization by electron impact of neutral Ar_2 populates large rovibrational levels of the $\text{I}(1/2)_u$ Ar_2^+ ground state due to the large difference of equilibrium distances with the Ar_2 ground state ($R=7.1$ a.u.), while all rovibrational levels of the $\text{II}(1/2)_u$ Ar_2^+ state can be populated due to similar equilibrium distance with the neutral ground state (Fig. 1). The other available electronic states dissociate or radiate towards the $\text{I}(1/2)_u$ state. The calculations of Whitaker *et al.*⁴ showed that such ionization significantly produces $\text{II}(1/2)_u$ with a 20% branching ratio with respect to the $\text{I}(1/2)_u$ state. A second mechanism involves the production of Ar_2^+ as a result of dissociative ionization of larger clusters. Ionic rare-gas clusters are known¹²⁻¹⁴ to be formed as a dimer ionic core surrounded by loosely bound atoms while the neutral parent cluster does not show this

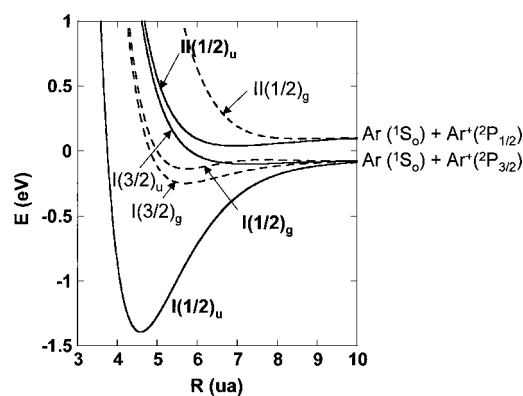


FIG. 1. Potential energy curves for the six lowest electronic states of Ar_2^+ . The curves taken from Ref. 27 include spin-orbit coupling.

^{a)}Permanent address: Physics Department, Atomic Energy Commission of Syria, Damascus-P.O. Box 6091, Syria.

^{b)}Electronic mail: fayeton@lcam.u-psud.fr

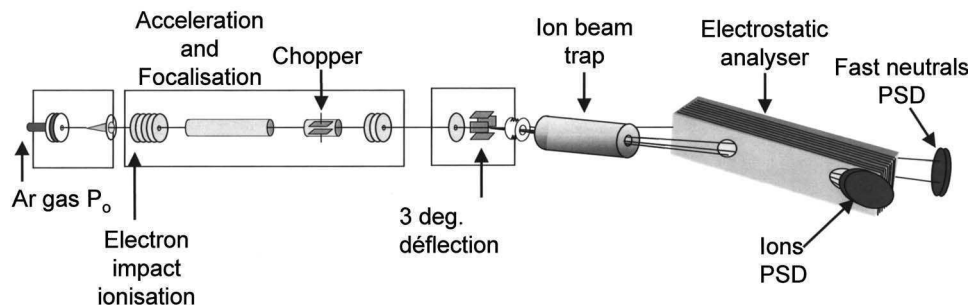


FIG. 2. Experimental setup.

dimer core structure. One Ar atom is ionized by electron impact, either in the $\text{Ar}^+(^2P_{3/2})$ or in the $\text{Ar}^+(^2P_{1/2})$ state with a statistical branching ratio of 3/1. This ion together with a neighboring atom forms a loosely bound Ar_2^+ ion either in the $\text{I}(1/2)_u$ state with a large (≈ 1.1 eV) internal energy or in the $\text{II}(1/2)_u$ state. The decay of the $\text{I}(1/2)_u$ state via vibrational relaxation results in the sequential evaporation of up to 15 neutral atoms¹⁵ while no excess energy is available for evaporation in the case of the metastable $\text{II}(1/2)_u$ state. Therefore another mechanism has to be searched to explain the formation of isolated $\text{II}(1/2)_u$ Ar_2^+ ion from large neutral argon clusters as invoked by Stace *et al.*⁵ to explain the large increase of the $\text{I}(\text{Ar}^+)/\text{I}(\text{Ar}_2^+)$ fraction with increasing stagnation pressure.

Associative ionization is a third possible Ar_2^+ production mechanism which can happen if ionization occurs at high pressure or close to the nozzle of the supersonic jet. In their experiment, Chiu *et al.*¹⁶ have shown that the larger the distance between the nozzle (from 0.5 to 5 mm) and the ionization region, the larger the rovibrational excitation of Ar_2^+ . In such experimental conditions, these authors found that 35% of metastable dimer cations are needed to well account for the cross section for collision-induced dissociation at threshold.

In this paper, we present the first direct measurement of the lifetime of the Ar_2^+ metastable ion. Furthermore the metastable Ar_2^+ fraction is measured as a function of the stagnation pressure and of the nozzle temperature of the supersonic expansion. Their role in the evolution of the cluster size will be discussed to look for a better understanding of the mechanism of the formation of Ar_2^+ metastable ions.

II. EXPERIMENT

The apparatus is schematically shown in Fig. 2. The argon clusters are produced by an expansion of pure argon gas through a 20 μm sonic nozzle. The stagnation pressure behind the nozzle is ranging from 1 to 6 bars. The nozzle can be cooled from 300 down to 140 K. In such conditions, the pressure in the expansion region ranges from 3×10^{-4} to 9×10^{-4} torr. The neutral cluster beam passes through a skimmer of 0.5 mm diameter located at 15 mm from the nozzle. The clusters are ionized by 70 eV electron impact, accelerated up to 2.5 keV, focused and chopped by an electrostatic deflector to get 500 ns ion bunches. The ion beam is then 3 deg deflected in order to clean the ion beam from stray neutrals produced by charge exchange along the incident beam. In this region, the background pressure is kept below 8×10^{-8} torr in order to avoid any additional contamination of

the beam by new stray neutrals. The cluster ions enter a linear ion trap described below, through a 2 mm aperture. Neutral and charged (when the trap is opened) particles exit the trap through an 11 mm hole. The neutral species reach a position sensitive detector (PSD) located at 1.60 m downstream while ions are deflected in a 45 deg electrostatic parallel-plate analyzer before reaching an additional PSD not used in the present experiment.

A. The ion trap

The linear ion trap was built at the Weizmann Institute of Science following the concepts of Zajfman and co-workers, a complete description of which is given in Refs. 17–20; only a short account will be given here. The 400-mm-long trap consists of two identical cylindrically symmetric electrostatic mirrors which trap the ion beam along the longitudinal direction and focus it in the transverse direction, leaving a 200 mm field-free region between the two sets of electrodes. The two mirrors are identical and made of four electrodes and one einzel lens. The various potentials are adjusted to get the ion resonance inside the trap.^{18,19} The ions oscillate between the two electrostatic mirrors with a period $T \propto \sqrt{M/2qE_0}$, where M , q , and E_0 are the mass, charge, and energy of the ion, respectively, that depends on the electrode voltages and trap geometry.²⁰ The entrance mirror voltages are switched on at a time chosen to select the mass of the stored ions. Once trapped, the ion bunch can be detected by measuring the image charge induced by the ions passing through a ring (pickup) electrode located in the field-free zone. The Fourier transform of this signal allows to check the mass of the stored ions. The stability of the trapped bunch can also be controlled by the time-resolved imaging of the neutrals reaching the PSD after escaping the trap downstream (Fig. 4). The trap is pumped by a 2000 l/s cryopump allowing pressures of 9×10^{-10} and 6×10^{-9} torr, without and with the beam, respectively. When an ion is neutralized or dissociated, the resulting particle is no longer trapped by the electric field. The measurement on the PSD, as a function of the storage time, of the rate of neutrals escaping the trap downstream yields the decay curve of trapped ions. This decay can be fitted by a simple exponential with a lifetime τ .

$$R(t) = \alpha \left| \frac{d}{dt} N(t) \right| = \alpha \frac{N(0)}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

where $N(t)$ is the number of ions stored in the trap at time t and α is the detection efficiency. The lifetime is related to the neutralization cross section σ , the density of residual gas n ,

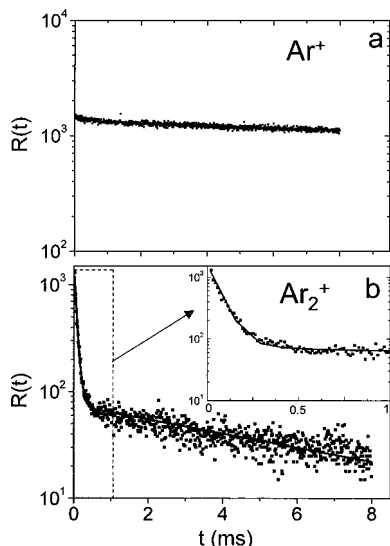


FIG. 3. Time dependence of the neutral Ar yield for 2.5 keV ions stored at a pressure of 6×10^{-9} torr: (a) for Ar⁺ ions and (b) for Ar₂⁺. The stagnation pressure and the nozzle temperature were 3.8 bars and 155 K, respectively. The solid line is a fit to the data according to a simple decay exponential law.

and the velocity of ions v by $\tau=1/\sigma nv$. An example of the Ar⁺ decay curve is shown in Fig. 3(a) for a 2.5 keV beam. The measured $\tau=43 \pm 1$ ms lifetime, primarily due to charge exchange on the background gas, leads to an estimated cross section of 10^{-14} cm². This “apparent” cross section may include some effects such as a loss of ions inside the trap due to multiscattering processes.²¹

III. RESULTS AND DISCUSSION

The 2.5 keV energy Ar₂⁺ ions are stored in the trap during 8 ms. Neutral particles produced in the trap during half the oscillation period, and corresponding to ions traveling towards the exit, are received every $11.5 \mu\text{s}$ on a position sensitive detector (PSD). The mean number of ions per bunch is about 500 resulting in the detection of less than 1 neutral particle per injection. The data are averaged over about 10^6 injections to get a good statistic. The profile of the neutrals hitting the MCP reflects the transverse velocity of ions in the trap allowing to monitor the steering of the incident beam and the voltage of the electrodes.²¹ The neutral profile of Fig. 4 shows no significant loss outside the detecting area. This is consistent with the very low dissociation kinetic energy of the dimer (<0.1 eV).⁷ The well-resolved time spectrum of Figs. 4(a) and 4(b) shows that no stray neutral particle strikes the detector outside the bunching time window. The initial 500 ns width of the peak at the 2.5 keV beam energy reduced to 300 ns after a 0.5 ms storage time as expected when synchronization conditions are reached in the trap.¹⁸

All neutrals that strike the detector are argon atoms produced by dissociative electron capture or direct dissociation of Ar₂⁺. Both processes can be induced by collisions with the background gas and involve Ar₂⁺ ions both in the ground and metastable states. However, in addition to collision processes, Ar₂⁺ ions decay spontaneously towards a dissociative state giving an additional amount of argon atoms. The

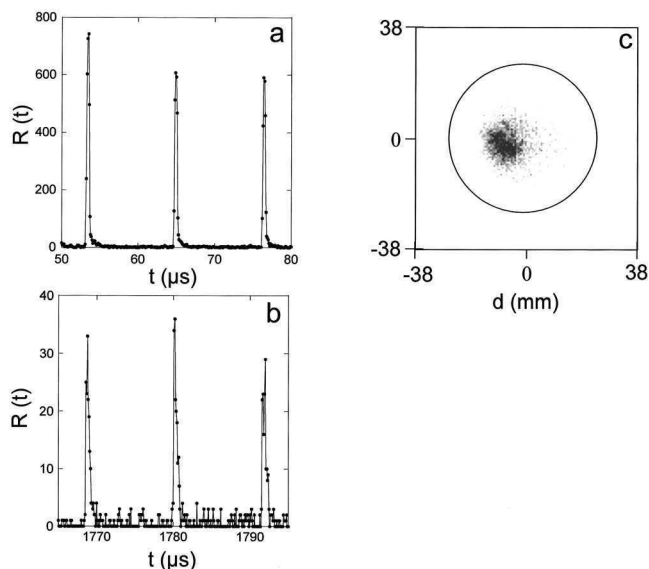


FIG. 4. Time-of-flight spectra of neutral argon atoms hitting the PSD for small (a) and large (b) delay times. (c) Image of the neutral argon atoms on the PSD showing that the whole cone of ejected neutrals is detected.

present experiment aims to determine the metastable lifetime that is reflected by the time dependence of the neutral count rate. Figure 3(b) shows such decay curve for a background pressure of 6×10^{-9} torr. The curve shows two components: a fast decay rate that includes both spontaneous decay and collision-induced dissociation (CID) of the metastable Ar₂⁺ ion, whereas the slow one is exclusively due to CID of Ar₂⁺ ions in their ground state. The solid line is the result of a fitting procedure using a double decay exponential law that should reflect the two components. The total decay rate, in the case of a mixture of two populations, should be written as²²

$$R(t) = \frac{N_{m0}}{\tau_r + \tau_{mc}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r + \tau_{mc}}\right) + \frac{N_{g0}}{\tau_{gc}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{gc}}\right),$$

where τ_{mc} and τ_{gc} are the collision-induced lifetimes for metastable and ground states, respectively, τ_r is the metastable lifetime, and N_{m0} and N_{g0} are the metastable- and ground-state populations, respectively. One can assume⁸ that τ_{gc} is roughly equal to τ_{mc} . From the fitting of the curve according to a double exponential law ($\tau_{mc} \ll \tau_r$):

$$R_{\text{fit}}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}}\right),$$

one gets the experimental decay lifetime $1/\tau_r = 1/\tau_{\text{fast}} - 1/\tau_{\text{slow}}$ and the initial relative metastable population:

$$Y_0 = \frac{N_{m0}}{N_{m0} + N_{g0}} = \frac{A\tau_{\text{fast}}/B\tau_{\text{slow}}}{1 + (A\tau_{\text{fast}}/B\tau_{\text{slow}})},$$

Y_0 and τ_r have been determined for various stagnation pressures inside the cluster source corresponding to different \bar{n} , the average size of the neutral parent clusters. \bar{n} is derived from the experimental scaling law of Buck and Krohne:²³

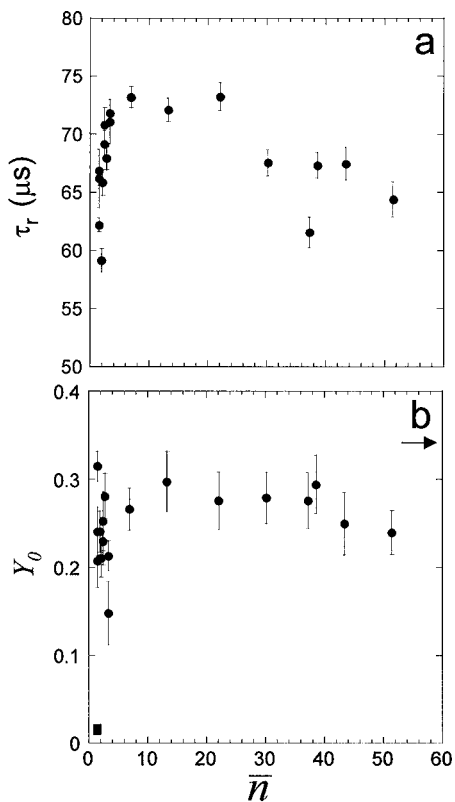


FIG. 5. (a) Lifetime of the metastable state of Ar_2^+ ions as a function of \bar{n} , the mean size of the neutral parent clusters (see text). (b) Relative yield Y_0 of the metastable Ar_2^+ ions as a function of \bar{n} . \rightarrow estimate given by Chiu *et al.* (Ref. 16) for $\bar{n}=140$, and \blacksquare Y_0 yield deduced from the data of Fedor *et al.* (Ref. 7).

$$\bar{n} = 38.4 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1.64} \quad \text{with } \Gamma^* = \frac{P_0 d_{\text{eq}}^{0.85}}{T_0^{2.2875}} K_{\text{ch}},$$

Γ^* is the parameter of the cluster source conditions introduced by Hagena,²⁴ where $K_{\text{ch}}=1646$ for argon gas with the stagnation pressure P_0 given in millibar, the equivalent diameter of the nozzle d_{eq} in micrometer,²⁵ and the expansion temperature T_0 in Kelvin. The internal energy (rovibrational excitation) of the Ar_2^+ metastable ions produced by electron impact in our type of experiment is not well established. However, varying temperature and pressure of the argon jet provides some partial information. At ambient temperature, only Ar_2 are formed with a 40 K internal temperature,²⁶ from which Ar_2^+ are produced by vertical electron ionization. Decreasing the temperature leads to the formation of large clusters. In such a case, Ar_2^+ metastables are formed by another mechanism discussed later. For this purpose the mean size of the neutral clusters has been varied by cooling the nozzle. Figure 5 shows the lifetime τ_r obtained from a fitting of the decay curves, as a function of the averaged parent cluster size \bar{n} . If one takes into account the decay time due to collision-induced dissociation, one gets a negligible 1% increase of the τ_r value. The error bars of the data are derived from the error given by the fit of the decay curve. For small cluster sizes, the lifetime steeply increases up to a maximum of $\tau_r \approx 75 \mu\text{s}$ and then decreases slowly with increasing values of the mean cluster size. The theory⁷ predicts that τ_r drastically decreases with increasing vibrational level of Ar_2^+

in the $\text{II}(1/2)_u$ state. Norwood *et al.*¹⁰ reported a value of $\tau_r=90.9 \mu\text{s}$, a calculation based on the potential-energy curves of Wadt²⁷ without specifying which vibrational states are involved. Using potentials given by Wüest and Merkt²⁸ and the dipole transition moments calculated by Gadea and Paidarova,²⁹ Fedor *et al.*⁷ have evaluated the lifetime to be in the 100–300 μs time range except for the two lowest vibrational states which have much longer lifetimes of 9.5 and 2.5 ms for $\nu=0$ and $\nu=1$, respectively. Notice that due to the large dependence on the vibrational excitation, the measure of τ_r is to some extent a measure of the metastable temperature: an increase of τ_r with the stagnation pressure would mean colder Ar_2^+ metastable ions. The explanation of the τ_r decrease for $\bar{n} > 15$ can be searched in a new mechanism in which the Ar_2^+ metastable ions are ejected from larger clusters. The weak decrease of τ_r with \bar{n} would suggest that the larger the parent cluster, the larger the vibrational excitation of the ejected metastable ion.

Our results show that the metastable yield Y_0 [Fig. 5(b)] does not significantly vary with \bar{n} , except maybe for very small \bar{n} values. Our data are consistent with the 35% estimate given by Chiu *et al.*¹⁶ for $\bar{n}=138$ but differ significantly from the 1% value deduced from the measurements of Fedor *et al.*⁷ if using our $\tau_r=65 \mu\text{s}$ lifetime value and considering their 4 μs observation window beginning 15 μs after the ionization time. The constant yield of $\text{Ar}_2^+\text{II}(1/2)_u$ metastable ions as a function of the mean cluster size (stagnation pressure) is surprising as mentioned in the Introduction. In the large cluster size regime, $\text{Ar}_2^+\text{I}(1/2)_u$ is produced by a sequential evaporating process. Such process cannot occur for $\text{Ar}_2^+\text{II}(1/2)_u$ since its binding energy is too weak to induce evaporation. Therefore one would expect the ratio of $\text{Ar}_2^+\text{II}(1/2)_u$ vs $\text{Ar}_2^+\text{I}(1/2)_u$ to decrease with the cluster sizes at variance with what is observed. One possible explanation is that $\text{Ar}_2^+\text{II}(1/2)_u$ species is ejected from the cluster by a repulsive interaction between this species and the other atoms of the cluster, a process *a priori* not strongly dependent on the cluster size in the domain investigated here. One should also notice that Stace *et al.*⁵ found that the metastable Ar_2^+ rate increases with gas pressure contrarily to our results. The reason for such disagreement may be looked for in the different types of nozzle sources used by the two groups. Malakhovskii³⁰ has shown that, with a pulsed valve, as used by Stace *et al.*, the cluster size distribution is strongly dependent on the pulse duration.

IV. CONCLUSION

In this paper we present the first direct measurement of the lifetime of metastable Ar_2^+ ions. The dependence of lifetime and yield with gas pressure and temperature inside the cluster source suggests that the Ar_2^+ metastable ions are formed from two mechanisms: direct ionization prevails for the Ar_2^+ formation from small size clusters, while ejection as metastable dimers is the rule for larger clusters. A detailed analysis of such mechanisms requires potential energy curves of argon clusters that are not yet available.

ACKNOWLEDGMENTS

We are very indebted to Dr. M. Rappaport and Professor D. Zajfman for their help to set up and operate the trap. One of the authors (I. I.) gratefully acknowledges the scholarship grant from the Atomic Energy Commission of Syria. The present work has been carried out at the “Centre de Cinétique rapide ELYSE” (Bâtiment 349, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Celex, France).

¹J. J. Erwing, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **6**, 1051 (2000).

²S. Stephan, A. Stamatovic, and T. D. Märk, Phys. Rev. A **28**, 3105 (1983).

³S. Stephan and T. D. Märk, Phys. Rev. A **32**, 1447 (1985).

⁴B. J. Whitaker, C. A. Woodward, P. J. Knowles, and A. J. Stace, J. Chem. Phys. **93**, 376 (1990).

⁵A. J. Stace, C. A. Woodward, and B. J. Whitaker, Chem. Phys. Lett. **184**, 113 (1991).

⁶J. Fedor, R. Parajuli, S. Matt-Leubner, O. Echt, F. Hagelberg, K. Gluch, A. Stamatovic, M. Probst, P. Scheir, and T. D. Märk, Phys. Rev. Lett. **91**, 133401 (2003).

⁷J. Fedor, K. Gluch, R. Parajuli, S. Matt-Leubner, O. Echt, P. Scheir, and T. D. Märk, J. Chem. Phys. **121**, 7253 (2004).

⁸M. Sizun (private communication).

⁹S. Matt-Leubner, J. Fedor, R. Parajuli, A. Stamatovic, O. Echt, F. Hagelberg, K. Gluch, M. Probst, P. Scheir, and T. D. Märk, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 1043 (2005).

¹⁰K. Norwood, J. H. Guo, and C. Y. Ng, J. Chem. Phys. **90**, 2995 (1989).

¹¹H. Yoshii, T. Hayaishi, T. Onuma, T. Aoto, Y. Morioka, and K. Ito, J. Chem. Phys. **117**, 1517 (2002).

¹²H. Haberland, Surf. Sci. **156**, 305 (1985).

¹³M. Grigonov and F. Spiegelmann, Surf. Rev. Lett. **3**, 211 (1996).

¹⁴D. Hrivnak and R. Kalus, Chem. Phys. **264**, 319 (2001).

¹⁵R. Karnbach, M. Jospin, J. Stapefeldt, J. Wörmer, and T. Möller, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2838 (1993).

¹⁶Y. H. Chiu, S. Pullins, D. J. Levandier, and R. A. Dressler, J. Chem. Phys. **112**, 10880 (2000).

¹⁷R. Wester, K. G. Bhusham, N. Altstein, D. Zajfman, O. Heber, and M. L. Rappaport, J. Chem. Phys. **110**, 11830 (1999).

¹⁸H. B. Pedersen, D. Stasser, S. Ring, O. Heber, M. L. Rappaport, Y. Rudich, I. Sagi, and D. Zajfman, Phys. Rev. Lett. **87**, 055001 (2001).

¹⁹H. B. Pedersen, D. Stasser, O. Heber, M. L. Rappaport, and D. Zajfman, Phys. Rev. A **65**, 042703 (2002).

²⁰H. B. Pedersen, D. Stasser, B. Amarant, O. Heber, M. L. Rappaport, and D. Zajfman, Phys. Rev. A **65**, 042704 (2002).

²¹D. Attia, D. Stasser, O. Heber, M. L. Rappaport, and D. Zajfman (unpublished).

²²L. H. Andersen, O. Heber, and D. Zajfman, J. Phys. B **37**, R57 (2004).

²³U. Buck and R. Krohne, J. Chem. Phys. **105**, 5408 (1996).

²⁴O. F. Hagen, Surf. Sci. **106**, 101 (1981).

²⁵O. F. Hagen, Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **4**, 291 (1987).

²⁶H. P. Godfried and I. F. Silvera, Phys. Rev. A **27**, 3008 (1982).

²⁷W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **68**, 402 (1978).

²⁸A. Wüest and F. Merkt, J. Chem. Phys. **120**, 638 (2004).

²⁹F. X. Gadea and I. Páidarová, Chem. Phys. **109**, 281 (1996).

³⁰A. V. Malakhovskii, Chem. Phys. **270**, 471 (2001).

Statistical vs. non-statistical deactivation pathways in the UV photo-fragmentation of protonated tryptophan–leucine dipeptide

G. Grégoire,^{*b} H. Kang,^a C. Dedonder-Lardeux,^a C. Jouvét,^a C. Desfrancois,^b D. Onidas,^c V. Lepere^c and J. A. Fayeton^c

Received 21st July 2005, Accepted 6th October 2005

First published as an Advance Article on the web 24th October 2005

DOI: 10.1039/b510406h

The excited state dynamics of protonated tryptophan–leucine ions WLH^+ , generated in an electrospray source, is investigated by photo-induced fragmentation in the gas phase, using femtosecond laser pulses. Two main features arise from the experiment. Firstly, the initially excited $\pi\pi^*$ state decays very quickly with 2 time constants of 1 and 10 ps. Secondly, the transient signals recorded on different fragments are not the same which indicates two competing primary fragmentation processes. One involves a direct dissociation from the excited state that gives evidence for a non-statistical deactivation path. The other is attributed to a statistical decay following internal conversion to the ground electronic surface.

1. Introduction

The intrinsic properties of the macromolecules can be studied through their fragmentation patterns. These fragmentations can be induced by different methods. Fifteen years ago, photo-induced dissociation mass spectrometry of protonated peptides emerged from the combination of electrospray ionization source with UV lasers. McLafferty *et al.* first proved the feasibility of such an experiment¹ and several other groups^{2–5} then pushed forward in the comparison of photo-induced dissociation with a more common mass spectrometry technique, *i.e.* collision induced dissociation.⁶ The role of the non-ergodic dissociation in the peptide fragmentation has been quite controversial^{7,8} and it appears now that by using electron capture⁹ or photon absorption¹⁰ some fragmentations can follow a non-statistical pathway.

The UV spectroscopy and fragmentation pattern of protonated tryptophan ($TrpH^+$) have been recently investigated in an ion trap. The reported absorption is very similar to that of the neutral Trp molecule.¹¹ One particular fragmentation channel, the H atom loss channel, seems to be specific to photo-induced fragmentation.^{5,12} This leads to the formation of a radical cation that further fragments into the m/z 130 ion after C_α – C_β bond cleavage.⁵ The pump–probe experiments on a femtosecond timescale have pointed to a short excited state lifetime due to the coupling of the initially excited $\pi\pi^*$ state with a $\pi\sigma^*$ state.¹³ This state is characterized by an electron localized on the protonated amino group and can be viewed as an electron transfer from the indole ring to the $C-NH_3^+$ group. The localization of the electron on this group leads to the formation of a hypervalent $C-NH_3$ radical similar to the

ammonium radical NH_4 . Like NH_4 , this radical is unstable and undergoes a fast dissociation along the NH coordinate.^{14–16} On the way out, the $\pi\sigma^*$ excited state will cross the ground state potential energy surface (PES) through a conical intersection. This crossing leads to a branching ratio between an H atom loss and internal conversion due to the H atom recombination with the ground electronic state. In the case of protonated tryptamine¹⁷ or tryptophan,^{12,13} the H atom loss channel is clearly observed and the branching ratio between H atom loss and internal conversion is found to be about 50%. In order to understand the fragmentation dynamics of larger peptides we have initiated a study on tryptophan-containing dipeptides and we here present results on the UV photofragmentation of protonated tryptophan–leucine (WLH^+) that clearly show evidence for both statistical and non-statistical deactivation pathways.

The role of the long time fragmentation or the fact that in mass spectrometry the fragment ions are detected at a finite time after the deposition of the energy in the system is also an important parameter to take into account in the understanding of the mass spectra and on the energetics of the fragmentation processes.^{18,19} With the large excess energy deposited by the photons (UV and UV + IR), both primary and secondary fragments are observed in the photofragmentation pattern of WLH^+ . Since the fragmentation kinetics span a large range of rate constants, the fragment ion yields depend on the detection time window of the experiment. We will show that selecting a detection time window allows one to discriminate fast fragmentation kinetics from slower ones.

2. Experimental

The experimental setup, depicted in Fig. 1, includes an electrospray ionization source which is interfaced with an hexapole ion guide, an electrostatic lens and a time-of-flight mass spectrometer.

A 50/50 water–methanol solution of dipeptide (500 $\mu\text{mol l}^{-1}$) is sprayed in front of a 20 cm long capillary. A buffer gas

^a Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS-Université Paris-Sud 11, Bât. 210, 91405 Orsay, France

^b Laboratoire de Physique des Lasers du CNRS-Université Paris 13, Institut Galilée, 93430 Villetaneuse, France.
E-mail: gregoire@lpl.univ-paris13.fr

^c Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires CNRS-Université Paris-Sud 11, 91405 Orsay, France

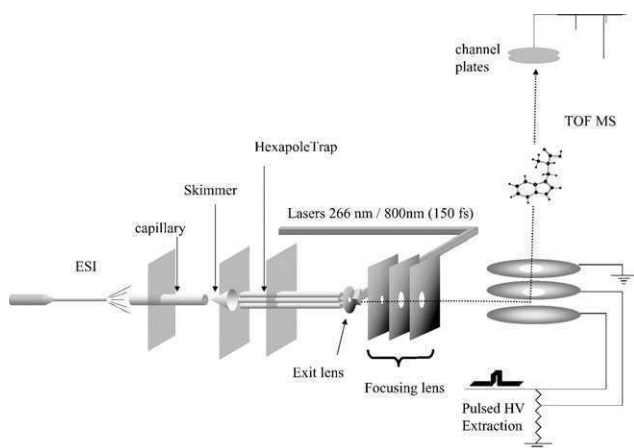


Fig. 1 Scheme of the experimental setup. The experimental setup consists of an electrospray ion source coupled to a hexapole ion trap, an electrostatic einzel lens and a home made time-of-flight mass spectrometer. The laser beams are focused at the exit of the hexapole. Typical voltages used for the optics are +10 V for the hexapole exit electrode and (−100/−500/0 V) on the electrodes of the einzel focusing lens. There is a field-free region between the einzel lens and the extraction grids of the time-of-flight mass spectrometer. The distance between the hexapole exit electrode and the extraction grids is 10 cm and the delay between the laser pulse and the extraction voltage can be varied.

(air, 2 atm) heated at 200 °C is injected through the capillary to assist the desolvation process and finally, the protonated ions are trapped for 1 ms in the hexapole (5.2 MHz RF, ± 500 V peak-to-peak) by the exit electrode, set a few volts above the voltage of the hexapole. An ion bunch of 400 ns duration is ejected from the guide 1 μ s before the laser pulse.

The pump and probe laser beams are respectively issued from the 3rd harmonic (266 nm, 50–100 μ J) and the fundamental (800 nm, 150–250 μ J) of a Ti:Sa femtosecond laser (150 fs) operating at 1 kHz. The zero-delay time and cross-correlation of the lasers have been monitored through resonant ionization of neutral toluene that provides a temporal laser width of 250 ± 50 fs. The lasers are delayed in time by scanning an optical delay line by 50 fs steps and the spectra are recorded by averaging 10 scans with 100 laser shots per scan step.

Both parent and fragment ions are focused by means of an electrostatic lens, between the extraction grids of the time-of-flight mass spectrometer located 10 cm downstream from the hexapole. Typical voltages used for the optics are +10 V for the hexapole exit electrode and (−100/−500/0 V) on the electrodes of the einzel focusing lens. The ions spend about 5–7 μ s in the lens and about 12 μ s in the field-free region between the third grounded electrode of the lens and the extraction grids of the mass spectrometer. When the ions arrive between the extraction grids, the extraction voltage is switched on to send the ions perpendicular to the detector (micro channel plates) through the acceleration region and the field-free region. The delay between the laser pulses and the extraction voltage can be varied.

The laser beams are focused just at the exit of the hexapole located 1 cm before the first electrode of the einzel lens. In such

a configuration, the laser interacts with the ion bunch in a non-zero field region. Therefore, fragment ions that are created within this area will be accelerated toward the einzel lens and will arrive in the extraction region of the mass spectrometer at a specific delay depending on their mass. Typical arrival times are 20 μ s for the protonated dipeptide parent ions WLH^+ (m/z 318) and 16 μ s for lighter ions such as protonated tryptamine at m/z 161.

In Fig. 2 trajectory simulations along the electrostatic lens axis for a fragmenting ion are presented. A parent ion of m/z 300 is allowed to fragment into m/z 160 ions with different time constants varying from 100 to 500 ns. In the conditions used here, the ions are accelerated up to the second electrode of the einzel lens and then decelerated between the second and third electrodes. Since the kinetic energy of the fragment ion is given by $E_{k_{\text{frag}}} = E_{k_{\text{parent}}} (M_{\text{frag}}/M_{\text{parent}})$, if the ion breaks in the acceleration region, the fragment may not have enough energy to pass through the deceleration region.

For a very fast dissociation (within 100 ns), both parent and fragment ions experience the same acceleration zone and the lighter fragments reach the entrance of the mass spectrometer at shorter times than the heavy parent ions. As the fragmentation time increases, the ion begins to be accelerated as a parent ion, fragmentation occurs, the fragment continues its acceleration as a fragment and the arrival time shifts to a longer delay. For a fragmentation time longer than 500 ns, the fragment kinetic energy is not large enough, so the fragment ion cannot get out of the focusing lens and these ions will never be observed. Fragments produced around 400 ns can get out of the lens but with a very small kinetic energy and they will need a very long time to reach the extraction region of the time-of-flight mass spectrometer. Therefore, selecting an extraction delay (delay between the laser pulses and the

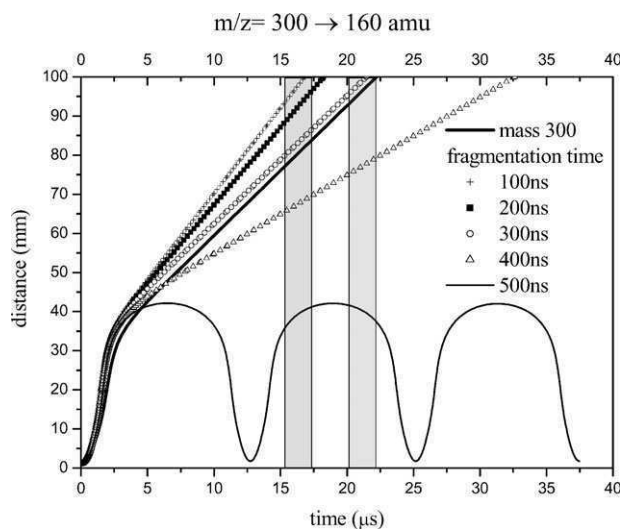


Fig. 2 Ion trajectory simulations from the hexapole exit electrode to the entrance of the mass spectrometer for a parent ion at mass m/z 300 which fragments into mass m/z 160 at different times. The two rectangles define two delays between the laser pulses and the extraction voltage used in the experiment. When the fragmentation time is 500 ns (thin solid line), the fragment has not enough kinetic energy to exit the electrostatic lens.

extraction voltage) is equivalent to selecting a fragmentation time window.

3. Results

3.1 Mass spectra

The UV photodissociation mass spectra (laser on–laser off) of protonated tryptophan–leucine (WLH^+), recorded for two different delays between the laser pulse and the extraction voltage of the time-of-flight mass spectrometer, are plotted in Fig. 3. In the upper spectrum, the extraction delay is 15 μs , corresponding to the arrival time of medium size fragments produced in fast fragmentation events. In the lower spectrum, the extraction delay is set at 19 μs to detect the parent mass peak and the heavy fragment at m/z 301 corresponding to the loss of ammonia. Interestingly, even with such a long extrac-

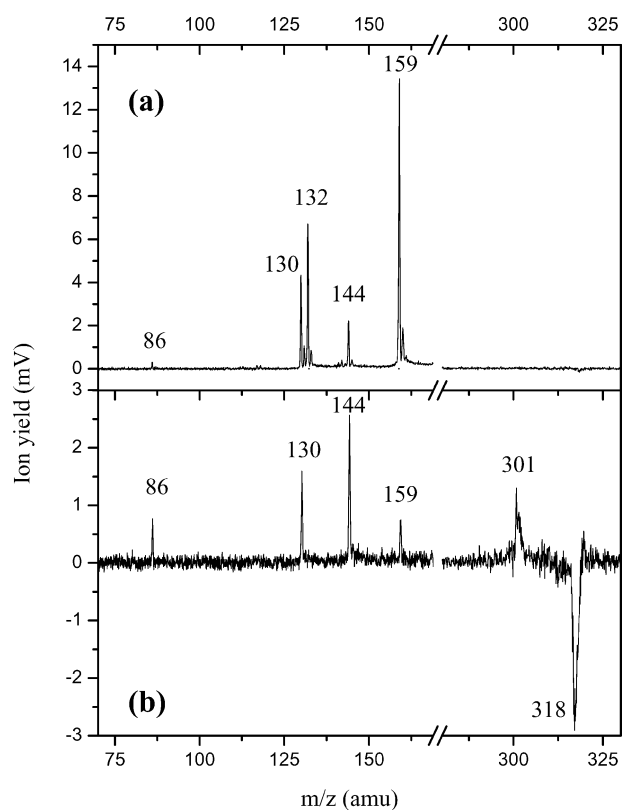


Fig. 3 UV photodissociation mass spectra of WLH^+ for two delays between the laser pulse and the pulsed extraction voltage of the mass spectrometer. Without the UV laser, the ion pulse emerging from the hexapole contains mainly the parent ion and is recorded as the original ESI mass spectrum. When we shine the UV laser on the emerging ion pulse, several fragments are observed in the photo-induced mass spectrum. By subtracting the original ESI mass spectrum from this photo-induced mass spectrum, we obtain the photodissociation spectrum here displayed that shows the main dissociation channels. The parent ion peak (m/z 318) is depleted and appears as a negative signal while the corresponding photofragments come out as positive mass peaks. (a) The extraction delay is set at 15 μs to detect light fragments produced with fast dissociation rate constants. (b) The extraction delay is set at 19 μs to detect the depletion of the parent ion and the formation of a high mass fragment at m/z 301 (ammonia loss). Note that light fragments at mass m/z 144, 130 and 86 are also detected.

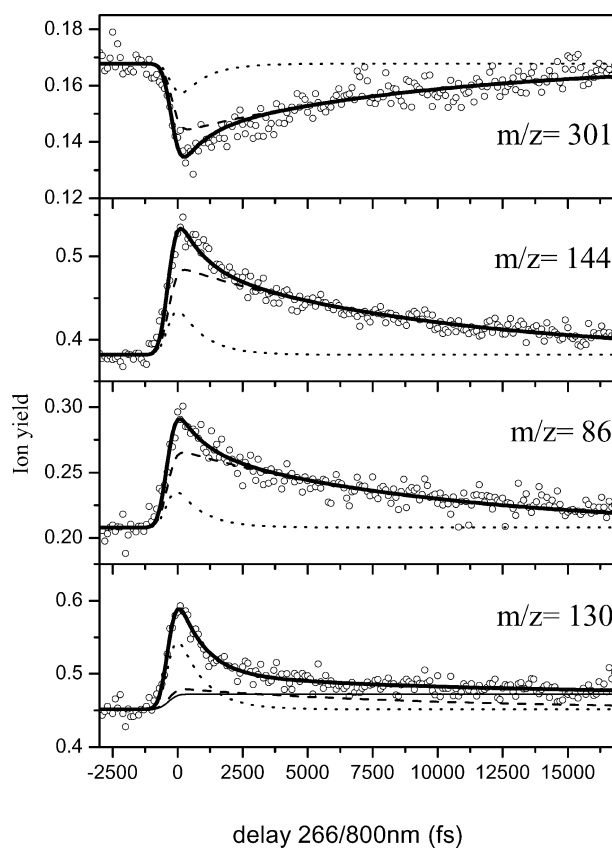


Fig. 4 Time evolution of the fragment ion signals (open circles) as a function of the pump (266 nm)–probe (800 nm) time delay, recorded during 15 ps. The extraction delay is adjusted for each fragment in order to select the fast dissociation events (around 19 μs for the m/z 301 ion and 15 μs for the lighter ions). The fitted curves (heavy solid line) are the sum of two exponential decrease functions with 1 ps (dotted line) and 10 ps (dashed line) time constants. For the tryptophan side chain cation at m/z 130, a step function (thin solid line) is added which is assigned to the absorption of the probe photon by the WL radical cation formed after H atom loss.

tion delay, some light fragments are still detected (mainly m/z 144, 130 and 86) together with the higher masses. These light ions are probably issued from late fragmentation processes, either in or after the einzel lens (in this field-free region, a daughter ion has the same speed as the parent ion and will arrive at the same time in the extraction region). On the contrary, fragments at mass m/z 159 and 132 are missing for the long extraction delay time. These two ions should be produced in a fast fragmentation reaction.

3.2 Femtosecond transients

In previous reports^{13,17,20} we have shown that the excited state lifetime of protonated molecules can be probed by monitoring the effect of a probe photon on the fragmentation efficiency. Fig. 4 presents the time evolution of the ion signals, recorded on different photofragments of WLH^+ , that show clear dynamics (m/z 301, 144, 130 and 86). The fragments at m/z 159 and 132, although they are the two most intense UV photo-induced ions, have a very poor signal-to-noise ratio in the pump–probe experiment and are not reported here. For each

Table 1 Time constants and pre-exponential factors used in the bi-exponential function that fits the experimental transients of Fig. 4

m/z	A_1/A_2	t_1/ps	t_2/ps
130	5	1 ± 0.2	10 ± 2
301	0.75	1 ± 0.2	10 ± 2
144	0.75	1 ± 0.2	10 ± 2
86	0.75	1 ± 0.2	10 ± 2

fragment, the extraction delay has been adjusted to maximize the signal. All the transients can be fitted by a bi-exponential decay function with the same time constants of 1.0 ± 0.2 ps and 10 ± 2 ps. The fitting function is obtained after convolution by a Gaussian like function to take into account the width of the laser (250 fs) and can be written as:

$$S(t) = A_0(1 + A_1f(t, t_1) + A_2f(t, t_2) + A_3c(t))$$

with $f(t, t_i) = 0.5 \exp(l_0/(2t_i))^2 (1 + \text{erf}(t/l_0 - l_0/(2t_i))) \exp(-t/t_i)$ and $c(t) = 0.5(1 + \text{erf}(t/l_0))$ (step function added for the m/z 130 transient signal); l_0 : laser width, t_i excited state lifetime, A_0 : ion yield with UV only, A_i : pre-exponential factor.

While the fragment coming from the ammonia loss channel is depleted by the probe photon absorption, all the other fragmentation channels increase. As was already the case in the pump–probe experiments on protonated tryptophan, the tryptophan side chain fragment at m/z 130 exhibits a dominant short time component and a plateau at long pump–probe delays. The other fragments do not exhibit such a plateau at long delays and have identical pre-exponential factor ratios within the experimental uncertainty (see Table 1).

Fig. 5 shows the time evolution of the fragment ion intensity *versus* the delay between the pump and probe pulses for the three light fragments at m/z 144, 130 and 86 that are detected with the long extraction delay (19 μs as in the mass spectrum of Fig. 3b). We are thus looking at fragments that are produced in a late fragmentation event. The pump–probe signals are now totally different from those observed in Fig. 4. The absorption of a probe photon does not lead to an increase of the ion signal any longer, but to a decrease. The signal-to-noise ratio in this case is not as good as in the previous experiment but the time constants measured are indeed the same as in Table 1, within the experimental error. Furthermore, all these fragments have equal pre-exponential factor ratios: at this long extraction delay, the tryptophan side chain cation (m/z 130) does not show a dominant short time component and a plateau as previously.

4. Discussion

4.1 General mechanism

It is important to stress that, in this experiment, there are two timescales related to two different processes: (a) a short timescale (from 100 fs to ns) which corresponds to the excited state lifetimes measured with a femtosecond pump–probe scheme; (b) a long timescale (100 ns to μs) which corresponds to the fragmentation kinetics which can affect the ion trajectory and therefore the detection efficiency in the mass spectrometer device.

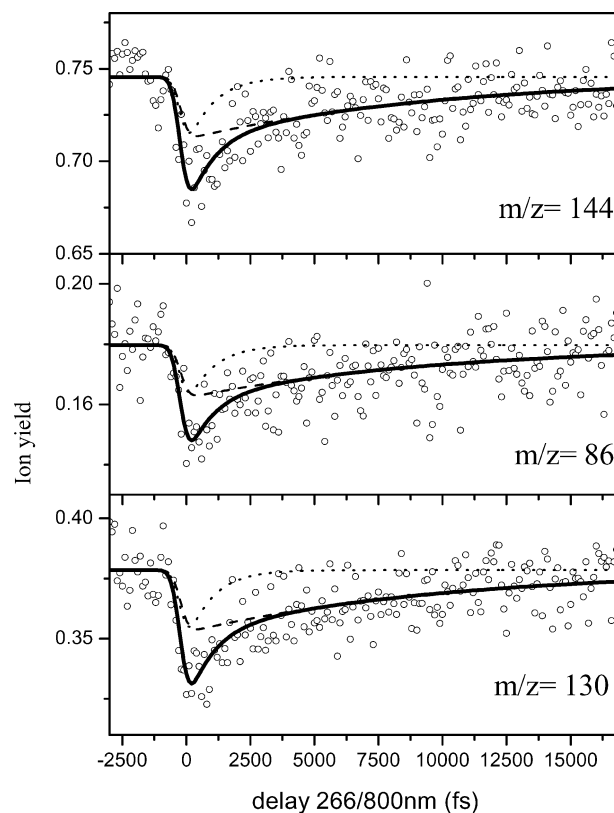
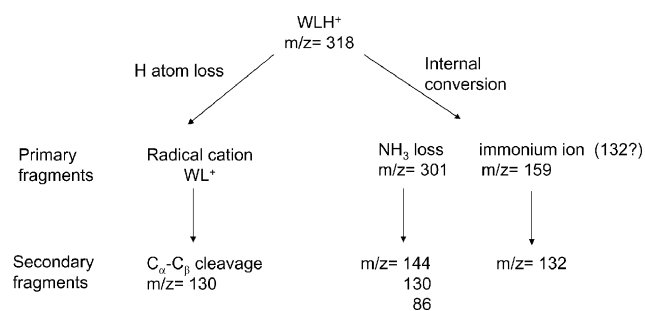


Fig. 5 Time evolution of the fragment ion signals (open circles) as a function of the pump (266 nm)–probe (800 nm) time delay, when the mass spectrometer extraction delay is set to select the slow dissociation events (19 μs). All the fragment ion signals are now depleted and can be fitted with the same bi-exponential function with equal pre-exponential factor ratios.

It has been shown in a previous study that the excited state dynamics of protonated tryptophan exhibits an ultrafast decay with two time constants of 400 fs and 15 ps.¹³ These short lifetimes are accounted for by assuming that the excited $\pi\pi^*$ state is predissociated by a nearby Rydberg-like $\pi\sigma^*$ state. A possible explanation for the bi-exponential decrease here observed would be to invoke the well known electronic excited states of indole, L_a and L_b having a $\pi\pi^*$ nature, which would have different lifetimes. This hypothesis can be ruled out because protonated tryptamine, derived from the decarboxylation of tryptophan, whose electronic properties are very similar to those of indole and tryptophan,^{21,22} does not show such a bi-exponential decay under the same experimental conditions.¹⁷ A second explanation, generally adopted in fluorescence studies in liquid phase, would be to attribute the multiple fluorescence lifetimes to ground state conformers. The rotamer model proposes that the multiple lifetimes represent several ground-state rotamers of the tryptophan side chain.²³ Electrospray sources produce ions at room temperature and a distribution of conformations is thus expected. As assumed for protonated tryptophan, the bi-exponential decrease recorded for WLH^+ may be assigned to two classes of isomers that differ from each other in the localization of the $\pi\sigma^*$ predissociating state *versus* the $\pi\pi^*$ excited states.



The different fragments can be sorted into two groups regarding the fragmentation mechanism as proposed in Scheme 1. H atom loss reaction is evidenced by the detection of the Trp side chain cation at m/z 130 after $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bond cleavage, which is a specific dissociation channel of tryptophan cation⁵ and tryptophan-containing radical cation peptides.^{24,25} This reaction occurs directly from the WLH^+ excited state and statistical energy redistribution cannot account for such an excited state reaction. The formation of a radical cation following H atom loss evidences a non-ergodic fragmentation channel which is further emphasized by the specific transient signal recorded on m/z 130 ion (see discussion below).

On the other hand, internal conversion following H atom recombination leads to protonated dipeptides in the ground electronic state with a large excess energy brought by the absorbed photons (UV or UV + IR). In such a scheme, the fragmentation patterns, *i.e.* A,B/Y ions and ammonia or water loss, are those observed and explained in the collision induced dissociation (CID) experiment.^{26,27} The large excess energy not only induces primary fragmentation in the ground electronic surface (ammonia loss at m/z 301 and immonium ion formation at m/z 159) but secondary dissociation possibly occurs with kinetics that span a large range of rate constants. The UV photo-induced mass spectrum reported in Fig. 3a corresponds to prompt fragmentations (primary and secondary) with dissociation time constants faster than 100 ns. Secondary fragmentations with slower rate constants are evidenced in our experiment by the detection of light fragments at m/z 144, 130 and 86 with the long extraction delay corresponding to the ammonia loss channel at m/z 301 (Fig. 3b). The ion at m/z 132 is thought to be a secondary fragment of the tryptophan immonium ion^{5,28} but, since it is observed at short extraction delay, it might also be a primary product.

4.2 Interpretation of the femtosecond dynamics

The analysis of the transient recorded on each fragment can help to differentiate a direct dissociation in the excited state from a fragmentation following internal conversion. Internal conversion should result in statistical energy redistribution *via* intramolecular vibrational relaxation in the ground electronic surface while a direct dissociation in the electronic excited state should be more specific. The basis of statistical (ergodic) dissociation is that the system does not keep the memory of the initial conditions. After internal conversion, the hot protonated molecules will fragment statistically and independently

of their initial conformations. The multiple exponential decays observed for WLH^+ may be assigned to different conformers initially excited by the pump photon which have different excited state lifetimes. All the fragments will show the same multiexponential transient with relative amplitudes proportional to the initial conformer populations. However, the m/z 130 ion displays a different time dependent signal than those recorded on the other fragments: the short time component is more pronounced, and there is a plateau at long pump-probe delays. This is a clear indication that another fragmentation mechanism, namely H atom loss reaction, is involved for this deactivation channel. As for tryptophan, the plateau can be understood in terms of absorption/dissociation of the radical cations produced after H atom loss: radical cations of aromatic molecules have an open shell electronic structure and thus low lying electronic states in the near-infrared can be probed by absorption of the 800 nm probe photon.²⁹

4.3 Effect of the probe photon on the fragmentation yield

Depending on the fragmentation time windows (extraction delays) used in the experiment, the probe laser has a different effect on the fragmentation yield of a given photofragment. A schematic plot of the ion fragment intensity as a function of time for two internal energies (pump only and pump + probe) is drawn in Fig. 6 with three detection windows that will lead to different pump-probe transients:

(a) the pump-probe signal will be reflected as an increase of the signal of the ion fragment.

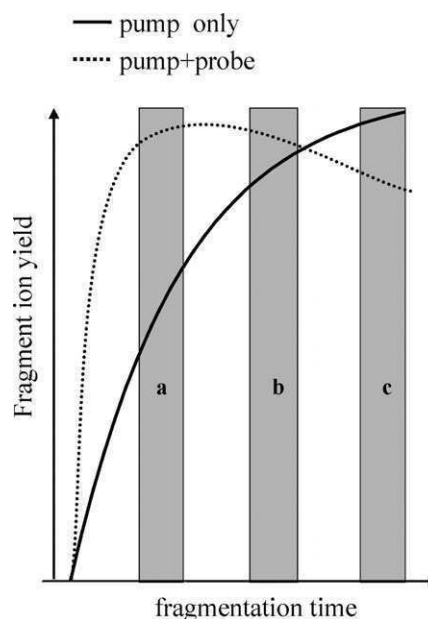


Fig. 6 Schematic representation of the fragment ion yield as a function of the dissociation time for two WLH^+ internal energies corresponding to 4.6 eV (full line, pump UV only) and 6.2 eV (dotted line, pump UV + probe IR photons). The rectangles a, b and c define three detection windows for which the absorption of the probe photon will lead to an increase, a poor two-colour signal-to-noise ratio and a decrease of the fragment intensity, respectively.

(b) the pump–probe signal will show a very bad contrast.
(c) the pump–probe signal will be reflected as a decrease of the signal of the ion fragment.

(d) another case that will lead to the absence of pump–probe transient is when the fragmentation is very fast and ion yield does not change with the probe photon absorption.

No dynamic observed on m/z 159 and 132. As already emphasized in the case of protonated tryptamine, the time dependent signal monitored on each fragment reflects the change of the fragmentation efficiency (due to the pump photon alone) induced by the probe pulse.¹⁷ Since these two fragments are only detected when selecting the fast fragmentation events, the absence of a two-colour effect reveals that the dissociation occurs faster than our detection window and that the absorption of the probe pulse can increase the two rate constants but the branching ratio is unchanged (case (d)).

Fragments exhibiting a dynamics. The ammonia loss channel is the lowest energy channel in collision induced fragmentation experiment in most protonated species.²⁸ For instance, less than 2 eV is necessary to break the C_{α} -N bond in protonated tryptophan and it can be reasonably assumed that this bond rupture will remain in the same energy range for tryptophan-containing dipeptide. However, the threshold for secondary fragmentation spans a large energy range. The absorption of the probe photon increases the parent ion energy (m/z 318) and thus the primary fragment (m/z 301) will contain more energy and will fragment more efficiently. The signal is thus expected to decrease for this primary fragmentation channel, as experimentally observed in Fig. 4. Simultaneously, secondary fragmentation rate constants increase with the excess energy. When the fragmentation time window is set to detect the fast dissociation kinetics (Fig. 6 case (a)), the ion yields for secondary fragments at mass m/z 144, 130 and 86 gain in intensity. On the contrary, when the fragmentation time window is shifted to select the slower fragmentation events (Fig. 6 case (c)), the ions break faster and less fragments are detected at this selected long extraction delay, as reported in Fig. 5.

The tryptophan side chain cation (m/z 130) detected at long extraction delay does not show either a dominant short time component or a plateau, which have been assigned, when the extraction delay is short, to the formation of the radical cation after the H atom loss reaction. This means that the H atom loss reaction occurs rather rapidly after UV excitation. Since the transients detected at long extraction delay are all similar, the m/z 130 ion can be a secondary fragment of an ion produced *via* internal conversion, which corroborates that several channels can lead to this fragment.^{5,28}

5. Conclusions

The UV excitation of WLH^+ leads to a competition between fragmentation following internal conversion and direct H atom loss reaction. Primary fragmentation channels have a fast rate constant while secondary fragmentation can span a wide range of dissociation times. The femtosecond pump–probe study of WLH^+ reveals that the excited state lifetime is short. All the fragments produced after internal conversion

exhibit the same pump–probe signal that supports the hypothesis of statistical energy redistribution in the ground electronic state surface. However, the tryptophan side chain cation, formed *via* C_{α} - C_{β} bond cleavage in the WL radical cation, exhibits a dominant short time component. This emphasizes a direct dissociation reaction experienced in the excited state with a non-statistical decay enhanced by the probe pulse excitation. The detailed analysis of the WLH^+ excited states properties according to its conformers is presently under study with the help of high-level *ab initio* calculations and will be published in a forthcoming paper.

Acknowledgements

The authors thank Dr P. Dugourd and his collaborators for communicating their results before publication and for many helpful discussions. Dr H. Kang thanks the Université Paris-Sud for financial support. The authors are grateful to F. Gobert for the maintenance of the femtosecond laser. This work has been performed at the Centre de Cinétique rapide ELYSE (Bât. 349, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France).

References

- 1 E. R. Williams, J. J. P. Furlong and F. W. McLafferty, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1990, **1**, 288.
- 2 J. U. Andersen, H. Cederquist, J. S. Forster, B. A. Huber, P. Hvelplund, J. Jensen, B. Liu, B. Manil, L. Maunoury, S. B. Nielsen, U. V. Pedersen, J. Rangama, H. T. Schmidt, S. Tomita and H. Zettergren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2676.
- 3 W. Gabryelski and L. Li, *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**, 4192.
- 4 Z. Q. Guan, N. L. Kelleher, P. B. O'Connor, D. J. Aaserud, D. P. Little and F. W. McLafferty, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1996, **158**, 357.
- 5 F. Talbot, T. Tabarin, R. Antoine, M. Broyer and P. Dugourd, *J. Chem. Phys.*, 2004, **122**, 74310.
- 6 R. Aebersold and D. R. Goodlett, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 269.
- 7 P. Hvelplund, B. Liu, S. B. Nielsen and S. Tomita, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2003, **225**, 83.
- 8 F. Turecek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5954.
- 9 K. F. Haselmann, T. J. D. Jorgensen, B. A. Budnik, F. Jensen and R. A. Zubarev, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2002, **16**, 2260.
- 10 Y. J. Hu, B. Hadas, M. Davidovitz, B. Balta and C. Lifshitz, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 6507.
- 11 D. Nolting, C. Marian and R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2633.
- 12 H. Kang, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, G. Grégoire, C. Desfrancois, J.-P. Scherman, M. Barat and J. A. Fayeton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2628.
- 13 H. Kang, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, G. Grégoire, C. Desfrancois, J.-P. Schermann, M. Barat and J. A. Fayeton, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 2417.
- 14 K. Daigoku, N. Miura and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **346**, 81.
- 15 K. Fuke and R. Takasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **69**, 3303.
- 16 E. Kassab and E. M. Evleth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 1653.
- 17 H. Kang, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, G. Grégoire, C. Desfrancois, J. P. Schermann, M. Barat and J. A. Fayeton, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 084307.
- 18 J. Laskin, J. M. Behm, K. R. Lykke and C. Lifshitz, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **252**, 277.
- 19 J. Laskin and J. H. Futrell, *Mass Spectrom. Rev.*, 2005, **24**, 135.
- 20 H. Kang, C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard, G. Grégoire, C. Desfrancois, J.-P. Schermann, M. Barat and J. A. Fayeton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 394.
- 21 B. C. Dian, A. Longarte and T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 2696.

-
- 22 E. G. Robertson and J. P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**(1), 1.
- 23 J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 2nd edn, 1999.
- 24 R. Weinkauff, P. Schanen, D. Yang, S. Soukara and E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 11255.
- 25 I. K. Chu, C. F. Rodriguez, A. C. Hopkinson, K. W. M. Siu and T. C. Lau, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, **12**, 1114.
- 26 A. G. Harrison, I. G. Csizmadia, T.-H. Tang and Y.-P. Tu, *J. Mass Spectrom.*, 2000, **35**, 683.
- 27 F. Pingitore, M. J. Polce, P. Wang and C. Wesdemiotis, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2004, **15**, 1025.
- 28 H. El Aribi, G. Orlova, A. C. Hopkinson and K. W. M. Siu, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 3844.
- 29 R. Weinkauff, P. Schanen, A. Metsala, E. W. Schlag, M. Bürgle and H. Kessler, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 18567.

Dissociative charge transfer and collision induced dissociation of Ar_2^+ and Ar_3^+ clusters in collisions with argon atoms at keV energies

I. M. Ismail,^{a)} V. Lepère, M. Barat, J. A. Fayeton,^{b)} Y. J. Picard, and K. Wohrer
*Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Unité Mixte de Recherche C8625, Batiment 351,
 Université Paris-Sud XI, 91405 Orsay Cedex, France*

(Received 13 December 2005; accepted 6 March 2006; published online 25 April 2006)

The dynamics of dissociative charge transfer and collision induced dissociation of Ar_2^+ and Ar_3^+ clusters colliding with Ar atoms at 4.8 keV has been investigated using a novel multifragment detection scheme that maps the postcollision vectors of all particles simultaneously. Estimation of internal energies and measurement of pre- and postcollision vectors enables a full description of reaction dynamics. The prominence of electronic excitation in defining the dynamics of these collision systems is demonstrated. The dissociation dynamics of Ar_3^+ clusters is distinctly different from that of Ar_2^+ . This is attributed to a combination of lower internal energies and predominantly triangular T-shape structure of the Ar_3^+ ion. © 2006 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2191039]

I. INTRODUCTION

The basic mechanisms responsible for collision induced dissociation (CID) of molecules and clusters have been investigated in the keV collision energy range by a detailed analysis of the velocity vectors of the fragments. The relative roles of electronic excitation into a dissociative state and momentum transfer in binary encounters have been discussed in a series of papers^{1,2} that clarifies the fragmentation dynamics. These experiments involved collisions of alkali and argon cluster ions with helium target for which electron capture cross sections were negligible due to the large energy defects of the capture reactions. This is no longer the case with a target of smaller ionization potential. Electron capture can then occur that might leave the molecule in a dissociative state (dissociative charge transfer referred to as DCT). In these colliding systems, fragmentation may result from both CID and DCT competing channels, a situation that has never been thoroughly investigated. Pioneering work on DCT of $\text{C}_6\text{H}_6^{++}$ ions colliding with various rare gas atoms³ has pointed out the role of the resonance energy defect not only on the size of the cross section but also on the final internal energy of the projectile. Later on, extensive experimental studies of charge transfer cross sections and fragmentation branching ratios in collisions of alkali cluster ions with alkali atoms have been reported by Brechignac *et al.*⁴ However, up to now, the dynamics of DCT has not yet been fully analyzed except for specific cases. A first detailed investigation of dissociation dynamics was carried out by De Bruijn *et al.*⁵ on the quasiresonant DCT of H_2^+ ions colliding with various atoms. Information were obtained by detecting the two fragments in coincidence, allowing the determination of their momenta. Using a similar technique, Strasser *et al.*⁶ studied the DCT in HeH^+ -Ar collisions. The DCT of HeH^+ was also

investigated by Wu *et al.*⁷ by measuring one of the fragments in coincidence with the recoil ion. But no detailed study of DCT through the measurements of the correlated momenta of all fragments and of the recoil target ion has apparently been reported so far.

In this paper, we present such a study of the dynamics of DCT and its competition with CID occurring in collisions between 4.8 keV Ar_2^+ and Ar_3^+ projectiles and argon atoms. For such systems, resonance conditions are nearly fulfilled. The paper is organized as follows. The experimental setup is described in Sec. II. The internal energy of cluster projectiles is discussed in Sec. III. The study of DCT and CID processes for Ar_2^+ +Ar (Ar_3^+ +Ar) collisions is presented in Sec. IV (Sec. V). Conclusions are given in Sec. VI.

II. EXPERIMENTAL SETUP

A detailed description of the experimental setup is presented elsewhere² and only the main features are recalled here (Fig. 1). The main changes consist of adding a recoil ion detector and improving the neutral particle detection using a new position multihit sensitive detector (PSD) having a zero dead time.⁸

The argon clusters are produced in an expansion formed at the exit hole (20 μm diameter) of a tube filled with argon

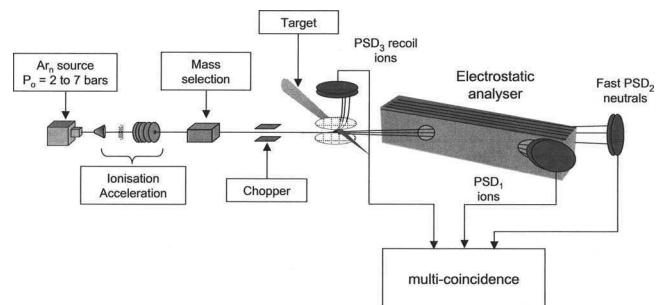


FIG. 1. Experimental setup.

^{a)}Permanent address: Physics Department, Atomic Energy Commission of Syria, Damascus, P.O. Box 6091, Syria.

^{b)}Electronic mail: fayeton@lcam.u-psud.fr

gas at a pressure P_0 (2–7 bars). In order to get clusters, the nozzle is cooled down to 170 K with liquid N_2 . Neutral Ar_n clusters of an average size \bar{n} between 5 ($P_0=2$ bars) and 50 ($P_0=7$ bars) are expected to be produced.⁹ The pressure in the expansion region is of the order of 10^{-4} torr. Neutral clusters pass through a skimmer of 0.5 mm diameter located at 20 mm from the nozzle and are then ionized by a 70 eV electron beam. The internal energy of Ar_n^+ ions acquired through the ionization process is discussed below. After ionization, the Ar_n^+ clusters are accelerated to 2.4 keV, mass selected by a Wien filter, and reaccelerated up to 4.8 keV before the collision zone. The beam is chopped at 1 MHz before collision, in order to determine the velocity vectors of the fragments in CID experiments. Notice that chopping of the incident beam is not necessary in DCT experiments since the recoil target ion is detected (see below). The ionic cluster beam crosses at 90° , an atomic cold argon target issued from a supersonic expansion. In CID experiments, the ionic fragments are deflected in an electric field and detected with a position sensitive detector (PSD_1) while the neutral fragments flying in straight line inside the deflecting electric field are detected with a second position sensitive detector (PSD_2). Information are provided by the detection in coincidence of the ionic and the neutral fragment(s) coming from the same collision event.

In DCT experiments all fragments are neutral and are received on the PSD_2 detector while the target being ionized by the collision can also be detected. For this purpose, the ionized target (recoil ion) is accelerated by a weak electric field (16 V cm^{-1}) towards a third position sensitive detector (PSD_3). The detection in coincidence of the neutral fragments and the recoil ion provides information about the fragmentation dynamics.

In both DCT and CID experiments, several neutral fragments can be produced in a given collision event that should be simultaneously detected. Therefore PSD_2 is a zero dead-time multihit position sensitive detector developed in the laboratory. This device is based on a delay line anode device associated with a simultaneous particle imaging device using a charge-coupled device (CCD) camera.⁸ The performances reached by this detector are a position resolution better than $100 \mu\text{m}$ and, by digitalizing the microchannel plate (MCP) biasing signal, a time resolution better than 100 ps. At variance, in both types of experiment, only one ionic product per collision event is expected, either a fast ionic fragment (CID channel) or a recoil ion (DCT channel). Therefore fragment and recoil ions are detected using more simple “slow” localization detectors, PSD_1 and PSD_3 , respectively. These PSDs, based on the resistive anode technique,¹⁰ have a $3 \mu\text{s}$ dead time. In both CID and DCT experiments, the fragmentation dynamics is rebuilt event by event from the determination of velocity vectors of all fragments.¹

III. INTERNAL ENERGY OF Ar_n^+

The internal energy of the Ar_n^+ clusters plays a major role in the dynamics of DCT and CID processes, as it will be discussed in detail below. The ionic argon clusters are known¹¹ to be formed, for moderate n values ($n < 10$), as

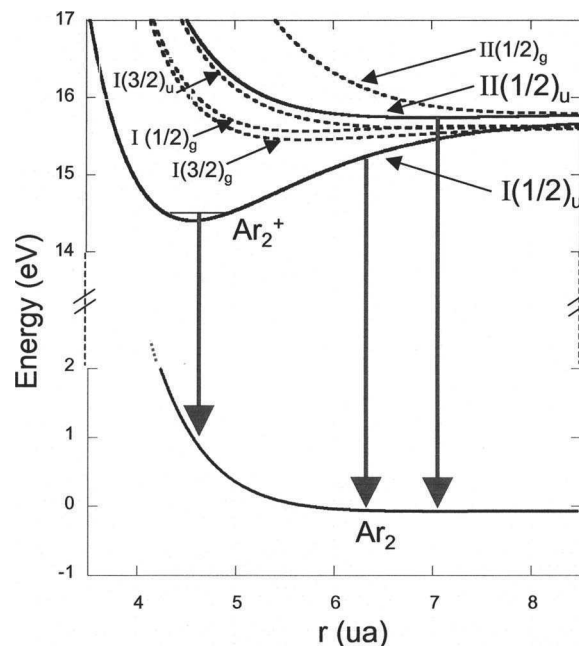


FIG. 2. Potential energy curves of Ar_2^+ and Ar_2 . Full lines: Ar_2 and Ar_2^+ ground states and metastable state of Ar_2^+ , dotted lines: lowest excited states of Ar_2^+ (courtesy of M. Sizun). The three arrows show transitions from low and high vibrational levels of the $I(1/2)_u$ ground state of Ar_2^+ and from the $II(1/2)_u$ metastable state.

crowns of Ar atoms surrounding a Ar_2^+ core, except at very low temperature. Their internal energy, that is essentially that of the core, includes rovibrational excitation of the $I(1/2)_u$ ground state and/or electronic excitation into the $II(1/2)_u$ metastable state of Ar_2^+ (Fig. 2), both resulting from ionization by electron impact of the neutral clusters at the exit of the source.^{12,13} We made an estimate of the internal energy of the Ar_2^+ ions by considering that the initial vibrational energy of Ar_n^+ clusters, about 1 eV,¹⁴ was released through successive emissions of argon atoms, the mean kinetic energies of which have been determined from molecular dynamics calculations.

The calculated Ar_2^+ internal energy distributions for various values of the mean size \bar{n} are reported on Fig. 3(a). The mean size \bar{n} of the neutral clusters was estimated⁹ as a function of the stagnation pressure P_0 for given size and temperature of the nozzle. The mean internal energy expressed as a function of \bar{n} [Fig. 3(b)] clearly shows that the formed Ar_2^+ ions are rather “hot,” with a mean internal energy decreasing from 0.5 eV ($\bar{n} < 5$) to 0.2 eV ($\bar{n} \approx 20$), and slightly increas-

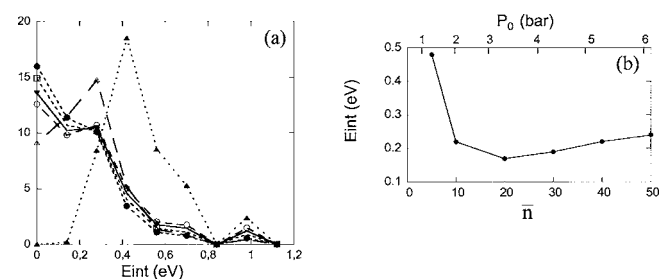


FIG. 3. (a) Internal energy distributions of Ar_2^+ for various stagnation pressures. \blacktriangle 2 bars, \triangle 3 bars, \bullet 4 bars, \square 5 bars, \blacktriangledown 6 bars, and \circ 7 bars. (b) Mean internal energy of Ar_2^+ as a function of P_0 or \bar{n} .

ing for larger \bar{n} values. The shape of this curve can be understood by examining the evaporation dynamics. Approximately 18 evaporated atoms are required to remove the 1 eV initial internal energy of the cluster. Therefore evaporating 18 atoms from the parent Ar₂₀ cluster leave the remaining Ar₂⁺ with the lowest internal energy. For $\bar{n} < 20$, the parent cluster has not enough atoms that can be evaporated in order to leave the Ar₂⁺ as a cold ion. For $\bar{n} > 20$, as \bar{n} increases, the proportion of clusters having n close to 20, responsible for the production of cold Ar₂⁺ ions, decreases more rapidly than clusters of smaller sizes ($n < 20$) giving hotter Ar₂⁺ ions. This explain the slight increase of the internal energy with \bar{n} for $\bar{n} > 20$. In contrast, the Ar₃⁺ ions are much colder since their internal energy is limited by the binding energy of an argon atom which is about 0.5 eV for the linear isomer and 120 meV for the triangular isomer.¹¹

Ar₂⁺ ions are also produced in the $\Pi(1/2)_u$ metastable state by electron impact ionization as predicted theoretically¹⁴ and observed experimentally (Ref. 13 and references therein). Using an electrostatic trap, we recently measured its rate and lifetime for different stagnation pressures P_0 and for source conditions similar to those of the present work.¹⁵ The lifetime has been found to vary between 60 and 70 μ s in the 2–7 bar range. According to these values, and since the time spent between the ionizing region and the collision volume is 10 μ s in the present experiment, one can estimate a contribution of the metastable Ar₂⁺ ions to be of the order of 15% of the total ion beam intensity.

IV. Ar₂⁺+Ar COLLISIONS

The relative probabilities $P_{\text{CID}}=0.8$ and $P_{\text{DCT}}=0.2$ for the two fragmentation channels have been determined at 4.8 KeV collision energy by measuring the rates of Ar⁺ fragments (CID) and Ar⁺ recoils (DCT), respectively, for a given flux of fast neutral particles and incident beam intensity.

A. Dissociative charge transfer (Ar₂⁺→Ar+Ar)

The detection in coincidence of the two fast neutral argon fragments with the recoil ion provides information on the DCT process. Figure 4(a) presents as a two-dimensional plot, the kinetic energy release (KER) between the two argon atoms as a function of the center of mass scattering angle χ [Fig. 4(a)]. The scattering angle χ , that reflects the momentum transferred during the collision, is a good indicator of the collision strength. Fig. 4(b) contour map exhibits two structures, a very small KER (less than 0.1 eV) and a high energy KER around 1.2 eV. Their relatively strong dependence on stagnation pressures will be discussed later. Transitions (right hand side arrow in Fig. 2) between the metastable $\Pi(1/2)_u$ Ar₂⁺ state, having a well located close to 7.2 a.u., and the final Ar₂ state lead to a very small KER, of the order of 0.05 eV, which might explain the narrow peak at KER < 0.1 eV. The importance of this peak is due to the quasiresonant character of the transition. On the other hand, transitions from the $I(1/2)_u$ Ar₂⁺ ground state should lead to a spectrum that spreads over a large range of KER values depending on the Ar₂⁺ vibrational population and reflecting its deep potential well. For low vibrational states (left hand side

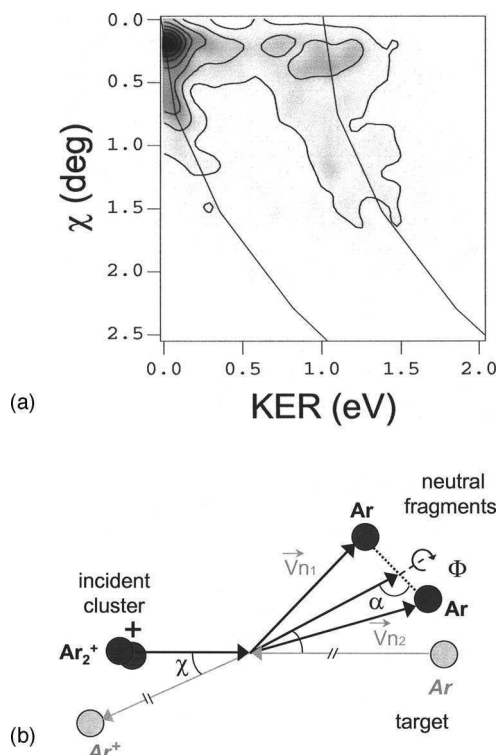


FIG. 4. DCT process in Ar₂⁺+Ar collisions. (a) $I(\text{KER}, \chi)$ contour map for a 5 bar stagnation pressure. The two full lines: the $\text{KER}(\chi)$ curves given by the binary encounter model (Ref. 16). (b) Collision parameters: χ is the scattering angle, α is the orientation of the dissociation axis, and Φ is the angle between the collision plane and that defined by the dissociation axis and the CM scattering axis (dissociation plane).

arrow in Fig. 2), a KER value around 1.2 eV is expected while collisions from high vibrational states lead to small KER values. A dominance of this latter process is expected because the electron capture cross section is larger due to the quasiresonance between the initial and final electronic states near the outer turning point. The evolution of the relative intensity of these two components with the stagnation pressure (Fig. 5) strikingly illustrates the cooling down of Ar₂⁺ when the average size of the cluster increases, consistently with the discussion of Sec. III. With increasing χ , additional momentum is transferred between the two colliding particles, resulting in larger KER values [Fig. 4(a)]. This gives rise to tails in the $\text{KER}(\chi)$ spectra that is well accounted for by a simple binary model. This model involves a direct interaction of the target argon atom with one atomic constituent of Ar₂⁺, the other being spectator.¹⁶

The α angle gives the relative orientation of the Ar–Ar dissociation axis with respect to the scattering axis [Fig. 4(b)]. Actually, this axis is almost aligned along the incident axis since the scattering angle remains very small in the present experiment.

In Fig. 6(a), the dependence $I(\text{KER}, \alpha)$ is shown for a stagnation pressure $P_0=4$ bars. There is a clear nonisotropic dependence of KER with α for the two structures corresponding, respectively, to transitions from the ground and the metastable states. The structure at very small KER (<0.1 eV) accounting for dissociative electron capture from the metastable state exhibits a strong preference for alignment of the molecular axis perpendicular to the collision axis

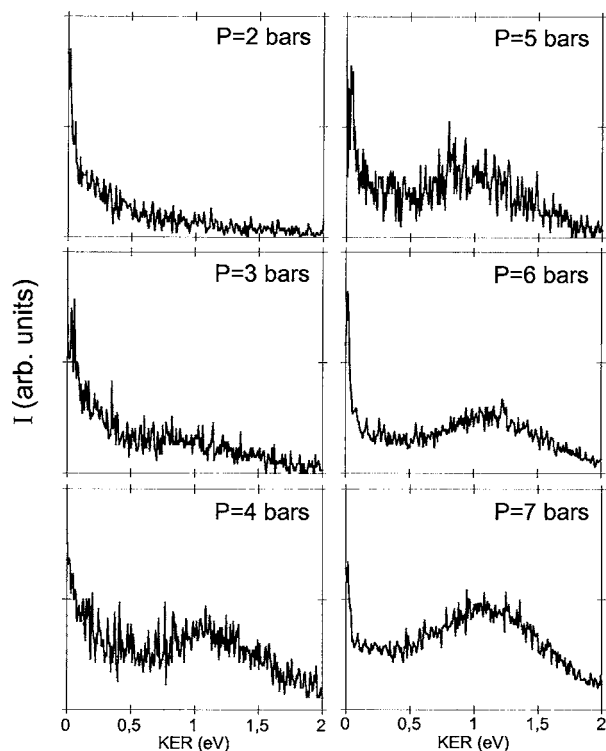
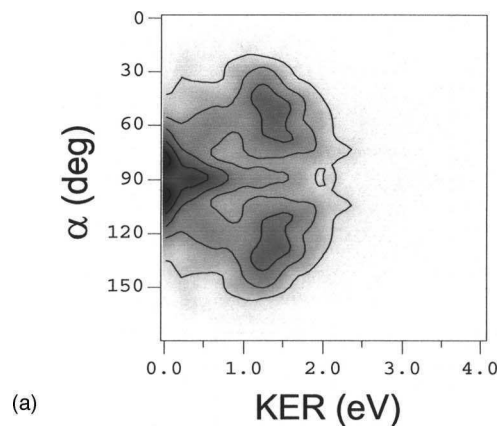


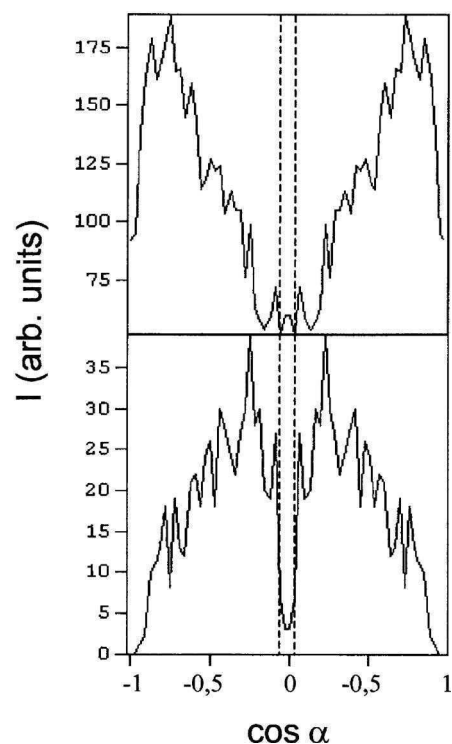
FIG. 5. DCT process in $\text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ collisions. $I(\text{KER})$ distribution for increasing stagnation pressures.

($60^\circ < \alpha < 120^\circ$). On the other hand, the second structure appearing at $\text{KER}=1.2$ eV shows that transitions from low vibrational levels of the Ar_2^+ ground state are favored for internuclear orientations more aligned with the collision axis ($\alpha < 60^\circ$ and $\alpha > 120^\circ$). The contrast between the two situations appears even more clearly in the corresponding $I(\cos \alpha)$ curves [Fig. 6(b)], a representation in which an isotropic distribution would be reflected by a constant $I(\cos \alpha)$ curve. For KER decreasing from 1.2 to 0.7 eV, corresponding to increasing vibrational energy of Ar_2^+ in ground state, the orientation of the dissociation axis becomes progressively normal to the incident axis as shown by the tails extending towards $\alpha=90^\circ$ [Fig. 6(a)]. This finding indicates a strong anisotropy, dependent of the vibrational state, for the charge transfer probability as a function of the molecular orientation.

Similar anisotropy has been found in the DCT of H_2^+ collisions with Mg (Ref. 5) and was interpreted in a semi-classical framework.¹⁷ Briefly, these authors found that the dissociative charge transfer probability vanishes at resonance ($\Delta E=0$ eV energy defect) for $\alpha=0^\circ$. This is due to the opposite symmetries of the initial and final orbitals of the transferred electron ($3s \text{ Mg} \rightarrow 2p \sigma_u \text{ H}_2$) for the relevant collision geometry. In the $\text{H}_2^+ \text{ Mg}$ case, such resonance condition occurs for the lowest vibrational states of H_2^+ resulting in large KER values. In the $\text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ case, it can easily be shown that similar symmetry conditions are found for the orbitals involved in the electron transfer to the Ar_2^+ ground state ($3p \text{ Ar} \rightarrow \sigma_u 3p \text{ Ar}_2$) leading again to a cancellation of the DCT probability for zero values of ΔE and α . However, at



(a)



(b)

FIG. 6. DCT process in $\text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ collisions. (a) $I(\text{KER}, \alpha)$ contour map for a 4 bar stagnation pressure. (b) $I(\cos \alpha)$ distribution for (upper panel) $\text{KER} > 0.7$ eV and (lower panel) $\text{KER} < 0.1$ eV. Notice that the dip at $\alpha=90^\circ$ in the lower panel is due to an experimental artifact. Events (between the two dashed lines) leading to two neutral fragments hitting simultaneously the PSD_2 at closely lying positions are lost. Notice that with such events, the time and position separation limits of our neutral detection system are reached (see Ref. 8).

variance with the $\text{H}_2^+ \text{ Mg}$ case, the resonance condition occurs for large r values of the internuclear distances. At resonance, high vibrational states of Ar_2^+ are involved leading to small KER values. The DCT probability should be maximum at $\alpha=90^\circ$ as observed experimentally [Fig. 6(a)]. Then, although the anisotropy observed in both systems has a same physical origin, the observed effects are opposite due to the different r locations of the resonance involving small and large vibrational levels in $\text{H}_2^+ \text{ Mg}$ and $\text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ collisions, respectively. Note that for electron transfer to metastable Ar_2^+ ions, the transitions ($3p \text{ Ar} \rightarrow \sigma_g 3p \text{ Ar}_2$) involve orbitals of the same (g) symmetry that explain the different angular behavior of the $I(\text{KER}, \alpha)$ map at very small KER (< 0.1 eV).

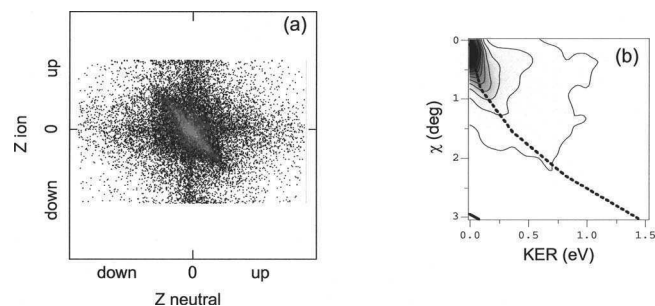


FIG. 7. CID process in Ar₂⁺+Ar collisions. (a) ZZ correlation pattern between the deflection of the ionic and neutral fragments (see text and Ref. 2). (b) I(KER, χ) contour maps. Predictions of the binary encounter: dotted line for “hot” Ar₂⁺ ions in the ground state or ions in the metastable state, and solid line for “cold” Ar₂⁺ ions in the ground state (starting at $\chi=3^\circ$ and KER=0).

B. Collision induced dissociation (Ar₂⁺→Ar⁺+Ar)

A straightforward way to unravel the two basic fragmentation mechanisms, the impulsive and electronic processes is provided by the Z-Z correlation diagram [Fig. 7(a)]. Briefly this is the correlation between the deflection angles of the two fragments. As explained in Ref. 2 a backslashed structure signs an electronic mechanism while horizontal and vertical structures indicate momentum transfer in binary collisions followed by a direct fragmentation. Figure 7(a) clearly shows the dominance of the electronic mechanism. This finding is consistently confirmed by the information provided by the I(KER, χ) data shown in Fig. 7(b). The distribution is peaked at very small angle (0.2°) and small KER values, as expected from transitions towards the two lowest I(3/2)_g and I(1/2)_g excited electronic states (Fig. 2). The predictions of the binary model,¹⁶ signature of the impulsive mechanism, are also shown. The model curves have been drawn for Ar₂⁺ ions in their vibrational ground state and for ions vibrationally excited close to the dissociation limit. Comparison with experimental data clearly reveals that direct impulse fragmentation, a minor process as discussed before, only comes from dissociation of hot Ar₂⁺ ions in their ground electronic state. Actually, fragmentation of cold Ar₂⁺ ions requires violent collisions at large scattering angles $\chi > 3^\circ$ [Fig. 7(b)], for which the geometrical cross sections are very small. Such geometrical cross sections and consequently the “impulse” cross sections increase with increasing vibrational energy of the Ar₂⁺ ions accounting for the contour lines extending towards larger χ and larger KER values. Notice that such impulsive mechanism can be associated not only to fragmentation of hot Ar₂⁺ ions in their ground state but also to ions in the II(1/2)_u metastable state. Such momentum transfer might also occur associated with the dominant electronic fragmentation in the case of violent collisions.

V. Ar₃⁺+Ar COLLISIONS

Three channels lead to dissociation of Ar₃⁺: (a) the dissociative electron capture (DCT) Ar₃⁺→Ar+Ar+Ar, (b) the two fragment dissociation channel (CID2) Ar₃⁺→Ar₂⁺+Ar, and (c) the three fragment dissociation channel (CID3) Ar₃⁺→Ar⁺+Ar+Ar. Their relative contributions amount, respectively, to $P_{\text{DCT}}=0.1$, $P_{\text{CID2}}=0.5$, and $P_{\text{CID3}}=0.4$.

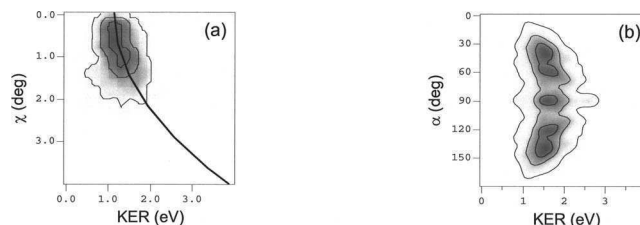


FIG. 8. DCT process in Ar₃⁺+Ar collisions. (a) I(KER, χ) contour map. Full line: binary model. (b) I(KER, α) contour map. α is the orientation of the dissociation axis between the two faster fragments [analogy with the two body dissociation shown in Fig. 6(a)].

A. Dissociative charge transfer: Ar₃⁺→Ar+Ar+Ar

Charge transfer leads to Ar₃ clusters that dissociate into three Ar fragments. In Fig. 8(a) the corresponding I(KER, χ) contour map is reported. A single peak is observed for KER=1.2 eV. Notice that this structure is located at about the same KER value as that of the “cold peak” observed for DCT in Ar₂⁺+Ar collisions [see Fig. 4(a)]. This finding suggests that this component is due to electron capture by the T-shape Ar₃⁺ isomer, the electron being captured by the rather cold Ar₂⁺ core and the outer Ar atom serving as a spectator. The dominance of the above mechanism, the electron capture by the Ar₂⁺ core, is clearly evidenced by the I(KER, α) map [Fig. 8(b)] that shows a similar pattern as that of the cold Ar₂⁺ dissociation [Fig. 6(a)]. An even more striking evidence is given by the Dalitz plots shown in Fig. 9. A Dalitz plot^{18,19} shows as a single point the three values of $\varepsilon_i=E_i/\Sigma_j E_j$, the reduced center of mass kinetic energies of the fragments for each event.

Notice that this formula applies only in the case of fragments of equal masses. Conservation of energy restricts all points to lie within the triangle; conservation of energy and momentum restricts all points to lie within the circle inscribed in the triangle. A given point of the Dalitz plot reflects the shape of the dissociating trimer as it reaches the

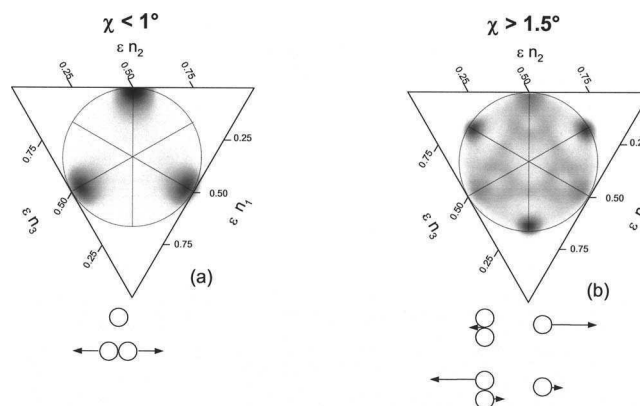


FIG. 9. DCT process in Ar₃⁺+Ar collisions. Dalitz plots: (a) for soft ($\chi < 1.0^\circ$) and (b) for hard collisions ($\chi > 1.5^\circ$). The raw data have been made symmetric (120° rotation) to account for the indiscernibility of the three Ar fragments. ε_i is the reduced kinetic energy of the fragment i . For soft collisions, the three maxima correspond to a symmetric emission of two fast fragments, the third Ar atom being “spectator” as shown on the naive representation below. For hard collisions, the three maxima correspond to an asymmetric fragmentation: one fast and two slow fragments. The fast fragment either comes from the dissociation of the Ar₂⁺ core or is the peripheral Ar atom of Ar₃⁺ in the T-shape configuration as illustrated below.

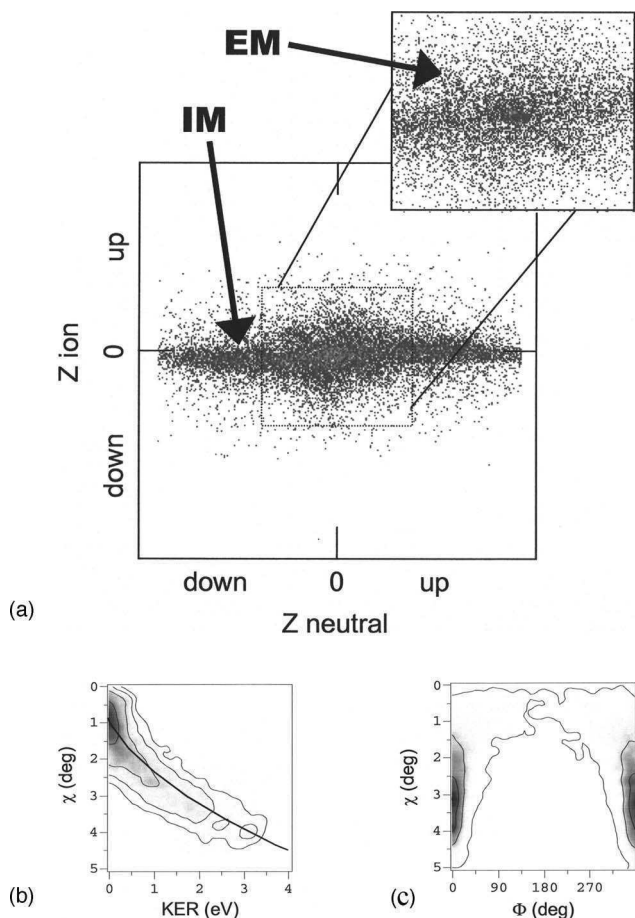


FIG. 10. CID process in $\text{Ar}_3^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar} + \text{Ar}$ collisions. (a) ZZ correlation pattern between the deflection of the ionic and neutral fragments showing the dominance of the impulsive mechanism (IM). The inset shows the weak backslash line signature of the electronic (EM) dissociation mechanism. (b) $I(\text{KER}, \chi)$ contour map. Solid curve: predictions of the binary encounter model. (c) $I(\Phi, \chi)$ contour map. $\Phi = 0^\circ$ corresponds to the case where the neutral fragment is the most scattered particle (see Ref. 2).

detector. Indeed, at such a long time after the collision, the initial relative positions of the atoms in the molecule are negligible compared to their separation acquired during the flight time towards the detector.

For soft collisions [Fig. 9(a)], the Dalitz plot clearly demonstrates the breakdown of the Ar_2 core subsequent to electron capture, as discussed above. For more violent collisions, the tail appearing in $I(\text{KER}, \chi)$ with increasing scattering angles χ accounts for additional momentum transfer. For such DCT events characterized by a large momentum transfer ($\chi > 1.5^\circ$), the corresponding Dalitz plot [Fig. 9(b)] shows a different fragmentation dynamics. After a violent encounter with the target, the hit Ar atom, either one of the Ar_2^+ core or the outer Ar atom, is ejected with large velocity, leaving the two remaining atoms dissociating without significant relative velocity.

B. Collision induced dissociation into two fragments: $\text{Ar}_3^+ \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$

The dominant horizontal structure in the ZZ correlation [Fig. 10(a)] characterizes a fragmentation via a momentum transfer to one atom. Notice, however, a weak backslash

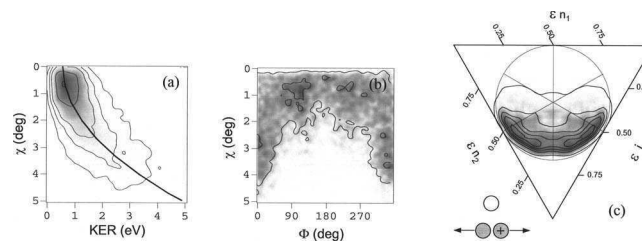


FIG. 11. CID process in $\text{Ar}_3^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar} + \text{Ar}$ collisions. (a) $I(\text{KER}, \chi)$ contour maps. Solid curve: predictions of the binary encounter model, (b) $I(\chi, \Phi)$ contour map. Φ is the angle between the collision plane and the dissociation plan defined by the dissociation axis between the ionic and the faster neutral fragments and the CM scattering axis [in analogy with the two body dissociation shown in Fig. 5(a)]. (c) Dalitz plot for soft collisions ($\chi < 1.5^\circ$).

component corresponding to dissociation through electronic excitation. In Fig. 10(b), the $I(\text{KER}, \chi)$ contour map, reported together with predictions of the binary model, as well as the $I(\Phi, \chi)$ contour map clearly evidence the impulsive character of the fragmentation mechanism, a binary collision between the argon target and one argon atom of Ar_3^+ . For example, a binary impulsive mechanism implies,^{1,2} that the two fragments remain in the collision plane ($\Phi = 0^\circ$). Notice that at variance with the dissociation of Ar_3^+ colliding with helium,² there is no vertical component in the ZZ correlation and no event around $\Phi = 180^\circ$ in the $I(\Phi, \chi)$ contour map [Fig. 10(c)] showing that collision with the Ar_2^+ core does not participate to this fragmentation channel. In fact, collisions with the Ar_2^+ core populate, via the “diatom” mechanism a collision between the Ar_2^+ core and the target,² the DCT and/or electronic excitation channels leading to three body fragmentations. This CID channel is then induced by a binary collision with the outer Ar atom of Ar_3^+ (T isomer).

C. Collision induced dissociation into three fragments: $\text{Ar}_3^+ \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar}$

The $I(\text{KER}, \chi)$ contour map [Fig. 11(a)] shows that this process occurs at relatively small χ values and peaks at $\text{KER} = 0.8$ eV. The peaked character of this process as well as the loss of the memory of the initial collision plane, as shown by the uniform Φ angular distribution of the fragments [Fig. 11(b)] for $\chi < 2^\circ$, is a clear indication of a fragmentation resulting from electronic excitation. The KER value of 0.8 eV provides an estimate for the mean repulsiveness of the populated Ar_3^+ electronic states. However, for more violent collisions, a weak contribution appears at larger χ values, as tails in both $I(\text{KER}, \chi)$ and $I(\Phi, \chi)$ contour maps showing that some momentum is transferred to this atom as already seen for the DCT process. The Dalitz plot [see Fig. 11(c)] gives additional information and clearly demonstrates that the three body fragmentation results from the dissociation of the electronically excited Ar_3^+ ionic core, the third Ar atom being spectator. A comparison between the differential cross sections $I(\chi)$ for the three competing fragmentation channels is shown in Fig. 12. It is noteworthy that differential DCT and CID₃ cross sections show similar angular dependence with a maximum at small χ values. Population of both channels involves electronic mechanisms, either direct

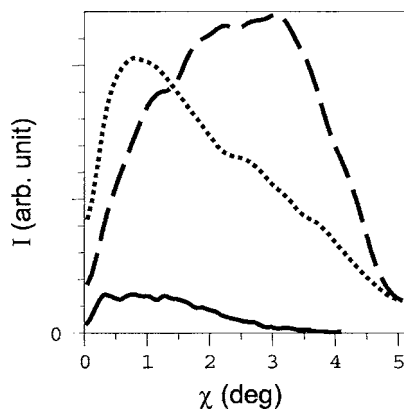


FIG. 12. Differential cross sections for the three channels of fragmentation in Ar₃⁺+Ar collisions. Full line: DCT process, dashed line: CID in two fragments, and dotted line: CID in three fragments.

excitation or electron capture. In contrast, the cross section for CID₂ two body dissociation primarily due to an impulsive mechanism maximizes at larger χ angles.

VI. CONCLUSIONS

Fragmentation in collisions of ionic argon clusters with argon atom targets may result not only from a direct dissociation of the cluster ion (CID) but also from electron capture (DCT) into a dissociating state of the neutral cluster, the importance of which is due to quasiresonant conditions. A complete analysis of the competition between CID and DCT and of their basic fragmentation mechanisms has been presented for collisions of 4.8 keV Ar₂⁺ and Ar₃⁺ ions with argon atoms. The main conclusions of this work can be summarized as follows.

- (i) Electronic excitation is found to be the dominant CID mechanism with the exception of the Ar₃⁺ → Ar₂⁺+Ar channel. In this latter case, the important role of fragmentation induced by momentum transfer is due to the small binding energy of the Ar outer atom of the Ar₃⁺ T isomer.
- (ii) The dominance of dissociation via electronic processes is probably the cause of the absence of any “diatom” mechanism,² the deflection of the whole Ar₂⁺ subsystem subsequent to a binary collision between the Ar target and one atom of the Ar₂⁺ core, a mechanism that was observed in Ar₃⁺ He collisions. Note that

electronic excitation is by far more probable in the Ar⁺–Ar collisions²⁰ than in the Ar⁺–He system.²¹

- (iii) The dissociation dynamics in Ar₃⁺ DCT may be explained by assuming that Ar₃⁺ is primarily the T-shape isomer: a cold Ar₂⁺ core surrounded by a loosely bound argon atom.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to M. Sizun and V. Sidis for enlightening discussions. One of the authors (I.I.) acknowledges the scholarship grant from the Atomic Energy Commission of Syria.

- ¹M. Barat, J. C. Brenot, H. Dunet, J. A. Fayeton, and Y. J. Picard, *J. Chem. Phys.* **110**, 10758 (1999).
- ²M. Barat, J. C. Brenot, J. A. Fayeton, and Y. J. Picard, *J. Chem. Phys.* **117**, 1497 (2002) and references therein.
- ³K. Vékey, A. G. Brentonand, and J. H. Beynon, *J. Phys. Chem.* **90**, 3569 (1986).
- ⁴C. Brechignac, Ph. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier, L. F. Ruiz, B. Zaour, P. A. Hervieux, J. Hansen, M. F. Politis, and F. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 183402 (2002).
- ⁵D. P. De Bruijn, J. Neuteboom, V. Sidis, and J. Los, *Chem. Phys.* **85**, 215 (1984).
- ⁶D. Strasser, K. G. Bhushan, H. B. Pedersen, R. Wester, O. Heber, A. Lafosse, M. L. Rappaport, N. Altstein, and D. Zajfman, *Phys. Rev. A* **61**, 060705 (2000).
- ⁷W. Wu, M. H. Prior, and H. Bräuning, *Phys. Rev. A* **57**, R5 (1998).
- ⁸I. M. Ismail, M. Barat, J. C. Brenot, J. A. Fayeton, V. Lepère, and Y. J. Picard, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 43304 (2005).
- ⁹U. Buck and R. Krohne, *J. Chem. Phys.* **105**, 5408 (1996).
- ¹⁰K. Yamamoto, S. Yamaguchi, and Y. Terada, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-32**, 438 (1985).
- ¹¹D. Hrivnak and R. Kalus, *Chem. Phys.* **264**, 319 (2001).
- ¹²Y. H. Chiu, S. Pullins, D. J. Levandier, and R. A. Dressler, *J. Chem. Phys.* **112**, 10880 (2000).
- ¹³J. Fedor, K. Gluch, R. Parajuli, S. Matt-Leubner, O. Echt, P. Scheir, and T. D. Märk, *J. Chem. Phys.* **121**, 7253 (2004).
- ¹⁴B. J. Whitaker, C. A. Woodward, P. J. Knowles, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **93**, 376 (1990).
- ¹⁵V. Lepère, I. M. Ismail, M. Barat, J. A. Fayeton, Y. J. Picard, K. Wohrer, C. Jouvet, and S. Martrenchard, *J. Chem. Phys.* **123**, 174307 (2005).
- ¹⁶J. A. Fayeton, M. Barat, J. C. Brenot, H. Dunet, Y. J. Picard, U. Saalmann, and R. Schmidt, *Phys. Rev. A* **57**, 1058 (1998).
- ¹⁷V. Sidis and D. P. De Bruijn, *Chem. Phys.* **85**, 201 (1984); V. Sidis and C. Courbin-Gaussorgues, *ibid.* **111**, 285 (1987).
- ¹⁸R. H. Dalitz, *Philos. Mag.* **44**, 1068 (1953).
- ¹⁹D. Babikov, E. A. Gislason, M. Sizun, F. Aguilion, V. Sidis, M. Barat, J. C. Brenot, J. A. Fayeton, and Y. J. Picard, *J. Chem. Phys.* **116**, 4871 (2002).
- ²⁰V. Sidis, M. Barat, and D. Dhuicq, *J. Phys. B* **8**, 474 (1975).
- ²¹V. Sidis, J. C. Brenot, J. Pommier, M. Barat, O. Bernardini, D. C. Lorents, and F. T. Smith, *J. Phys. B* **10**, 2431 (1977).

Résumé

Le travail présenté concerne la mise au point d'une nouvelle expérience pour étudier les mécanismes de la photofragmentation d'agrégats ou de molécules d'intérêt biologique ionisés.

Le nouvel outil associe plusieurs techniques. Deux sources d'ions sont disponibles : pour la formation d'agrégats, un jet supersonique couplé à une ionisation par impact électronique (70eV) et une source « Electrospray » pour les ions d'intérêt biologique. Les ions sont ensuite stockés dans un piège électrostatique de type Zajfman permettant de refroidir rovibrationnellement le système et de mesurer sa durée de vie. L'excitation photonique est produite soit par le laser femtoseconde d'ELYSE soit un laser nanoseconde, tous deux cadencés au kHz. Les photofragments neutres et ioniques sont détectés en coïncidence par un système complexe de détection multi-particules résolu en temps et en position. Ce spectromètre m'a permis de faire une étude détaillée de la dynamique de fragmentation de différents systèmes.

Dans un premier temps, nous avons mesuré la durée de vie de l'état métastable $II(1/2)_u$ du dimère Ar_2^+ et déterminé sa population relative. Dans un deuxième temps, l'étude de la photofragmentation des agrégats Ar_2^+ et Ar_3^+ a permis de mettre en évidence les transitions électroniques mises en jeu lors de l'excitation. L'analyse approfondie de ces données m'a permis de proposer des mécanismes de fragmentation. Enfin, une étude préliminaire de la photofragmentation de la tryptamine protonée est présentée dans ce travail.

Mots clés : dynamique de photofragmentation ; agrégats ou molécules biologiques ionisés ; laser femtoseconde ou nanoseconde ; piège à ions électrostatiques ; détection en multi-coïncidence.

Abstract

The present work concerns the building up of a complex set-up the aim of which being the investigation of the photofragmentation of ionised clusters and biological molecules.

This new tool is based on the association of several techniques. Two ion sources are available: clusters produced in a supersonic beam are ionised by 70 eV electrons while ions of biological interest are produced in an "Electrospray". Rovibrational cooling is achieved in a "Zajfman" electrostatic ion trap. Lifetime of ions can also be measured using the trap. Two types of lasers are used to excite the ionised species: The femtosecond laser available at the "ELYSE" facilities and a nanosecond laser. Both lasers have a repetition rate of 1 kHz. The neutral and ionised fragments are detected in coincidence using a sophisticated detection system allowing time and localisation of the various fragments to be determined. With such a tool, I was able to investigate in details the fragmentation dynamics of ionised clusters and bio-molecules.

The first experiments deal with the measurement of the lifetime of the Ar_2^+ dimer $II(1/2)_u$ metastable state. The relative population of this state was also determined. The Ar_2^+ and Ar_3^+ photofragmentation was then studied and electronic transitions responsible for their dissociation identified. The detailed analysis of our data allowed to distinguish the various fragmentation mechanisms. Finally, a preliminary investigation of the protonated tryptamin fragmentation is presented.

Keywords : photofragmentation dynamics; ionised clusters or biological molecules; femtosecond or nanosecond lasers; electrostatic ion trap; multi-coincidence detection.