



HAL
open science

Spectrométrie de masse COINTOF : Conception et d'un analyseur à temps de vol et développement de la méthode d'analyse

Cécile Teyssier

► To cite this version:

Cécile Teyssier. Spectrométrie de masse COINTOF : Conception et d'un analyseur à temps de vol et développement de la méthode d'analyse. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT: . tel-00744850v1

HAL Id: tel-00744850

<https://theses.hal.science/tel-00744850v1>

Submitted on 24 Oct 2012 (v1), last revised 23 May 2014 (v2)

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.

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon 1
Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique

Pour l'obtention du

DIPLÔME de DOCTORAT

Spécialité : Physique

par

Cécile TEYSSIER

**Spectrométrie de masse COINTOF :
Conception d'un analyseur à temps de
vol et développement de la méthode
d'analyse.**

Soutenue le 28 septembre 2012

Devant la Commission d'Examen

Jury : H. Abdoul-Carime
M. Farizon
P. Febvre
C. Leroy
T.D. Märk
M. Mons
S. Roux

Directeur de thèse
Directeur de thèse

Rapporteur
Président du jury
Rapporteur

Remerciements

Mes premiers remerciements vont bien sûr à mes directeurs de thèse Michel Farizon et Hassan Abdoul-Carime avec qui j'ai partagé ces trois années. Leur idées foisonnantes, leur disponibilité, leur enthousiasme ont été des moteurs essentiels de ma thèse. Toujours partants pour un repas ou un goûter crêpes (j'espère que vous en ferez une tradition), ils ont encore de beaux restes en ping-pong et en pétanque ! Merci aussi pour ces moments de détente qui font que l'on se sent si bien à travailler ensemble. Elle n'est pas directrice de ma thèse mais pas loin, je tiens à remercier chaleureusement Bernadette Farizon pour son soutien permanent et sa gentillesse... et pour ses gâteaux au chocolat.

De l'autre côté de l'océan, je remercie Claude Leroy de m'avoir accueillie dans son équipe pendant deux séjours riches en défis. Merci de votre confiance et de m'avoir donné l'opportunité de présenter les travaux du groupe dans des conférences internationales. Enfin merci d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et d'être venu à ma soutenance malgré la distance.

Je remercie Michel Mons pour avoir accepté de faire partie du jury en tant que rapporteur. Je remercie très vivement Tilmann D. Märk qui m'a fait le très grand honneur de présider le jury de cette thèse. Merci également à Pascal Febvre et à Stéphane Roux d'avoir accepté de faire partie du jury.

Le travail de recherche en physique expérimentale est avant tout un travail d'équipe, j'ai eu la chance de collaborer avec de nombreuses personnes qui par leurs conseils et leurs idées m'ont aidée à avancer. Merci à Thierry Dupasquier, Rodolphe Della Negra et Raphaël Fillol pour leur travail sur la mise en place du nouveau dispositif. Merci à Roger Genre pour son aide dans la compréhension de l'électronique de détection. Un grand merci à John Idárraga pour avoir répondu à tant de questions et pour son soutien essentiel lors de ma première publication en premier auteur. Enfin merci à Stéphane Roux pour son aide enthousiaste très agréable sur le traitement des signaux.

Voici venu le moment de remercier mes joyeux compagnons! Merci à Victor, toujours prêt à donner un coup de main (où devrais-je dire de clavier?), bon courage pour ta dernière année! De l'autre côté de l'océan, merci à Jihène, Olivia et Fred, quel plaisir d'avoir travaillé avec vous et d'avoir dégusté tant de sushis! Merci spécial à Xavier pour l'excellent support technique mais surtout pour les discussions métaphysiques et les bonnes adresses à Montréal.

Je tiens à remercier également mes amis et ma famille qui m'ont soutenue pendant ces trois années de thèse. Un merci particulier à Cécilia et Carole pour les moments de détente et les petits plats pendant la rédaction. Et un merci tout spécial à mes parents pour leur amour inconditionnel et leur présence, je vous aime!

Je vais clôturer ces remerciements par mon Amour, Romain tu es un peu (beaucoup) à l'origine de cette thèse, je suis très heureuse de l'avoir faite et d'avoir vécu cette aventure avec toi. Maintenant, à nous les petites routes de France à vélo!!!

Résumé

Le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (DIAM) est conçu pour l'étude de mécanismes de dissociation résultant de l'interaction de nano-systèmes moléculaires avec des protons de 20-150 keV. Une technique originale de spectrométrie de masse appelée COINTOF (Correlated Ion and Neutral Time Of Flight) permet la mesure corrélée du temps de vol des fragments neutres et chargés issus de la dissociation d'un système moléculaire sélectionné en masse. Une stratégie de traitement des signaux a été développée afin de pouvoir distinguer des fragments proches en temps (< 1ns). Les données collectées sont structurées dans le logiciel ROOT® pour l'analyse statistique des corrélations. Le fonctionnement de la technique COINTOF est illustré par des expériences de dissociation induite par collision d'agrégats d'eau protonés sur une cible gazeuse. La méthodologie d'analyse des données est exposée à travers l'étude du canal de dissociation du trimère d'eau protoné produisant l'ion chargé H_3O^+ et deux molécules d'eau. La distribution de la différence de temps de vol entre les deux fragments neutres est mesurée, mettant en évidence une énergie libérée de quelques eV. En parallèle, un second spectromètre de masse à temps de vol adapté à l'évolution du dispositif a été développé. Il associe un temps de vol linéaire et un temps de vol orthogonal et intègre un détecteur à position (ligne à retard). Des simulations ont démontré les potentialités du nouvel analyseur. Enfin, des travaux ont été menés au laboratoire R.-J. A. Lévesque (Université de Montréal) portant sur les capacités d'imagerie de détecteurs à position multi-pixel de la collaboration MPX-ATLAS.

Abstract :

DIAM (Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires) is a newly designed experimental setup to investigate processes resulting from the irradiation of molecular nano-systems by 20-150 keV protons. One of its specificities relies on the original technique of mass spectrometry named COINTOF (Correlated Ion and Neutral Time Of Flight) consisting in correlated measurements of the time of flight of charged and neutral fragments produced by the dissociation of a single molecular ion parent. A strategy of treatment and analysis of the detection signals was developed to distinguish two fragments close in time (<1ns). The collected data are structured in the software ROOT® for the statistical analysis of the correlations. The COINTOF technique is illustrated in the case of collision induced dissociation of protonated water clusters on atomic targets. The methodology of the analysis is explained through the study of the dissociation channel of the protonated water trimer producing the charged fragment H_3O^+ and two water molecules. The distribution of the time of flight difference between the two neutral fragments is measured providing an estimate of the kinetic energy release of a few eV. In parallel, a second time-of-flight mass spectrometer was designed. It associates a linear time-of-flight and an orthogonal time-of-flight and integrates position detectors (delay line anode). Simulations demonstrate the potentials of the new analyzer. Finally, research works were led at the laboratory R.-J. A. Lévesque (Université de Montréal) on the imaging capabilities of the multi-pixel detectors of the MPX-ATLAS collaboration.

Introduction générale

En amont de l'utilisation des rayonnements ionisants et de l'évaluation des risques, l'action des rayonnements ionisants dans les systèmes moléculaires est l'objet d'un champ de recherche très ouvert, tant sur le plan fondamental que sur le plan de l'innovation technologique.

Dans les systèmes biologiques, l'action des rayonnements ionisants est évaluée par la dose, qui est une grande moyenne établie à l'échelle macroscopique. Cependant, les effets des faibles doses sont peu connus et la prédiction des effets à long terme de doses non létales reste difficile. De plus, le changement d'échelle de la biologie de l'échelle de la cellule à celle de la molécule, fait surgir la nécessité d'une compréhension détaillée des mécanismes d'irradiation à l'échelle du nanomètre.

Le développement de l'étude des nanosystèmes en phase gazeuse ouvre une nouvelle possibilité d'observation des effets de l'irradiation à l'échelle du nanomètre. Dans la dynamique des premières expériences d'irradiation d'agrégats moléculaires¹, le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires DIAM² de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon permet de produire des faisceaux intenses d'agrégats moléculaires sélectionnés en masse et en énergie afin d'étudier les mécanismes résultant de leur irradiation. En effet, de tels systèmes, intermédiaires entre la phase gazeuse et la phase condensée, permettent d'étudier les interactions moléculaires entre un nombre limité de partenaires. La compréhension des mécanismes d'irradiation à cette échelle nécessite l'observation de caractéristiques nouvelles auxquelles nous pouvons maintenant accéder comme la production de fragments neutres. Lors de l'irradiation, le dépôt d'énergie peut provoquer l'ionisation et la production d'espèces chargées mais il peut conduire également à la production d'espèces neutres réactives, les radicaux.

Avant la mise en place de l'étape d'irradiation par des protons, des expériences de dissociations induites par collision (CID) ont été effectuées sur des agrégats d'eau protonés afin de tester la méthode d'analyse. Cette technique d'analyse COINTOF, Correlated Ion and Neutral Time Of Flight³, est adaptée à cette problématique : elle permet la détection sur un même détecteur des produits de réaction chargés et neutres. Le dispositif d'acquisition associé permet l'enregistrement des données événement par événement (c'est-à-dire agrégat par agrégat) permettant de constituer des ensembles d'événements de statistique conséquente. Ces quantités de données corrélées nécessitent une gestion spécifique et des programmes de traitement de signaux efficaces pour permettre une analyse événement par événement.

Un enjeu important est de pouvoir déterminer avec précision les différences de temps de vol entre fragments. Des lots d'événements fictifs ont été construits pour vérifier l'efficacité du programme de traitement de signaux.

Les analyses sur les premières expériences de dissociation d'agrégats d'eau protonés par collision avec un atome ont permis de mettre en place la stratégie d'identification adaptée à la méthode d'analyse. Les mesures effectuées à des vitesses différentes et avec différents agrégats permettent de valider la méthode. Les premières observations sur les différences de temps de vol des fragments neutres ont été étudiées.

La méthode COINTOF, validée sur un premier prototype, nous a permis ainsi de concevoir un nouvel analyseur à temps de vol couplant un analyseur à temps de vol linéaire avec un analyseur à temps de vol orthogonal. En s'appuyant sur un logiciel de simulation, la géométrie a été définie et la réalisation a pu être mise en œuvre. Le détecteur à galette (Multiple Channel Plate) a été associé à une anode à fil permettant d'enregistrer la position

d'un impact. Le système d'acquisition a été modifié pour prendre en compte cette évolution du dispositif.

Les développements réalisés au laboratoire R.-J.A. Lévesque de l'Université de Montréal au sein de l'équipe ATLAS du groupe de Physique de Particule se sont avérés très complémentaire au travail effectué à Lyon⁴. En effet, le traitement de grandes quantités de données corrélées fait partie du quotidien de ceux qui participent à ce grand projet du CERN. C'est dans le cadre des expériences de hautes énergies qu'a été développé le logiciel ROOT®, logiciel que nous utilisons aussi à Lyon. Les travaux de la collaboration Atlas ont donné lieu au développement des détecteurs multi-pixel pour l'imagerie, Medipix puis Timepix. Ces détecteurs commencent à être utilisés dans des dispositifs de spectrométrie de masse. C'est sur les possibilités de ce détecteur qu'ont porté les travaux réalisés à Montréal.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres :

- Le premier chapitre présente la technique de détection COINTOF mise en œuvre dans le dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires (DIAM) pour l'étude de la fragmentation de nanosystèmes biomoléculaires. Le système d'acquisition est détaillé ainsi que les outils de gestion et d'analyse de données.
- Le second chapitre décrit la méthode d'analyse des signaux enregistrés développée pour pouvoir distinguer des fragments proches en temps. Cette méthode est testée sur des signaux aléatoires bien définis reproduisant les signaux mesurés.
- Le troisième chapitre présente les analyses de plusieurs expériences de dissociations d'agrégats d'eau protonés. L'identification des contributions des différentes voies de dissociation valide la méthode COINTOF.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude d'une voie particulière de dissociation (perte de deux molécules d'eau) et plus particulièrement de la distribution de la différence de temps de vol de ces deux molécules d'eau issues de la dissociation induite par collision d'un agrégat d'eau protoné $H^+(H_2O)_n$ de taille n comprise entre 2 et 5 molécules d'eau.
- Le cinquième chapitre présente le nouvel analyseur à temps de vol conçu à l'aide d'un logiciel de simulation de trajectoires d'ions et le nouveau détecteur permettant la mesure combinée du temps d'arrivée et de la position des particules. Le système d'acquisition adapté à ses changements est testé à l'aide d'un générateur de précision.
- Le sixième chapitre regroupe les travaux effectués au sein du laboratoire René-J. A. Lévesque de l'Université de Montréal sur un détecteur de position multi-pixel qui commence à être utilisé dans des expériences de spectrométrie de masse.

¹ B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, F. Gobet, M. Carré, J.P. Buchet, P. Scheier, T.D. Märk, *Experimental evidence of critical behavior in cluster fragmentation using an event by event analysis*, Phys. Rev. Letters 81 4108 (1998)

² G. Bruny, S. Eden, S. Feil, R. Fillol, K. El Farkh, M.M. Harb, C. Teyssier, S.Ouaskit, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, M. Farizon and T.D. Märk, *DIAM, a new experimental set-up designed for the investigation of irradiation of nanosystems in the gas phase: the high intensity mass-and-energy selected cluster beam*, Review of Scientific Instruments 83, 013305 (2012)

³ M. Farizon, B. Farizon, H. Abdoul-Carime, G. Bruny, S. Eden, S. Feil, C. Montano, *Method for tandem time of flight analysis and analysis appliance using said method (EN)*. / Procédé

d'analyse à temps de vol en tandem et appareil d'analyse en faisant application (FR), Dépôt de brevet n° 09 58991 du 15 Décembre 2009, PCT/FR2010/052733 patent; Jul, 7 2011: WO 2011/080455

⁴ C. Teyssier, P. Allard Guérin, G. Bergeron, F. Dallaire, C. Leroy, S. Pospíšil, Y.B. Trudeau, *Exploitation of the charge sharing effect in Timepix device to achieve sub-pixel resolution in imaging applications with alpha particles*, in: Proceedings of the 13th International Conference on Advanced Technology and Particle Physics, Villa Olmo, Como, Italy, October 3–7 2011, World Scientific, Singapore (2012)

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Spectrométrie de masse par corrélation ion-neutre COINTOF MS/MS	7
1. Principe de la méthode COINTOF	8
2. Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires	9
2.1. La source d'agrégats	10
2.2. Ionisation, accélération et focalisation du faisceau.....	10
2.3. Le spectromètre de masse à double focalisation ExB.....	11
3. Dispositif à temps de vol (version 0)	13
4. Acquisition	15
4.1. Chaîne d'acquisition	15
4.2. Structure des évènements.....	17
4.3. Paramètres d'Acqiris®	20
5. Enregistrement des données.	21
5.1. Données globales	21
5.2. Paramètres caractéristiques des évènements.....	22
6. Structuration des données.....	22
Chapitre 2 : Méthode de traitement des signaux	27
1. Homothétie des signaux	27
2. Détermination du signal moyen	29
3. Déconvolution et filtrage.....	32
4. Ajustement avec un signal de référence.....	35
5. Test sur des fichiers aléatoires.....	39
5.1. Fichiers de signaux à une impulsion.....	39
5.2. Fichiers de signaux à deux impulsions	40
Chapitre 3 : Sélection d'un processus de dissociation spécifique à l'aide de la méthode COINTOF pour la dissociation induite par collision de petits agrégats d'eau protonés.....	55
1. Présentation de la méthode sur l'exemple de la dissociation du trimère protoné à 8keV	55
1.1. Vue d'ensemble, multiplicité, temps et différences	55
1.2. Sélection de la fenêtre correspondant à la production du chargé H_3O^+ , perte de 2 molécules d'eau	59
1.3. Conclusion sur les critères et la capacité de sélection	81
2. Influence de la tension d'extraction	81
3. Influence de la vitesse de l'agrégat incident	84
3.1. Tension d'accélération : 4kV	84
3.2. Tension d'accélération : 6kV	87

4.	Comparaison avec des agrégats différents	89
4.1.	Trimère d'eau lourde deutéré.....	89
4.2.	Dimère protoné	91
4.3.	Tétramère protoné	94
4.4.	Pentamère protoné	97
5.	Caractérisation du fragment chargé.....	99
6.	Interprétation de l'indépendance entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $[T3-T2]$	101
Chapitre 4 : Distribution de la différence de temps de vol des deux molécules d'eau issues de la dissociation induite par collision d'un agrégat d'eau protoné $(H^+(H_2O)_n, n=2-5)$		
105		
1.	Relation entre la différence de temps de vol des fragments neutres et les observables moléculaires.....	107
1.1.	Différence de temps de vol et différence des vitesses des deux molécules dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat	107
2.	Dissociation du trimère protoné	115
2.1.	Distribution de la différence de temps entre fragments neutres mesurée par la méthode COINTOF	115
2.2.	Variation avec la tension d'extraction	123
2.3.	Variation avec la vitesse	126
2.4.	Comparaison avec le trimère deutéré.....	129
3.	Distributions mesurées pour les agrégats $H^+(H_2O)_n, n=2,4,5$	131
3.1.	Dimère protoné	131
3.2.	Tétramère protoné	132
3.3.	Pentamère protoné	133
3.4.	Comparaison des distributions mesurées pour les agrégats $H^+(H_2O)_n, n=2,3,4,5$	134
Chapitre 5 : Conception du nouvel analyseur à temps de vol		
141		
1.	Concept du double analyseur à temps de vol	141
1.1.	Enjeux d'un analyseur à haute résolution en masse.....	141
1.2.	Le double analyseur par temps de vol : L/O-TOF	142
2.	L'analyseur à temps de vol orthogonal	143
2.1.	Géométrie du O-TOF	145
2.2.	Tension d'analyse et réflectron	149
2.3.	Simulations	151
3.	L'analyseur à temps de vol linéaire.....	157
4.	Réalisation	158
5.	Imagerie.....	161
6.	Nouveau système d'acquisition des données	164
6.1.	Les éléments du système d'acquisition.....	164

6.2.	Electronique d'acquisition associée au détecteur.....	165
6.3.	Système de déclenchement des périphériques d'acquisition	166
6.4.	Structuration de la prise de données	168
6.5.	Structure des données	169
7.	Programmes d'analyse	170
8.	Test de l'électronique d'acquisition à l'aide d'un générateur de pulse de précision	172
8.1.	Principe de la mesure, branchements et temps mesurés	172
8.2.	Série de mesures A : variation de ΔTA	174
8.3.	Série de mesures B : variation de ΔTB	175
Chapitre 6 : Etude d'un autre détecteur.....		181
1.	Principe d'un détecteur au silicium.....	182
2.	Fonctionnement des détecteurs Medipix et Timepix	183
2.1.	Le Medipix.....	183
2.2.	Le Timepix.....	185
3.	Méthode d'analyse sous ROOT avec MAFalda.....	185
4.	Erreurs dans l'identification	188
5.	Le Timepix et sa calibration.....	193
6.	Etude de l'effet Compton	196
7.	Imagerie.....	200
Conclusion Générale.....		207

Chapitre 1 : Spectrométrie de masse par corrélation ion-neutre COINTOF MS/MS

Introduction

La spectrométrie de masse est une technique expérimentale permettant d'accéder à la masse d'une espèce moléculaire. Elle est très utilisée de nos jours tant sur le plan de la recherche appliquée que fondamentale. En tant que technique d'analyse de composées chimiques ou biochimiques, elle s'invite dans d'innombrables domaines tels que la recherche médico-légale¹, la géochronologie² pour la datation via les mesures précises de la composition isotopique dans un échantillon, le contrôle de produits dans l'industrie alimentaire³ ou encore en nanotechnologie dans le cadre d'analyse durant les processus de fabrication de micro-chips⁴, par exemple. Dans le domaine de la physique des collisions, c'est notamment un outil majeur pour étudier les mécanismes physiques ou physico-chimiques de fragmentation de systèmes moléculaires simple ou complexe qui selon le dépôt d'énergie accessible peuvent aller de la dissociation moléculaire induite par collision à la multifragmentation du système étudié^{5,6}.

Les dispositifs de « temps de vol » forment un des groupes les plus répandus de spectromètre de masse permettant la détection des fragments chargés. Le principe du dispositif à temps de vol repose sur deux étapes principales: l'accélération de la particule chargée et son parcours libre. Le plus simple des analyseurs à temps de vol consiste en une paire d'électrodes d'accélération suivie immédiatement par une longueur de vol libre⁷. Le temps de vol libre est directement proportionnel à la racine carrée de la masse de l'ion. Malgré la simplicité de ce dispositif, il n'a jamais été utilisé et ce à cause de sa faible résolution en masse. En effet, les ions que l'on souhaite analyser sont la plupart du temps produits avec une certaine distribution spatiale. Ces ions ne seront donc pas soumis exactement au même potentiel, ce qui entraîne une distribution des ions en temps d'arrivée sur le détecteur. Ainsi cette largeur de la distribution des temps d'arrivée ne permet pas la séparation en masse des ions de masse voisine. Une amélioration majeure de la résolution de l'analyseur à temps de vol revient à Wiley et Mac Laren⁸ dont le principe consiste à créer une zone d'extraction avant la zone d'accélération. Le choix du champ électrique d'extraction va alors permettre de « compenser » la distribution spatiale. Ce type analyseur de type Wiley-Mac Laren est utilisé dans pratiquement tous les dispositifs à temps de vol, offrant une résolution en masse standard de $m/\Delta m \sim 1000^9$. Il est à noter que pour les analyseurs à temps de vol, le temps d'arrivée sur le détecteur est mesuré par rapport à un temps de référence. Ce temps correspond généralement au moment de l'application d'une impulsion pour évacuer le paquet d'ions présents dans la zone d'accélération (TOF de type Stephens) ou dans la zone d'extraction (TOF de type Wiley-Mc Laren).

La caractérisation d'une fragmentation d'un système moléculaire requiert la mesure de tous les fragments produits. Bien souvent la mesure des espèces chargées est la seule information accessible expérimentalement, des calculs théoriques venant ensuite suggérer les chemins réactionnels possibles et la production des fragments neutres¹⁰. A partir des années 1990, des expériences de type multidétecteurs^{11,12,13,14,15,16} ont été développées pour mesurer des coïncidences ion-ion, ion-neutre et électron-ion. Parmi ces expériences de collisions,

certaines développées à haute énergie (c'est-à-dire pour des vitesses de l'ordre de la vitesse de Bohr) sont basées sur une analyse événement par événement et ont permis d'accéder à des informations majeures sur les processus de fragmentation impliqués lors de l'interaction. Dans les expériences de collisions à plus basse énergie, la détection corrélée des fragments neutres et chargés au sein d'une même dissociation moléculaire reste un véritable challenge en physique moléculaire¹⁷. Dans ce chapitre est présentée une nouvelle méthode en spectrométrie de masse basée sur la détection corrélée des fragments neutres et chargés.

1. Principe de la méthode COINTOF

Le groupe IPM a développé un nouvel appareil MS/MS capable de détecter directement dans un unique détecteur les fragments neutres et chargés résultant de la dissociation d'un ion précurseur sélectionné en masse.

Le principe de cette technique de détection par temps de vol appelé COINTOF « COrrelated Ion and Neutral Time Of Flight »¹⁸ est schématisé dans la Figure 1.1. Le détail de son fonctionnement peut être résumé ainsi:

L'ion parent (incident) sélectionné en masse et en énergie interagit avec un atome cible en condition de collision unique. Les fragments neutres issus de l'interaction conservent la vitesse des ions incidents, leur temps de vol est connu. Leur instant d'arrivée est utilisé comme référence pour l'identification des fragments chargés.

Cette technique repose sur le fait que nous sommes capables de détecter des particules neutres. Le détecteur utilisé actuellement est une galette à micro-canaux (MCP). A son arrivée sur le MCP, un fragment neutre produit un signal détectable s'il a une énergie cinétique suffisante d'où la nécessité dans notre dispositif d'accélérer les ions parents. Les fragments chargés sont accélérés, leur instant d'arrivée dépend de leur masse. La mesure de la différence des temps d'arrivée des différents fragments permet de les identifier. Ces différences de temps sont enregistrées et étiquetées pour chaque ion incident dissocié.

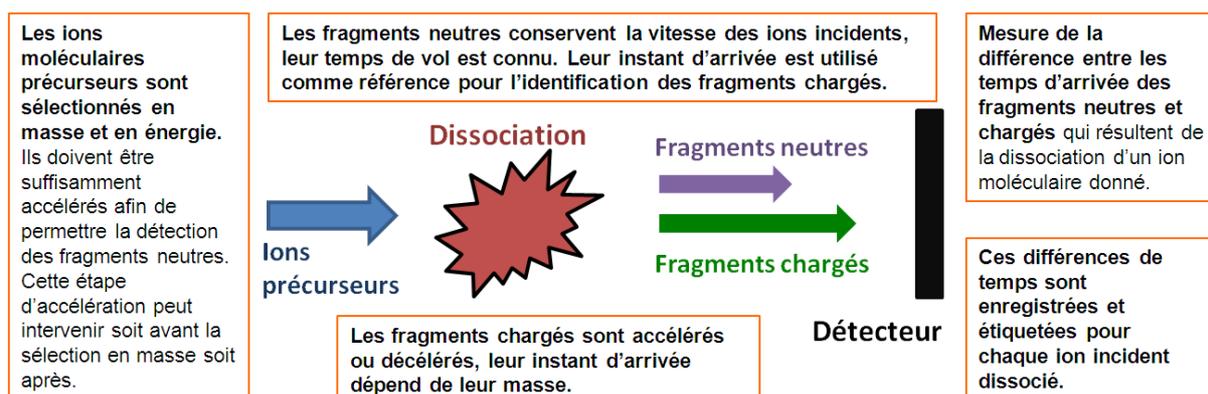


Figure 1.1 : Principe de la méthode COINTOF.

En s'affranchissant de la nécessité d'une référence temporelle externe, cette approche nous permet de travailler en faisceau continu de forte intensité et d'avoir un fort taux de répétition, la limite étant fixée par la nécessité de n'avoir que des fragments issus du même ion parent dans une fenêtre d'acquisition. Typiquement, nous effectuons des expériences avec une intensité sur le MCP de 1000 coups/s. La fenêtre d'acquisition est de l'ordre de la μ s.

C'est le rapport entre l'intensité et la largeur de la fenêtre d'acquisition qui nous assure de travailler événement par événement. L'information résultante est étiquetée pour chaque ion dissocié. Ainsi, la corrélation dans la production de fragments neutres et chargés est disponible pour une nouvelle étape dans la caractérisation d'ions moléculaires. Les stratégies d'analyses statistiques (cf. Chap. 2) empruntées à la physique des hautes énergies sont basées sur le nombre de fragments dans la dissociation d'un ion précurseur et sur la corrélation entre la production de fragments neutres et chargés. Elles apportent de nouvelles perspectives dans l'identification et la détermination des structures. L'énergie cinétique libérée peut être mesurée pour les fragments neutres. La dissociation moléculaire induite par transfert de charge peut aussi être observée. Cette technique donne accès à de nouvelles données permettant une meilleure caractérisation des précurseurs et/ou des cibles à analyser.

2. Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires

La méthode COINTOF a été mise en œuvre auprès du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (DIAM)^{19,20} dont l'enjeu est d'étudier l'irradiation de nanosystèmes biomoléculaires. DIAM permet de délivrer des faisceaux d'agrégats de forte intensité sélectionnés en masse et en énergie jusqu'à une zone d'interaction, collision sur une cible gazeuse ou irradiation par impact de protons. Il est composé de plusieurs éléments schématisés sur la Figure 1.2 que l'on peut séparer en trois parties essentielles : la source d'agrégats, la zone d'ionisation et d'accélération et le spectromètre de masse à double focalisation ExB.

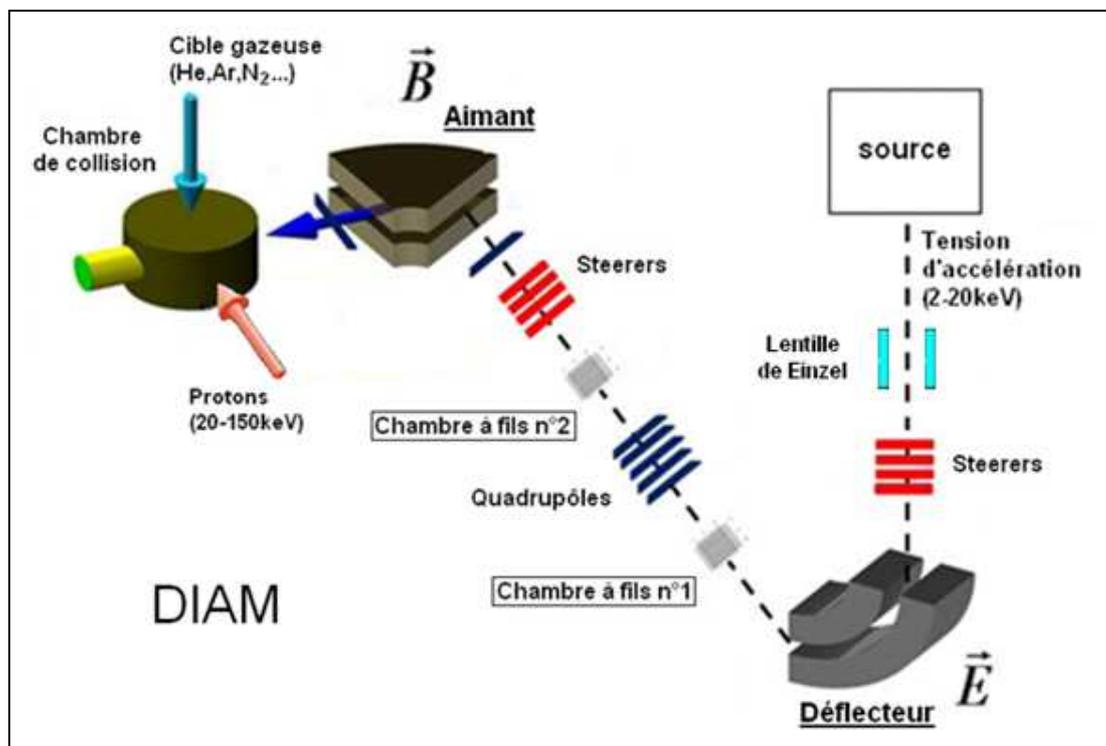
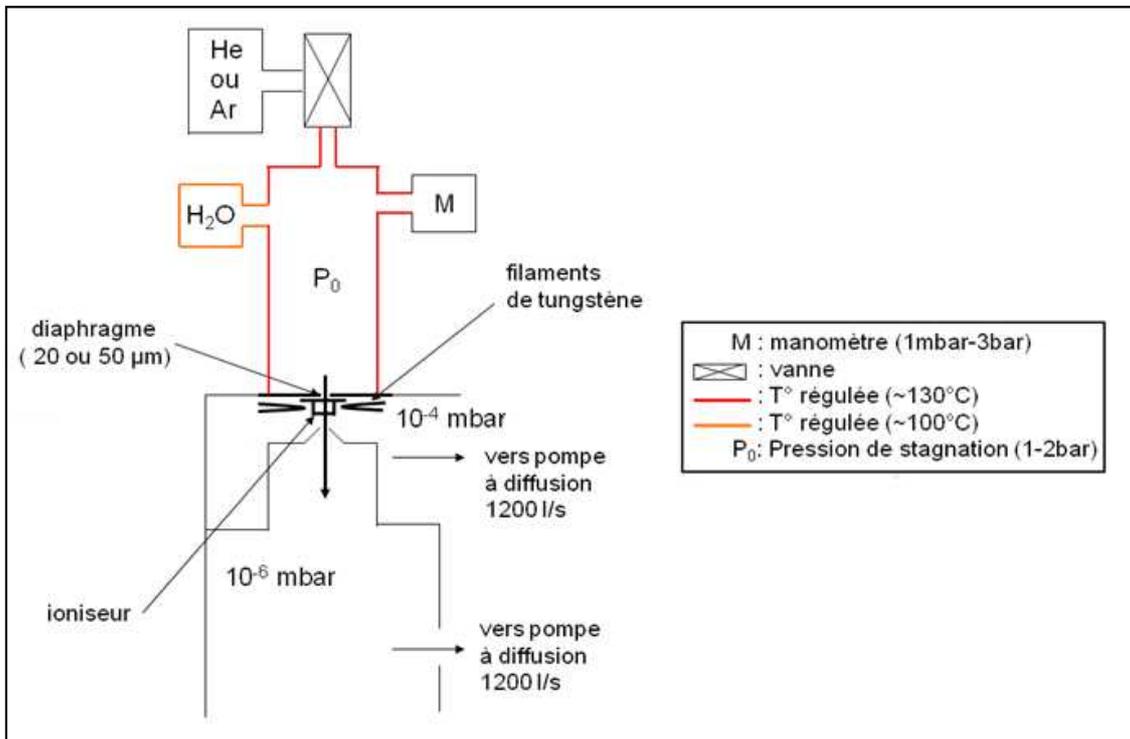


Figure 1.2 : Voie « agrégat » du dispositif DIAM.

2.1. La source d'agrégats

Le faisceau d'agrégats est produit continûment par détente supersonique à travers un diaphragme du gaz moléculaire (ou du mélange gazeux) à étudier. La détente supersonique dépend essentiellement du diamètre du trou, de la pression en amont et en aval et de la température de stagnation. La Figure 1.3 est une représentation schématique de la source actuelle. Elle comprend un réservoir contenant l'échantillon (sous forme liquide à température et pression ambiante) et équipé d'un élément chauffant permettant le passage sous forme gazeuse de l'échantillon. La pression dans la ligne de gaz est mesurée à l'aide d'un manomètre. Un gaz porteur (He ou Ar) peut être introduit à travers une valve. Un diaphragme de 20 μm est monté sur la première chambre dans laquelle règne une pression résiduelle de 10^{-4} mbar maintenu par une pompe à diffusion (1200L/s). Le diaphragme peut être chauffé jusqu'à 120°C durant les expériences pour prévenir la condensation qui boucherait l'ouverture. La pression résiduelle dans la seconde chambre est un peu plus faible de l'ordre de 10^{-6} mbar, maintenue par une deuxième pompe à diffusion (1200L/s). Ces deux chambres sont connectées via un cône « skimmer » dont le diamètre d'ouverture est de 2mm afin de sélectionner le cœur du faisceau.



2.2. Ionisation, accélération et focalisation du faisceau

Après leur production, les agrégats neutres sont ionisés par un faisceau d'électrons de 50 à 90 eV produits par deux filaments de tungstène. Ces fils montés à quelques millimètres du diaphragme (Figure 1.3) sont parcourus par un courant de 5 à 20 A. Le faisceau d'électrons ionise et dissocie les agrégats neutres produisant diverses espèces chargées positivement ou

négativement, ou neutres. Ce sont les ions positifs qui nous intéressent ici. La première chambre est portée à une haute tension U_{acc} (de 1 à 20 kV) tandis que la deuxième chambre est connectée à la masse. Les espèces chargées positivement sont donc accélérées et pénètrent dans la deuxième chambre par le cône « skimmer ».

Une lentille électrostatique d'Einzel placée en aval du « skimmer » focalise les agrégats dans le plan objet du déviateur électrostatique E. Cette lentille est composée de 3 électrodes circulaires. L'électrode centrale est portée à un potentiel U_{el} et les deux autres sont connectées à la masse. La valeur optimale de U_{el} pour une focalisation à la distance voulue dépend de la tension d'accélération U_{acc} .

Une cage de Faraday escamotable est utilisée pour mesurer l'intensité du faisceau d'agrégats chargés. Cette intensité varie en fonction du courant appliqué sur les filaments de tungstène. Typiquement, nous effectuons les réglages du faisceau avec un courant de quelques dizaines de nA puis pour les mesures, nous descendons à une intensité de l'ordre du nA voire moins.

2.3. *Le spectromètre de masse à double focalisation ExB*

Les éléments clés du spectromètre de masse ExB sont un déviateur électrostatique et un électro-aimant (cf. Figure 1.2). Le déviateur électrostatique permet l'analyse dans un plan vertical de l'énergie cinétique des agrégats. Ce déviateur sphérique a un angle de déviation de 90° et focalise dans les deux directions perpendiculaires à la direction de propagation.

L'électro-aimant sélectionne en masse les agrégats ionisés selon leur moment dans le plan horizontal. Il permet l'analyse en masse des faisceaux sélectionnés en énergie. Son angle de déviation est de 60° . Le champ B maximal est de 1.6 T. La masse maximale accessible dépend de l'énergie cinétique sélectionnée, elle est d'autant plus grande que l'énergie cinétique est petite. Pour un faisceau d'énergie de 6 keV, on peut sélectionner (dévier à 60°) des ions dont la masse peut atteindre 2700 uma c'est-à-dire environ 150 molécules d'eau. L'aimant fournit une focalisation horizontale. La focalisation dans le plan vertical est assurée par deux quadripôles situés à l'entrée et à la sortie de l'aimant.

Un ensemble de cinq quadripôles, régulièrement espacés et décalés les uns des autres d'une rotation de 45° par rapport à l'axe du faisceau, a été installé entre le déviateur et l'aimant. Son rôle est de permettre une rotation du faisceau de 90° pour que la dispersion en énergie verticale à la sortie du déviateur soit transformée en une dispersion horizontale à l'entrée de l'aimant. Des fentes d'ouverture variable situées dans le plan image du déviateur (fente horizontale) et le plan objet de l'aimant (fente verticale) permettent de définir la dispersion en énergie du faisceau incident.

Deux ensembles de plaques de déviations (« steerer »), disposés avant le déviateur et avant l'aimant, sont utilisés pour optimiser le guidage du faisceau. Chaque ensemble est composé de quatre paires de plaques parallèles permettant de dévier dans les deux directions perpendiculaires à celle de propagation.

Le spectromètre pourvu de trois pompes turbo-moléculaires (250 L/s) est maintenu sous une pression de 10^{-6} mbar.

Pour visualiser et caractériser le faisceau (sa position, son profil et son intensité) dans le spectromètre, deux chambres à fils sont installées le long de la ligne de faisceau (Figure 1.2). Elles sont composées de 32 fils, 16 verticaux (de 0 à 15) et 16 horizontaux (de 16 à 31). Le courant généré par la collision d'un ion du faisceau avec un fil est amplifié et converti en tension. Les signaux sont visualisés à l'aide d'un logiciel écrit sous LabView® et sont utilisés comme outil de diagnostic lors de l'optimisation du guidage du faisceau. La Figure 1.4 donne un exemple de profil de faisceau obtenu. On observe que les profils selon les axes vertical (15

premiers fils) et horizontal (15 derniers fils) sont inversés entre la première et la deuxième chambre ainsi les quadripôles jouent bien leur rôle de rotation du faisceau.

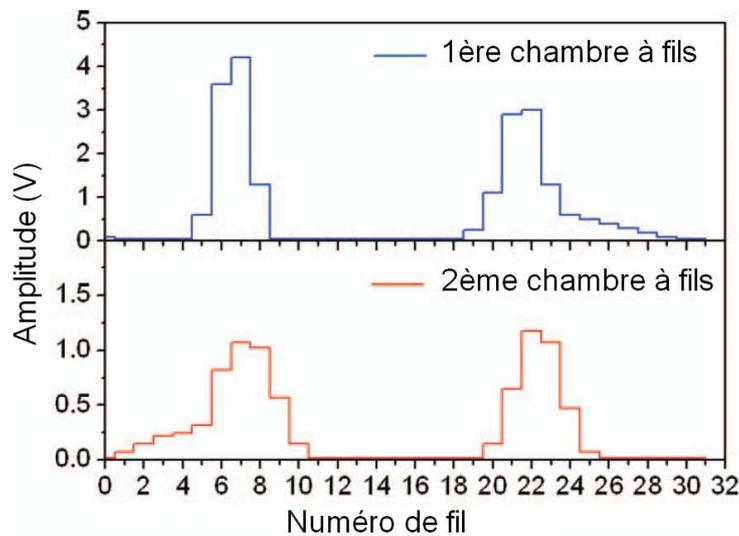


Figure 1.4 : Enveloppe d'un faisceau de 8 keV visualisée sur les deux chambres à fils à la sortie du déviateur électrostatique (en bleu) et en amont de l'aimant (en rouge).

Un collimateur de 2 mm est placé en aval du dernier quadripôle. Un détecteur de type « channeltron », escamotable et situé juste après, permet de caractériser le faisceau d'agrégats incidents. Un exemple typique de spectre de masse des faisceaux d'agrégats d'eau protonés produits est reporté dans la Figure 1.5.

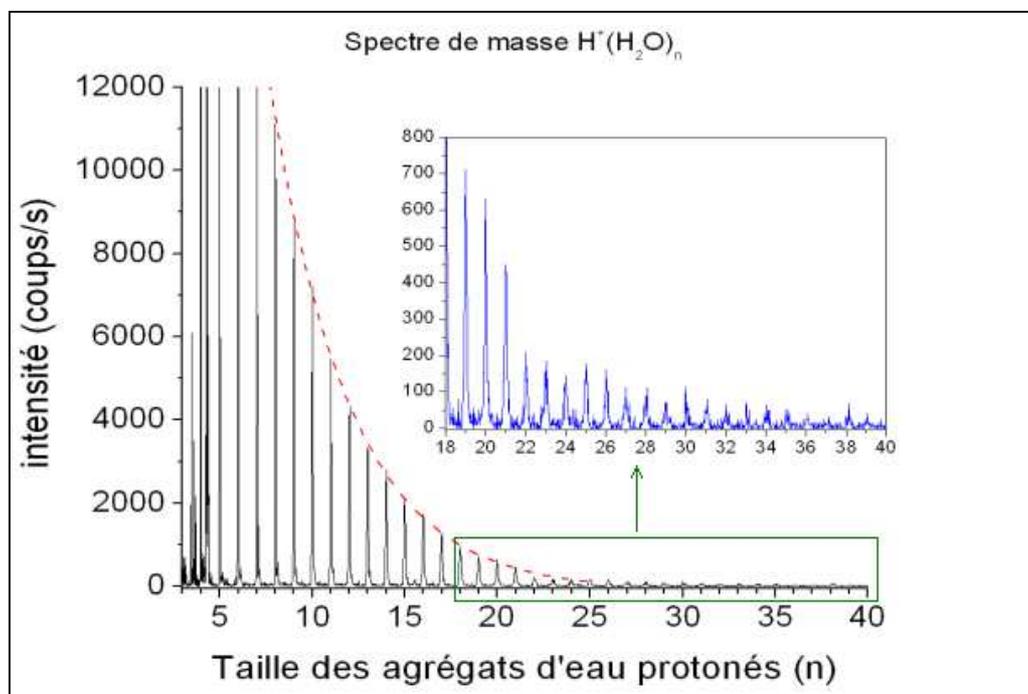


Figure 1.5: Spectre de masse d'agrégats d'eau protonés H⁺(H₂O)_n n=3-39. En insert, n=18 à 40²¹.

Ce spectre de masse allant jusqu'à une masse de 720 uma (40 molécules d'eau) montre la forte intensité du faisceau incident. La distribution usuelle des agrégats moléculaires présente une décroissance exponentielle en fonction de la taille de l'agrégat¹². On sélectionne ensuite l'agrégat ionique à étudier en fixant la valeur de champ B de l'électro aimant. La résolution expérimentale du spectromètre en masse est évaluée à 1.06/181 et en énergie à 0.26%¹⁸.

Les agrégats sélectionnés en masse et en énergie pénètrent dans la chambre de collision. Après interaction avec la cible gazeuse (ou avec le faisceau de protons), les agrégats peuvent se fragmenter. Jusqu'à présent, les expériences auprès de DIAM ont principalement portées sur l'étude de la dissociation induite par collision avec une cible gazeuse. Dans ce cas, les ions parents non dissociés et les fragments neutres et chargés issus des dissociations entrent dans le temps de vol et sont détectés par la galette MCP.

Les faisceaux produits sont d'une grande stabilité comme en témoigne en Figure 1.6 le chronogramme de l'intensité du faisceau sur le MCP lors d'une expérience d'une douzaine d'heures.

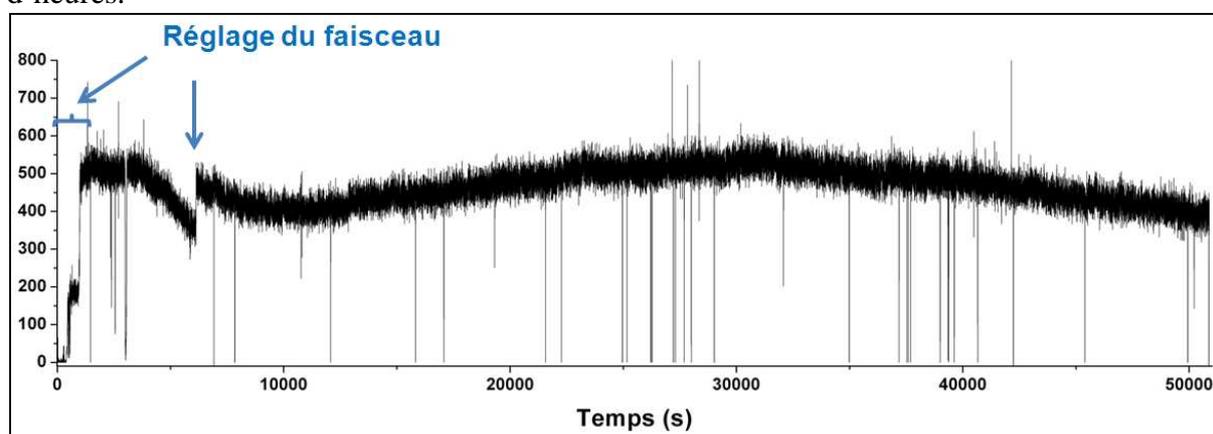


Figure 1.6: Chronogramme de l'intensité du faisceau lors d'une expérience d'une douzaine d'heures.

3. Dispositif à temps de vol (version 0)

En spectrométrie de masse standard la détection des fragments chargés puis la détermination de leur nature (c'est-à-dire, leurs masse et charge) peuvent être obtenus grâce à trois types de techniques : **ExB_MS**, **Q_MS** ou **TOF_MS**. La première nous l'avons déjà développé plus haut. Pour la deuxième technique **Q_MS** (Quadrupole Mass Spectrometry), l'utilisation d'une radio-fréquence adaptée permet de sélectionner le rapport m/z (masse/charge) d'une espèce donnée.

Dans le cas de la méthode COINTOF décrite dans ce chapitre, nous avons adapté la troisième technique, appelée **TOF_MS** (Time Of Flight Mass Spectrometry) ou spectrométrie par temps de vol. Le principe de fonctionnement de cette technique réside dans la séparation des espèces chargée grâce à un champ électrique, puis la mesure des temps de parcours durant un vol libre²².

Le temps de vol utilisé est de type Wiley-McLaren⁷. Il est constitué de trois zones séparées où les champs prennent des valeurs différentes. La première zone est appelée zone d'extraction et la deuxième, zone d'accélération. En modifiant le rapport entre les champs de ces deux zones (respectivement E_{extr} et E_{acc}), on peut modifier la position du plan de

focalisation. La 3^{ème} zone est celle dite de parcours libre, le champ y est nul. Les tensions ont été choisies pour faire coïncider le plan de focalisation avec le plan du détecteur pour une énergie initiale nulle.

Le point de collision est situé au centre de la zone d'extraction. Dans cette zone, les espèces ioniques sont soumises à une différence de potentiel de 300 V sur 10 mm soit un champ de 30 V/mm. Ensuite dans la zone d'accélération, les ions sont soumis à une différence de potentiel de 1686 V sur 50 mm soit un champ de 33.72 V/mm. La zone de vol libre est constituée d'un tube de 150 mm de longueur porté au potentiel d'accélération. La détection s'effectue à 40 mm de la zone libre sur un détecteur MCP polarisé à -1700 V. Toutes ces tensions n'ont aucune influence sur le parcours des particules neutres.

La collision peut s'effectuer sur un gaz cible comme l'argon ou l'hélium. Le jet gazeux a une étendue maximale de 2mm²³.

La géométrie du temps de vol a été décrite dans le logiciel d'optique électrostatique SIMION^{®24} permettant de simuler des trajectoires de particules. Sur la

Figure 1.7 est représentée une coupe du temps de vol sous SIMION[®] où sont reportées les différentes zones ainsi que les lignes équipotentielles (en bleu). Dans les expériences décrites dans ce travail, les espèces ioniques et neutres produites lors de la dissociation possèdent, juste après leur production, une fraction de l'énergie cinétique initiale de l'ion parent additionnée à une énergie supplémentaire de fragmentation. Cette dernière, de l'ordre de quelques centaines de meV²⁵, est en première approximation négligeable devant l'énergie cinétique des fragments (fraction de keV). Dans cette approximation, les fragments neutres ont le long de leur parcours la même vitesse que l'ion parent dont on connaît la masse et l'énergie. Leur temps de vol est donc connu.

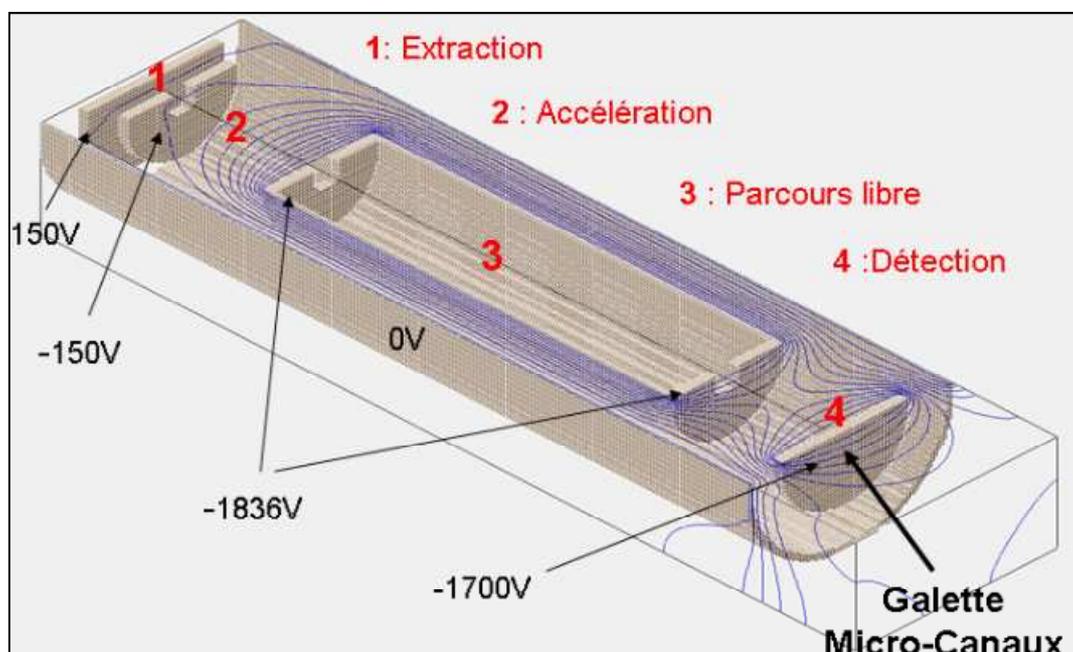


Figure 1.7: Géométrie du temps de vol utilisée dans le logiciel SIMION[®].

Des simulations sous SIMION[®] ont été effectuées pour différentes masses et énergies de l'ion parent. Ces simulations permettent notamment de calculer les temps d'arrivée sur le détecteur MCP de chaque ion ou fragment neutre et ceci séparément. Le Tableau 1.1 regroupe

des résultats de simulations pour des ions parents de même vitesse ($130 \cdot 10^3$ m/s) mais de masse différente. Le temps de vol des fragments neutres est indépendant de leur masse. Les différences de temps entre chargés et neutres (dernière colonne) sont fonction de la masse du fragment chargé. La mesure de cette différence de temps dans chaque événement permet ainsi l'identification des chargés, événement par événement.

Masse du parent (uma)	Energie du parent (eV)	Masse du chargé (uma)	KE du chargé (eV)	Temps du chargé (μ s)	Temps du neutre (μ s)	Δt (μ s)
19	1670,33	1	87,91210	0,522104	1,90407	1,381966
37	3252,747	19	1670,329	1,41434	1,90407	0,48973
		1	87,91208	0,522104		1,381966
55	4835,165	37	3252,747	1,59219	1,90407	0,31188
		19	1670,329	1,41434		0,48973
		1	87,91209	0,522104		1,381966
73	6417,582	55	4835,164	1,67453	1,90407	0,22954
		37	3252,747	1,59219		0,31188
		19	1670,329	1,41434		0,48973
		1	87,91208	0,522104		1,381966
91	8000	73	6417,582	1,72225	1,90407	0,18182
		55	4835,164	1,67453		0,22954
		37	3252,747	1,59219		0,31188
		19	1670,329	1,41434		0,48973
		1	87,91208	0,522104		1,381966

Tableau 1.1 : Différence de temps entre fragments neutre et chargé suivant la masse et l'énergie de l'ion parent et la masse du chargé.

4. Acquisition

4.1. Chaîne d'acquisition

La chaîne d'acquisition est présentée sur la Figure 1.8. Elle est constituée notamment d'un convertisseur analogique/numérique (ADC) rapide 2 GHz à quatre entrées, Acqiris[®], permettant d'échantillonner le signal à une fréquence de 8 GHz en utilisant une unique voie. Ainsi, l'intervalle entre deux points d'échantillonnage est de 125 ps. Le signal issu du pré-amplificateur « voie positive » est envoyé sur la voie 1 de la carte Acqiris[®]. C'est ce signal qui sera numérisé à 8 GHz sur une durée préalablement réglée définissant la largeur de la fenêtre d'acquisition. La carte déclenche l'enregistrement lorsque le signal dépasse une valeur seuil prédéfinie.

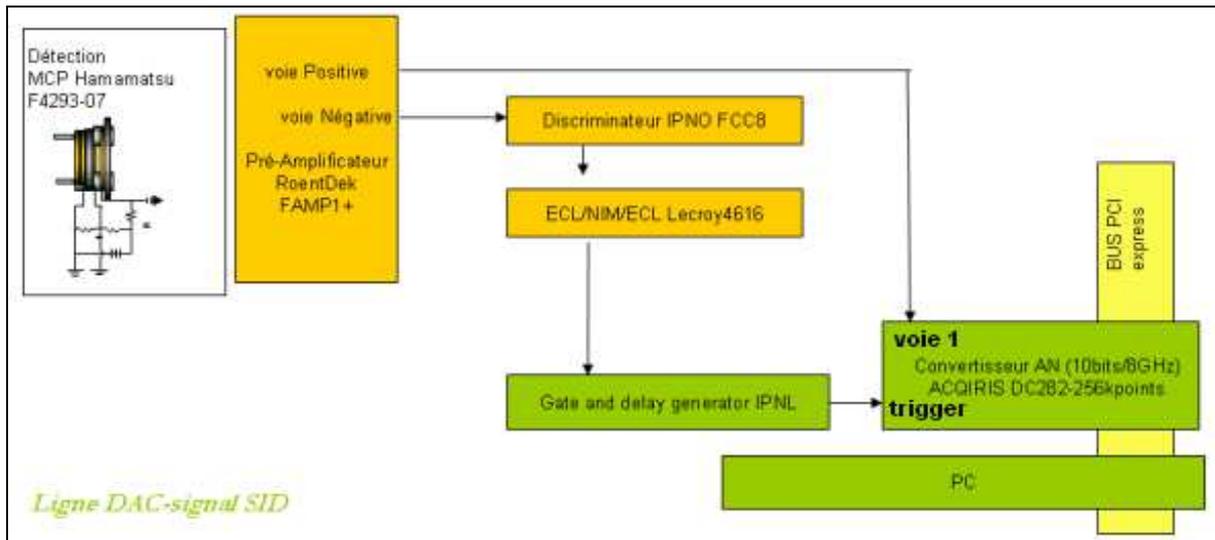


Figure 1.8: Chaîne d'acquisition Acqiris®.

Cependant, nous souhaitons pouvoir enregistrer de manière sélective les signaux qui ont une structure temporelle particulière comme par exemple, une différence de temps donnée entre le premier pic et un autre pic potentiellement présent dans la fenêtre d'acquisition.

La carte d'acquisition Acqiris® possède une voie permettant le déclenchement de l'enregistrement par signaux externes (voie « trigger » de la Figure 1.8). Grâce à une fonction particulière de la carte, la condition de déclenchement de l'enregistrement peut être une combinaison logique de deux conditions à vérifier sur les deux voies d'Acqiris®: le signal de la voie trigger ET le signal de la voie 1 doivent être l'un et l'autre au-dessus de leur seuil de déclenchement. Le signal de la voie trigger est programmé pour correspondre à la structure temporelle des événements recherchés. Dans notre cas, c'est une porte générée par un générateur de signaux (Gate and Delay) à partir d'un signal NIM. Ce signal NIM est donné par le discriminateur à fraction constante du signal issu de la voie négative du préamplificateur. Il est important que les deux voies de sortie du préamplificateur soient identiques au signe près pour sélectionner des structures dans les événements comme le montre la visualisation des deux voies de sortie du préamplificateur sur un oscilloscope Lecroy2623 sur la Figure 1.9.

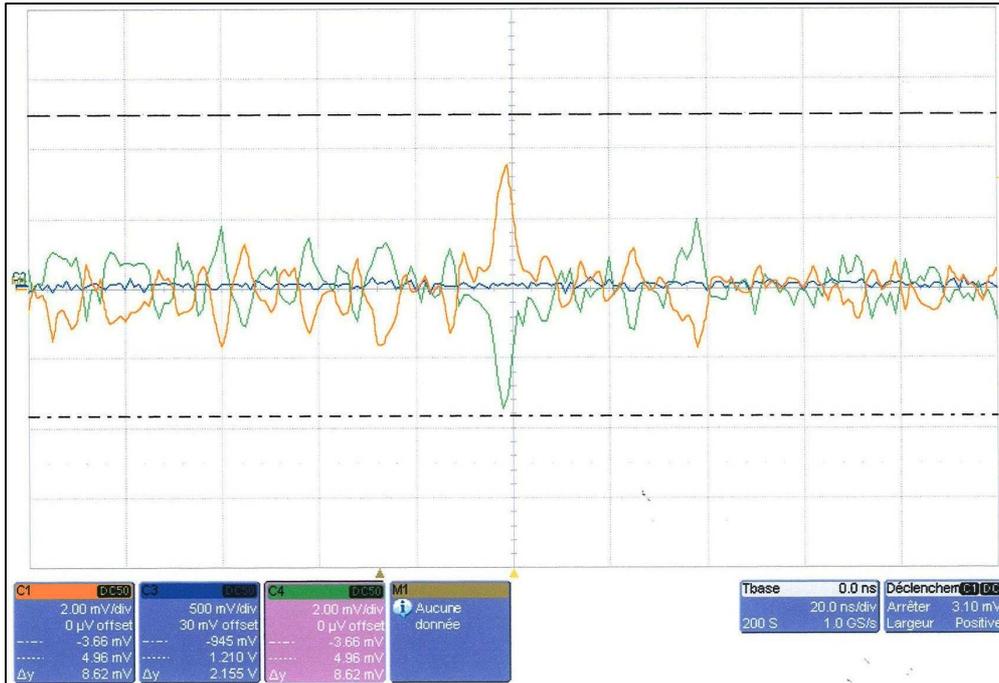


Figure 1.9: comparaison des 2 sorties du préampli sur l'oscilloscope LeCroy2623 (mesure sur le bruit) en orange la sortie positive, en vert la sortie négative.

4.2. Structure des événements

Deux modes de fonctionnement sont possibles dans l'enregistrement des données via Acqiris®, le mode normal et le mode porte. Dans le mode normal, Acqiris® déclenche l'enregistrement du signal lorsque la tension dépasse un certain seuil (trigger interne). L'opérateur fixe le nombre de points voulu avant l'instant de déclenchement ainsi que le nombre de points total à enregistrer i.e. le décalage de l'origine des temps et la largeur de la fenêtre d'acquisition (cf. Figure 1.10). Dans ce mode, tous les événements associés à l'arrivée d'un agrégat, qu'il y ait eu collision ou non, sont enregistrés. Cette configuration est intéressante notamment pour des mesures de section efficace absolue de collision car on a la mesure du nombre d'ions incidents.

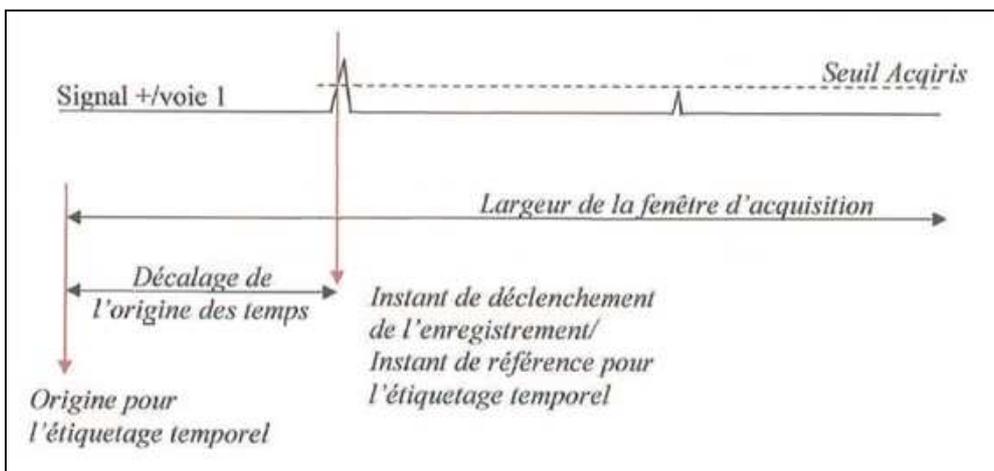


Figure 1.10: Diagramme temporel en mode normal.

La conversion du temps du nombre de points en nanoseconde est effectuée lors de l'analyse seulement. Un exemple d'enregistrement dans le mode normal est donné en Figure 1.11.

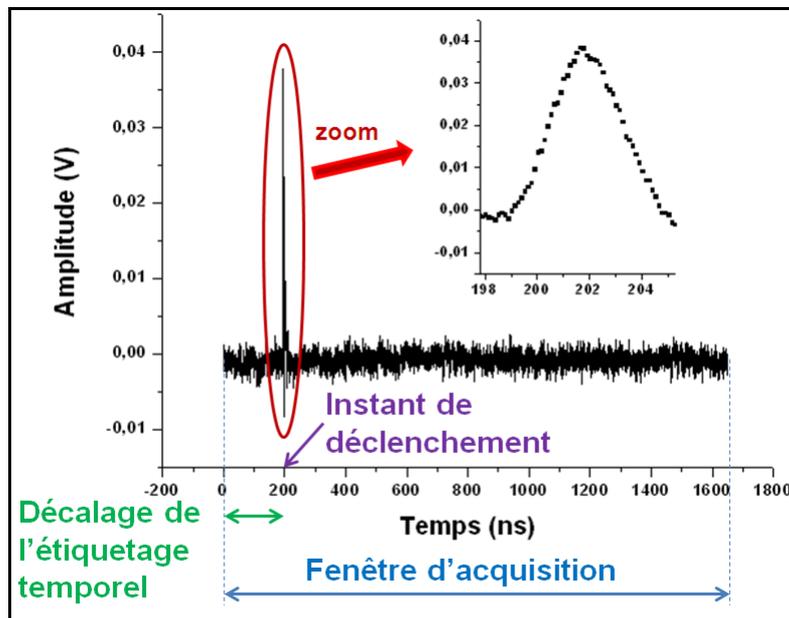


Figure 1.11: Exemple d'enregistrement avec Acqiris® en mode normal: ADC-Rapide, échantillonneur de 8 Giga échantillons par seconde.

Dans le mode porte, Acqiris® peut être configuré pour n'enregistrer que les agrégats ayant subi un canal choisi de dissociation. Pour cela, on utilise un générateur de signaux déclenché par le signal de détection (après passage dans le discriminateur). Le signal généré est une simple porte logique d'une durée fixée qui arrive à un temps fixé après la réception du premier signal sur le détecteur. Cette porte est envoyée dans la voie trigger de la carte Acqiris® (trigger externe). La carte est configurée afin que l'enregistrement du signal soit effectué seulement si un signal sur la voie de détection est présent dans l'intervalle de temps où la porte est active. Dans cette configuration, ne sont enregistrés que les événements présentant (au moins) deux pics séparés par une durée déterminée par l'utilisateur (délai de la porte) et avec une précision déterminée par l'utilisateur (largeur de la porte) (cf. Figure 1.12 et Figure 1.13)

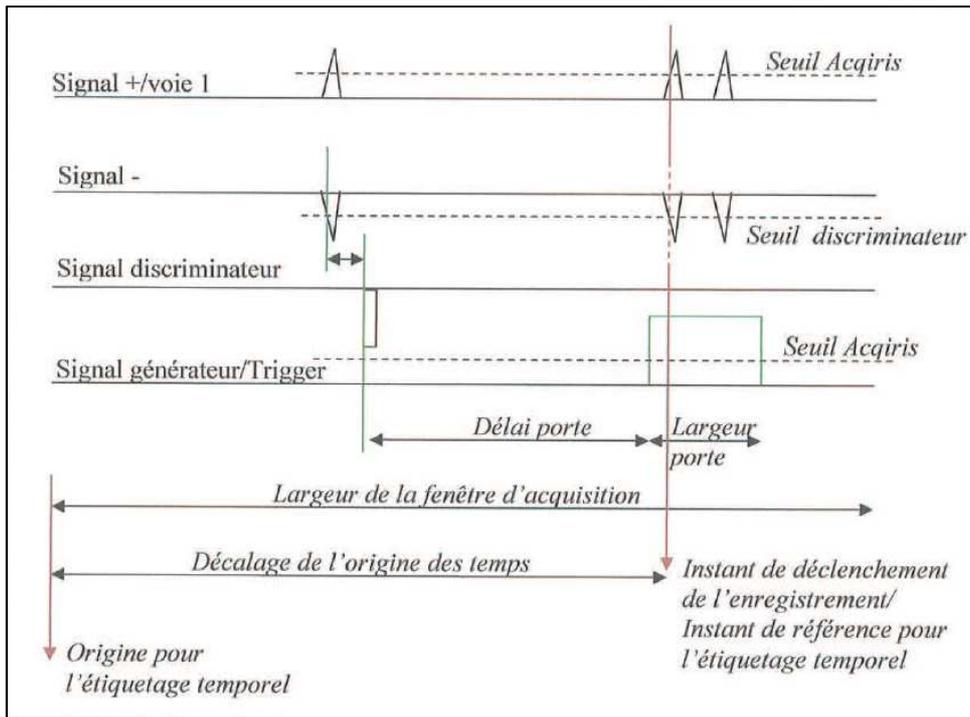


Figure 1.12 : Diagramme temporel décrivant la succession de l'ensemble des signaux intervenant dans le mode d'acquisition "avec fenêtre" à partir d'un exemple typique de signal à trois pics.

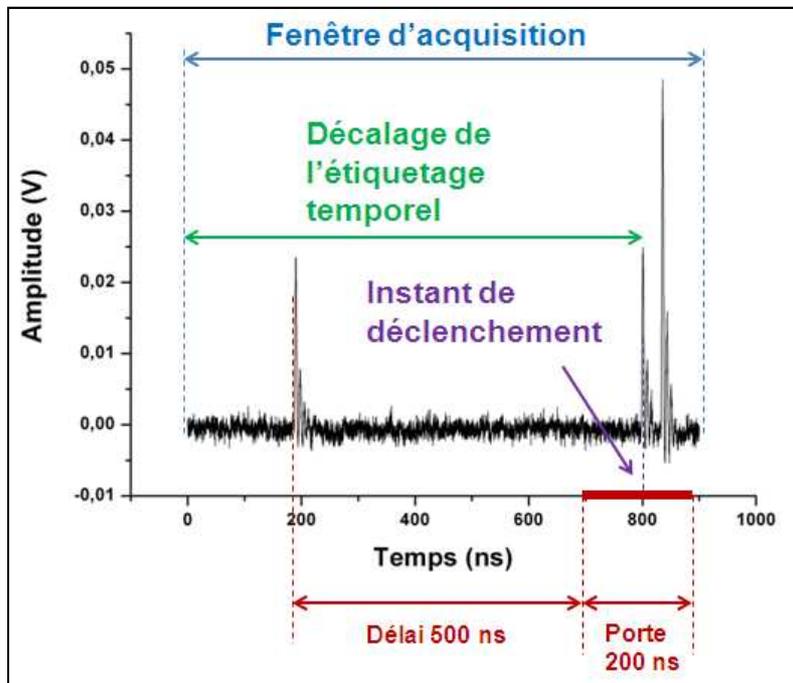


Figure 1.13: Exemple d'enregistrement avec Acqiris® dans le mode Porte : le 2^{ème} pic, arrivé dans la porte prédéfinie, déclenche l'enregistrement de l'évènement.

4.3. Paramètres d'Acqiris®

Les différents paramètres d'Acqiris® sont réglés par l'intermédiaire de la face avant du logiciel (cf. Figure 1.14). Dans la partie Echantillonnage, le décalage de l'étiquetage est défini en ps (positif ou négatif), la largeur de la fenêtre d'acquisition est définie en fixant le nombre d'échantillons par fichier et la période d'échantillonnage (125 ps). Chaque point d'acquisition est codé sur 10 bits. La pleine échelle ainsi que le décalage par rapport à l'origine sont fixés par l'utilisateur afin d'avoir la meilleure précision possible sur a gamme de tension choisie. Le seuil de détection des pics sur la voie 1 est donné par la relation suivante : $seuil = \%_d * PE + d$ avec $\%_d$ le niveau de déclenchement en % de la pleine échelle PE et d le décalage en V. Tous ces paramètres sont fixés dans la partie consacrés à la voie 1 de la face avant du logiciel. Le seuil sur la voie trigger peut être également réglé de la même manière mais comme on utilise une porte logique la valeur de seuil n'a guère d'influence pour la condition logique. Pour chaque expérience lancée, l'expérimentateur précise en commentaire l'ion parent sélectionné et la fenêtre d'acquisition programmée.

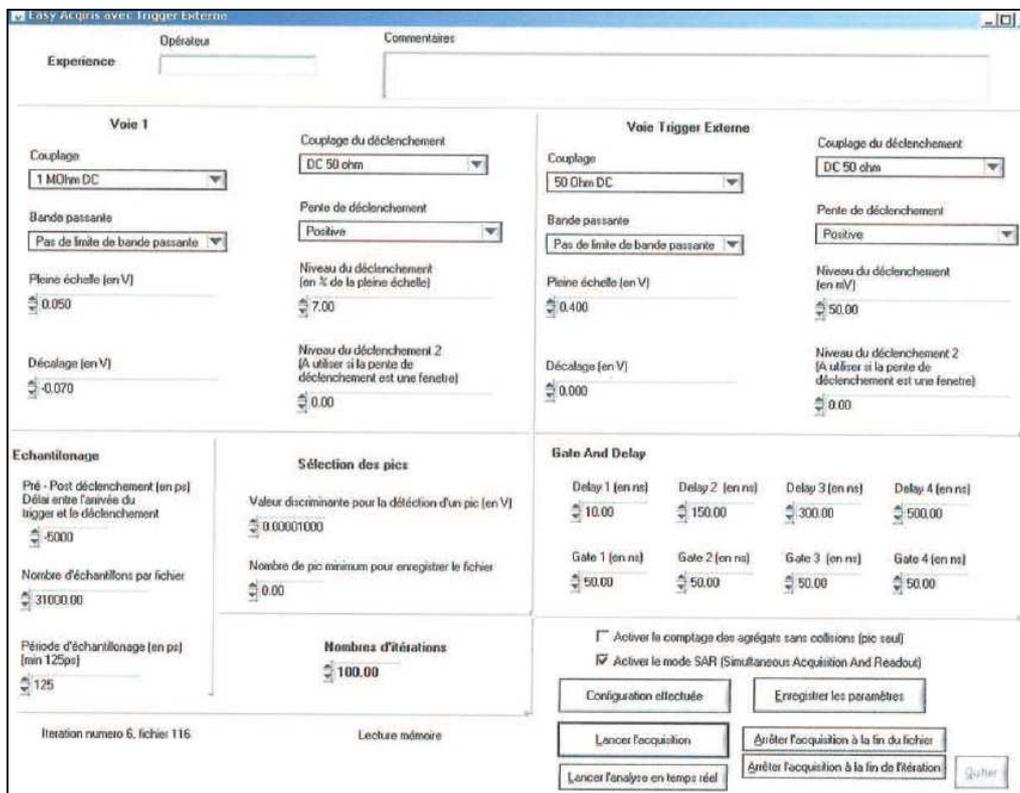


Figure 1.14: Face avant du logiciel d'acquisition.

5. Enregistrement des données.

5.1. Données globales

Les fichiers sont enregistrés par paquets de 1000 (une itération) dans des blocs spécifiques. Pour le moment, seuls les blocs A correspondant aux fichiers Acqiris® sont enregistrés. D'autres blocs (B, C et D) seront rajoutés pour l'enregistrement des paramètres de contrôle de faisceau, des taux de comptage et des signaux d'un nouveau détecteur de position (cf. chap. 4). La Figure 1.15 illustre l'organisation des fichiers et l'enregistrement des paramètres propres à chaque expérience. Un fichier lisez-moi.txt (Figure 1.16) est enregistré dans chaque bloc, il regroupe les différents réglages de l'expérience. Le fichier config.txt est une liste de nombres qui reprend les valeurs des différents paramètres de l'expérience enregistrée.

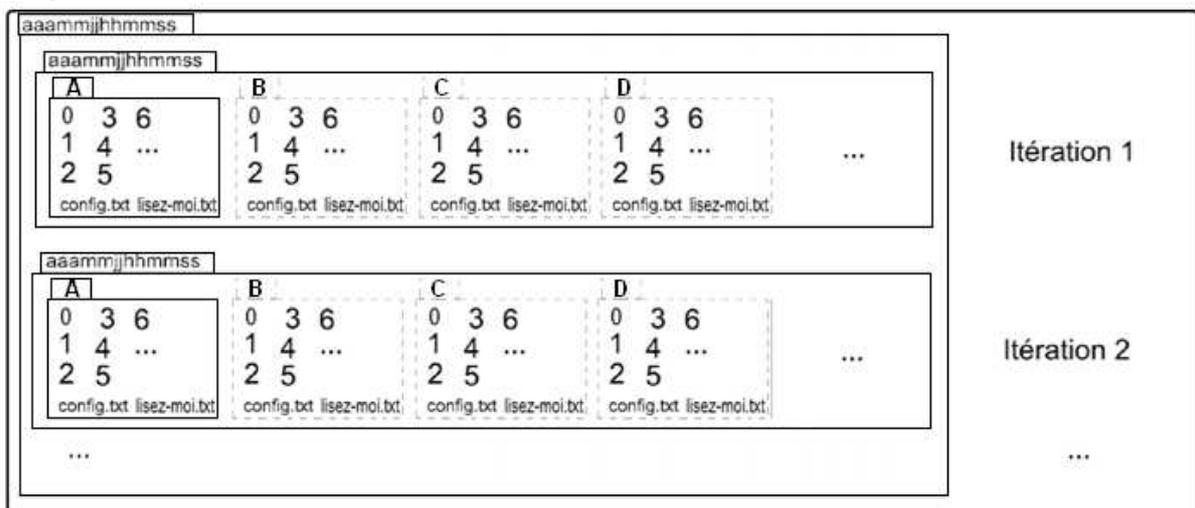


Figure 1.15: Illustration de l'organisation des dossiers et des fichiers bruts lors d'une mesure.

```

Conditions de l'expérience
Réalisée le Mercredi 07 juillet 2010, à 16:23:15.
Opérateur : stefan
Commentaires : trimere 4kv, ext 0v, porte 500+200

Paramètres d'échantillonnage
Nombre d'échantillons par fichier : 7200.000000000000
Période d'échantillonnage (en ps) : 125.000000000000
Pré - Post déclenchement (en ps) : -800000.000000000000

Paramètres pour la sélection des pics
valeur discriminante pour la détection d'un pic (en V) : 0.000000010000
Nombre de pic minimum pour enregistrer le fichier : 2.000000000000

Paramètres pour la voie 1
Couplage : 50 ohm DC
Bande passante : Pas de limite de bande passante
Pleine échelle (en V) : 0.250000000000
Décalage (en V) : -0.075000000000
Couplage du déclenchement : DC 50 ohm
Pente de déclenchement : Positive
Niveau du déclenchement : -29.000000000000
Niveau du déclenchement 2 : 0.000000000000

Paramètres pour la voie du trigger
Couplage : 50 ohm DC
Bande passante : Pas de limite de bande passante
Pleine échelle (en V) : 0.500000000000
Décalage (en V) : -0.300000000000
Couplage du déclenchement : DC 50 ohm
Pente de déclenchement : Négative
Niveau du déclenchement : -200.000000000000
Niveau du déclenchement 2 : 0.000000000000

Paramètres du Gate and Delay
Delay 1 (en ns) : 0.000000000000
Gate 1 (en ns) : 0.000000000000
Delay 2 (en ns) : 0.000000000000
Gate 2 (en ns) : 0.000000000000
Delay 3 (en ns) : 0.000000000000
Gate 3 (en ns) : 0.000000000000
Delay 4 (en ns) : 0.000000000000
Gate 4 (en ns) : 0.000000000000

Mode SAR
Mode SAR activé

Généré avec Easy Acqiris - Avec Trigger Externe - version 1.0 compilé le Jul 06 2010 at 14:57:01
    
```

Figure 1.16: Fichier lisez-moi.txt enregistré dans chaque bloc. Le fichier config.txt est une liste de nombres qui reprend les valeurs de ces différents paramètres facilement lisible.

5.2. Paramètres caractéristiques des évènements

L'identification des pics à l'intérieur d'un même évènement (= un fichier Acqiris[®]) se fait avec la méthode de traitement de signaux que nous expliquerons au chapitre suivant. Chaque pic identifié est numéroté chronologiquement dans l'évènement. Pour chaque pic, on peut extraire des paramètres pertinents pour l'analyse. Ainsi afin de ne pas manipuler des fichiers avec un grand nombre de points (typiquement 20000 points), l'analyse est effectuée sur un certain nombre de paramètres extraits de chaque pic (30, actuellement).

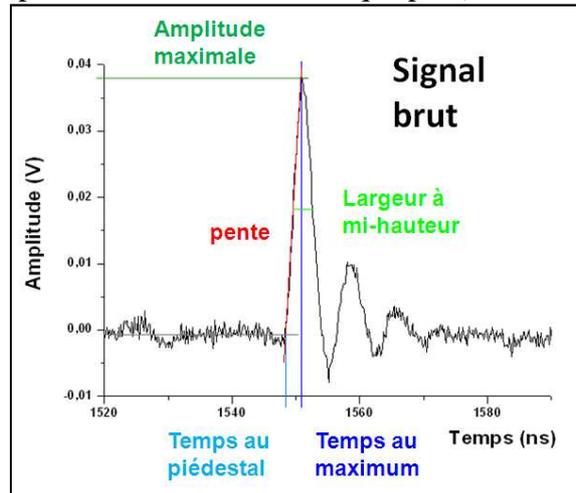


Figure 1.17: Visualisation de caractéristiques extraites du signal sur un fichier Acqiris[®]. Ceci est non exhaustif, d'autres caractéristiques peuvent être extraites suivant l'analyse voulue.

Ces caractéristiques sont rangées dans un tableau où une ligne correspond à un évènement i.e. un fichier (on conserve la corrélation puisque un évènement = une ligne). Des colonnes sont prévues jusqu'à 20 pics par fichier.

		Pic 1										etc ...
		Pic filtré					Pic brut					
Numéro du fichier	Nombre de pics	Temps au maximal	Amplitude	FWHM	Temps au piedestal	Pente	Temps au maximal	Amplitude	FWHM	Temps au piedestal	Pente	

Figure 1.18: Structure du tableau d'analyse rempli à partir des caractéristiques extraites des fichiers bruts et filtrés.

6. Structuration des données

Pour analyser les données, le groupe a choisi d'utiliser le programme ROOT^{®26} développé par le CERN et disponible sur les serveurs du Centre de Calcul de l'IN2P3 (CCIN2P3). Ce programme a été conçu pour traiter les données d'expériences en physique des particules où, comme dans notre cas, on observe un très grand nombre d'évènements pour lesquels la corrélation est conservée.

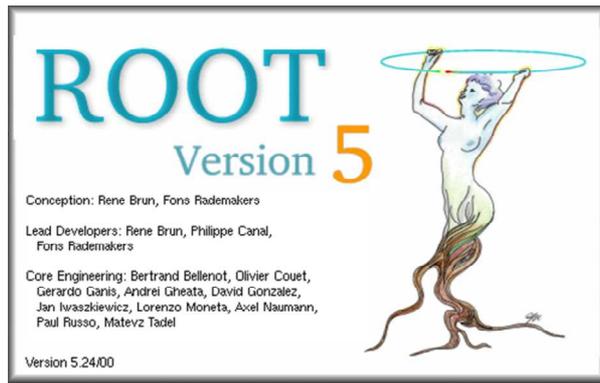


Figure 1.19: Fenêtre d'accueil de ROOT®.

Dans ROOT®, les données sont structurées dans ce que l'on nomme un « arbre ». Dans cet « arbre » sont rassemblées des « feuilles » qui sont en fait les paramètres pertinents pour l'analyse. On peut classer ces « feuilles » dans des « branches » pour plus de maniabilité. ROOT® prend chaque évènement un par un et il remplit ses feuilles de paramètres avec les paramètres extraits de l'évènement. Chaque valeur ajoutée dans une feuille est associée avec les valeurs ajoutées dans les autres feuilles du même évènement (elles ont le même numéro d'évènement). Ainsi, la corrélation entre les différentes caractéristiques d'un évènement est complètement conservée.

Pour l'analyse de nos données expérimentales, nous transformons notre tableau d'analyse en fichier ROOT®. Un arbre correspondra à une série d'évènements. Cet arbre possède une branche où sont rangés les paramètres globaux à la série d'évènements c'est-à-dire ceux qui ont été enregistrés dans le fichier config.txt et les paramètres globaux de chaque évènement (numéro de dossier, numéro de fichier, nombre de pics). L'arbre possède aussi 20 branches (une branche par pic) où sont rangés les paramètres spécifiques aux pics comme illustré dans la Figure 1.20.

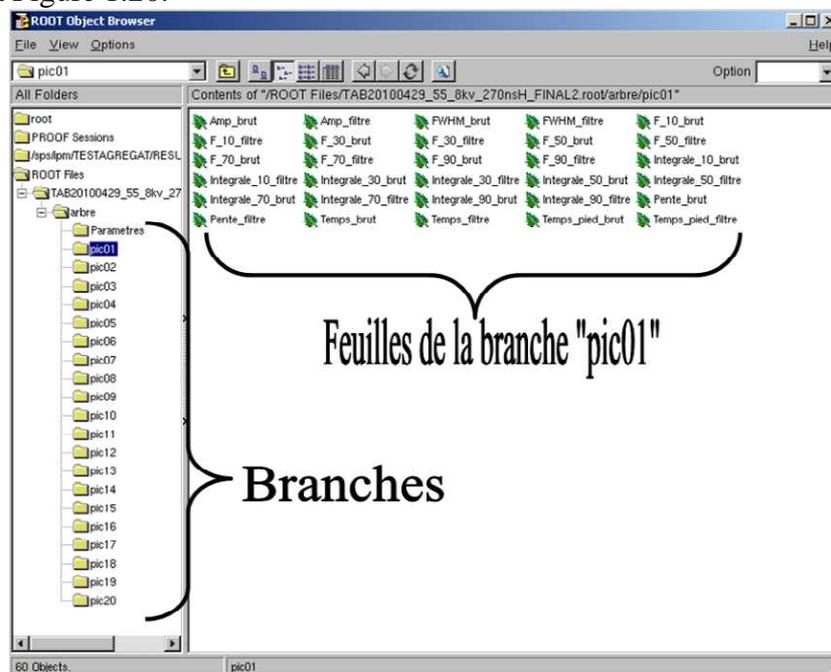


Figure 1.20: Fichier ROOT® contenant un arbre avec ses branches et ses feuilles. Chaque branche correspond à un pic et possède son groupe de feuilles associées.

Conclusion

Le dispositif DIAM a été conçu afin de permettre l'obtention de faisceaux intenses sélectionnés en masse et en énergie pour une grande variété d'agrégats. Cette sélection intervient avant l'interaction que l'on veut étudier. Les faisceaux produits sont principalement des faisceaux d'agrégats de molécules d'eau protonés mais également des faisceaux d'agrégats mixtes constitués d'une molécule de pyridine et de molécules d'eau¹⁹.

Ces faisceaux pouvant être croisés avec un faisceau de protons sont associés à un analyseur de fragments basé sur la technique COINTOF. Cette technique s'appuie sur la détection des fragments neutres et chargés résultant d'une dissociation et permet d'enregistrer l'information agrégat par agrégat. Afin d'obtenir de la statistique sur les différentes voies de fragmentation possible, un nombre important d'évènements peut être enregistré. Le traitement de ces données nécessite la création de programmes adaptés pour extraire les différentes caractéristiques de chaque évènement observés. Ces paramètres enregistrés évènement par évènement sont analysés dans le cadre du logiciel ROOT[®] particulièrement adapté à l'analyse des corrélations.

La méthode de traitement des données enregistrées par l'ADC rapide est exposé dans le prochain chapitre.

Bibliographie du chapitre 1

- ¹ S. Balabanova, J. Homoki, *Determination of cocaine in human hair by gas chromatography/mass spectrometry*, Z. Rechtsmed 98 235 (1987)
- ² J.R. de Laeter, *Mass spectrometry and geochronology*, Mass Spectrom. Rev. 17 97 (1998)
- ³ R. Flamini, A. Panighel, *Mass spectrometry in grape and wine chemistry*, Mass. Spectrom. Rev. 25 741 (2006)
- ⁴ T. Sikanen et al., *Microchip technology in mass spectrometry*, Mass Spectrom. Rev. 29 351 (2010)
- ⁵ B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, *Multifragmentation after multi-ionization of hydrogen clusters in high-energy cluster-atom and cluster-cluster collisions*, Special Issue - Multiply-Charged Ions, Int. Jour. Mass Spectrom. 192 259 (1999)
- ⁶ F.Gobet, B.Farizon, M.Farizon, M.J.Gaillard, S.Louc, N. Goncalves, M.Barbatti, H.Luna, G.Jalbert N.V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J.P.Buchet, M.Carré and T.D.Märk, *Event by event analysis of collision induced cluster ion fragmentation: sequential monomer evaporation versus fission reactions*, Phys. Rev. Lett. 86 4263 (2001)
- ⁷ W.E. Stephens, *A pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion*, Phys. Rev. 69 691 (1946)
- ⁸ W.C. Wiley, I.H. Mc Laren, *Time of Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*, Rev.Sci. Instrum., 26 1150 (1955)
- ⁹ R.B. Opsal, K.G Owens, J.P Reilly, *Resolution in the Linear Time-of-Flight Mass Spectrometer*, Anal. Chem.57 1884 (1985)
- ¹⁰ L. Sadr Arani et al., *DFT study of the fragmentation mechanism of uracil RNA base*, PCCP 10.1039/c2cp40384f (2012)
- ¹¹ S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon M.J. Gaillard and A. Chevarier, N.Chevarier, E. Gerlic, M. Stern, *Fragmentation of high-energy ionic hydrogen clusters by single collision with helium*, Int. J. Mass Spectr. Ion Processes 139 141 (1994)
- ¹² F. Gobet, *Fragmentation de molécules et d'agrégats moléculaires induite par collision avec un atome à haute vitesse (vitesse relative de l'ordre de c/100)*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2001)
- ¹³ M. Chabot, K. Wohrer, J.P. Rozet, D. Gardes, D. Vernhet, D. Jacquet, S. Della-Negra, A. Brunelle, M. Nectoux, M. Pautrat, Y. Le Beyec, *Fragmentation patterns of ionized C₅^{q+} clusters (Q = 1 to 4)*, Physica Scripta 73; p.282-3; (1997).
- ¹⁴ H. Zettergren, P. Reinhed, K. Støchkel, H. T. Schmidt, H. Cederquist, J. Jensen, S. Tomita, S. B. Nielsen, P. Hvelplund, B. Manil, J. Rangama, and B. A. Huber, *Fragmentation and ionization of C₇₀ and C₆₀ by slow ions of intermediate charge*, Eur. Phys. J. D 38, 299 (2006)
- ¹⁵ A. Rentenier, P. Moretto-Capelle, D. Bordenave-Montesquieu, A. Bordenave-Montesquieu, *Multi-fragmentation of C₆₀ induced by He²⁺ impact (E < 60 keV/amu) and investigated by a multi-correlation technique*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 205 656–660 (2003)
- ¹⁶ Brenac et al, *Multifragmentation of Highly Charged C₆₀ Ions: Charge States and Fragment Energies*, Phys. Scr. **1999** 195 (1999)
- ¹⁷ Marie Pérot-Taillandier, *Dynamique de photofragmentation de molécules d'intérêt biologique protonées*, Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI (2011)
- ¹⁸ M. Farizon, B. Farizon, H. Abdoul-Carime, G. Bruny, S. Eden, S. Feil, C. Montano, *Method for tandem time of flight analysis and analysis appliance using said method (EN). / Procédé d'analyse à temps de vol en tandem et appareil d'analyse en faisant application (FR)*. Université Claude Bernard Lyon 1, Dépôt de brevet n° 09 58991 du 15 Décembre 2009, PCT/FR2010/052733 patent ; Jul, 7 2011: WO 2011/080455.

-
- ¹⁹ G. Bruny et al, *A new experimental setup designed for the investigation of irradiation of nanosystems in the gas phase: A high intensity mass-and-energy selected cluster beam*, Rev. Sci. Instr. 83, 013305 (2012)
- ²⁰ G. Bruny, *Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès du dispositif DIAM*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2010)
- ²¹ Z. P. Wang, P. M. Dinh, G. Bruny, C. Montano, S. Feil, S. Eden, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, T. D. Mark, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Microscopic studies of atomic collision with water*, Intern. Journ. of Mass Spectr. 285, 143–148 (2009)
- ²² C. Weickhart, F. Moritz, J. Grotemeyer, *Multiphoton Ionization Mass Spectrometry: Principles and Fields of Application*, Mass. Spectrom. Rev. 151 39 (1996)
- ²³ C. Zeng, *L'irradiation des nano-particules*, rapport de stage, 2009
- ²⁴ Dahl DA. *SIMION[®] 3D Version 7.0*, in 50th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, June 2000, Long Beach, CA; 717.
- ²⁵ J. Laskin, C. Lifshitz, *Kinetic energy release distributions in mass Spectrometry*, J. Mass Spectr. 36 459 (2001)
- ²⁶ R. Brun and P. Rademakers, *ROOT[®]* version 5.24. <http://root.cern.ch>.

Chapitre 2 : Méthode de traitement des signaux

Introduction

L'enregistrement d'un grand nombre de signaux de détection avec l'ADC rapide pose la question du traitement automatique : reconnaissance de la présence d'un signal provenant du détecteur et mesure du nombre de pulse dans un événement, mais aussi pour chaque pulse, mesure de l'instant d'arrivée et de l'amplitude.

Les pulses produit par la détection d'une particule n'ont pas nécessairement une forme simple. De plus, ils peuvent dans certains cas se superposer. Une identification par passage de seuil fixe ou même par passage de seuil dynamique n'est pas adaptée à des signaux très proches. Par contre, l'étalement temporel du signal étant grand devant la période d'échantillonnage de l'ADC, les signaux peuvent être enregistrés sur un nombre de points conséquent.

Le Groupe de Physique des Matériaux de l'université de Rouen a été parmi les précurseurs pour l'utilisation d'un ADC rapide pour l'imagerie moléculaire¹. Leur algorithme d'analyse du signal a été brevetée et commercialisée et ainsi, il n'est pas disponible à Lyon. Elle est cependant basée sur 3 étapes¹. La première consiste à trouver un signal moyen, obtenu comme étant la moyenne d'un grand nombre de signaux individuels. La seconde étape nécessite de trouver le « temps » du début du signal ainsi que son amplitude à partir des premiers points du front montant. La dernière étape est de retrancher la contribution connue. Les étapes 2 et 3 sont répétées jusqu'à ce que toutes les contributions aient été identifiées. Cependant leur stratégie de mise en forme des signaux a été différente dans le sens où l'équipe de Rouen travaille sur des pics de largeur minimale alors que l'équipe de Lyon a fait le choix d'un signal réparti sur un grand nombre de points.

L'observation des signaux nous laisse penser que le système est linéaire et que les signaux sont homothétiques. Nous allons utiliser cette propriété pour traiter nos signaux de manière efficace.

1. Homothétie des signaux

La Figure 1.13 du chapitre 1 présente un exemple caractéristique d'un événement de dissociation enregistré par l'ADC 8GHz/12bits. Le signal en sortie du détecteur MCP est amplifié dans un amplificateur FAMP1+, Roentdek[®]. Le premier pulse d'amplitude 23 mV correspond à l'arrivée d'un ion fragment alors que les deux pulses (25mV et 45 mV) suivants sont attribués à deux fragments neutres. Les amplitudes des signaux dépendent de l'impact de la particule sur le MCP². Dans cet exemple, l'amplitude maximale du bruit est de 4 mV. Pour les expériences discutées dans ce manuscrit, le montage du détecteur-amplificateur produit des signaux d'amplitudes pouvant atteindre 175mV au maximum. Sur cette figure, nous observons que les trois pulses ont un pattern semblable : une oscillation amortie.

Nous enregistrons alors un ensemble de signaux provenant d'un faisceau d'ion parent non dissociés. En contrôlant l'intensité du faisceau, les ions incidents peuvent arriver sur le détecteur à des temps bien espacés. L'objectif est de minimiser la probabilité d'avoir deux

ions incidents dans la même fenêtre d'enregistrement. L'instant d'arrivée de l'agrégat à détecter est aléatoire et la position du pulse dans l'événement est fixée par le passage d'un seuil préalablement fixé. De plus, un pulse caractéristique s'étale typiquement sur une durée de l'ordre de 320 points soit 40ns, comme montre la Figure 2.1. A priori, les signaux présentent des maxima et minima aux mêmes positions. La superposition des différents pulses peut se faire à travers deux temps caractéristiques : le temps du premier maximum ou le temps au piédestal. Nous caractérisons le temps du maximum comme le temps associé au point dont la valeur en amplitude est la plus élevée. Cette position peut varier par rapport à la véritable position du maximum à cause du bruit électronique. Le temps au piédestal est défini de la manière suivante : Nous sélectionnons sur le front montant du signal deux points importants : le point correspondant au 10% de l'amplitude maximale et le point correspondant au 90% de l'amplitude maximale. Nous traçons la droite passant par ces deux points. Cette droite définit la pente du signal. Ensuite, nous regardons l'intersection de la pente du signal avec la droite horizontale calibrée par rapport à la valeur moyenne du bruit. Cette intersection définit le piédestal du signal obtenu. La superposition des signaux a été effectuée en superposant les temps au piédestal plutôt que les temps au maximum. L'avantage de la superposition par rapport au temps du premier maximum est que nous nous affranchissons mieux du bruit.

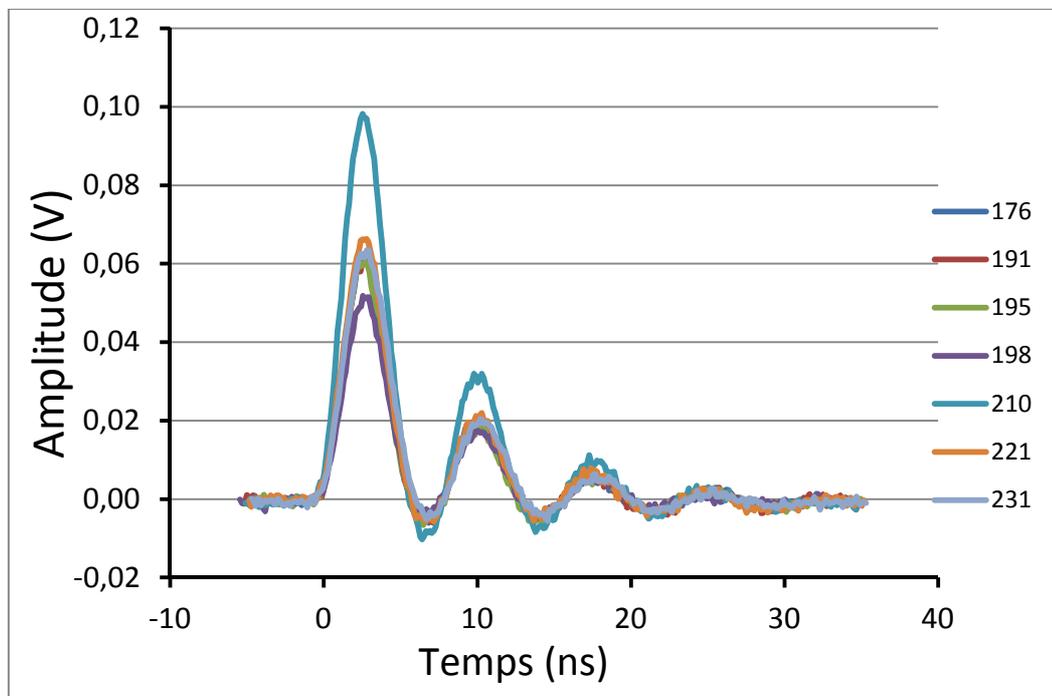


Figure 2.1 : Superposition de signaux obtenus avec un faisceau direct de faible intensité.

Nous pouvons alors étudier le temps de montée de la première oscillation en fonction de l'amplitude maximale. La Figure 2.2 montre un graphe de corrélation entre le temps de montée et l'amplitude maximale pour un grand nombre de signaux. Ce graphe de corrélation montre que le temps de montée est le même quelle que soit l'amplitude bien qu'à petite amplitude l'influence du bruit est plus important et donc le temps de montée plus étalé.

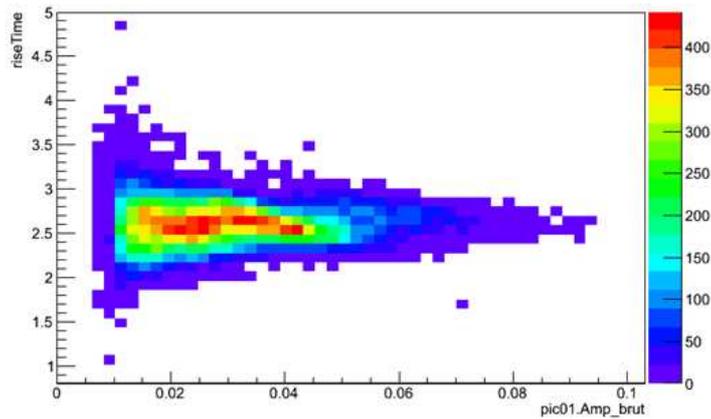


Figure 2.2: Corrélation entre le temps de montée et l'amplitude brute du signal.

La Figure 2.3 montre que la distribution du temps de montée présente un profil gaussien. La modélisation de cette distribution donne un centre à $2,604 \pm 0,001$ ns et un sigma de $0,166 \pm 0,001$ ns.

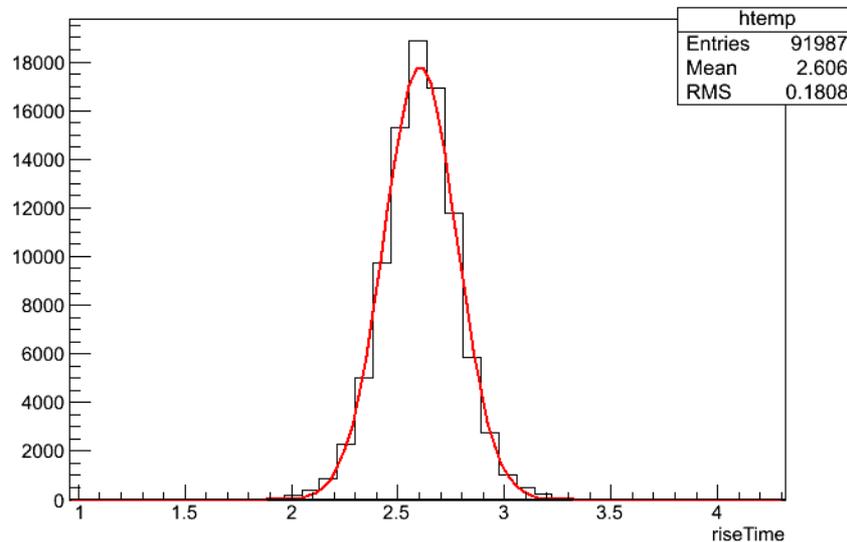


Figure 2.3: Distribution du temps de montée sur des évènements simples. En rouge, modélisation gaussienne.

De cette étude, il apparaît donc que nous fonctionnons en régime linéaire et que les signaux sont homothétiques. Du point de vue physique, cela revient à dire que les agrégats produisent plus ou moins d'électrons lors de l'impact sur la face d'entrée du détecteur (selon l'endroit qu'ils atteignent, leur angle d'incidence, leur énergie...) et que ces électrons arrivent à l'électrode dans un temps bien défini indépendant de leur nombre. La forme du signal est due à la manière de prendre le signal sur l'anode pour le transporter vers le préamplificateur.

2. Détermination du signal moyen

Un signal moyen peut être déterminé en normalisant des signaux simples de différentes amplitudes calés au même temps et en en faisant la moyenne (Figure 2.4). Les signaux simples sont sélectionnés en mettant des conditions sur la largeur des pics et sur leur caractère isolé (pas d'autre signal dans une zone étendue autour du signal). La déviation standard de ces

signaux par rapport à la moyenne est calculé pour chaque point (Figure 2.5). Elle est de l'ordre du bruit de fond du détecteur. Pour ces deux figures, seulement 6 signaux avaient été sélectionnés. La Figure 2.6 montre le signal moyen et l'écart type obtenus à partir d'une sélection de 500 fichiers contenant un pic simple.

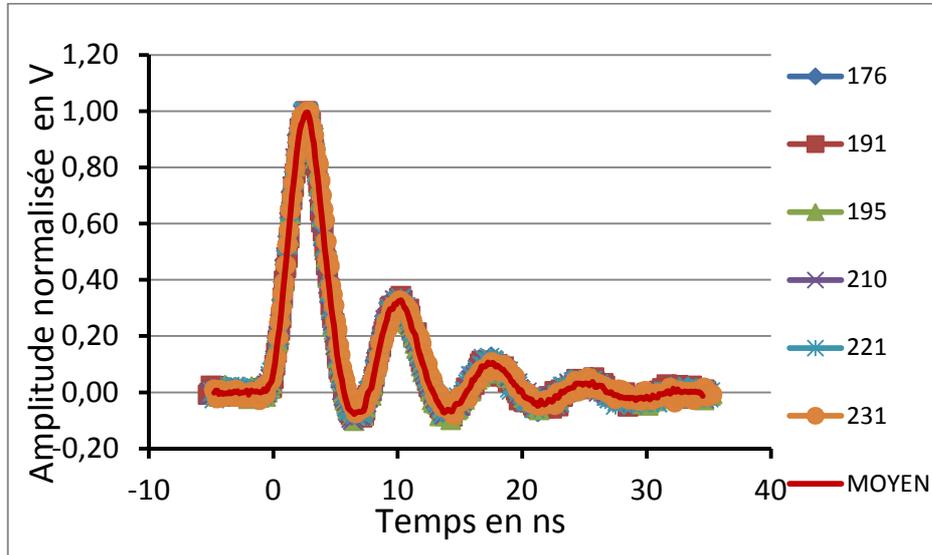


Figure 2.4: Normalisation et moyenne des signaux simples.

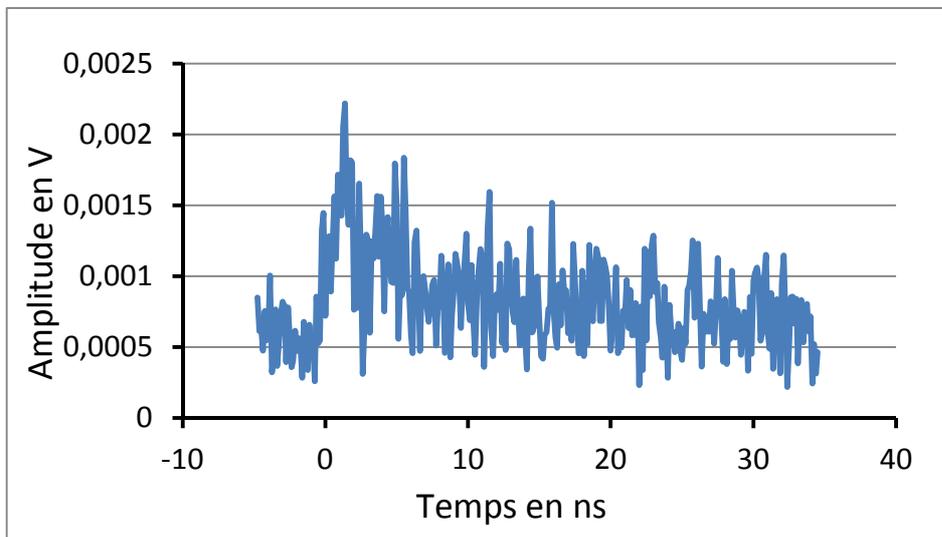


Figure 2.5 : Déviation standard des signaux.

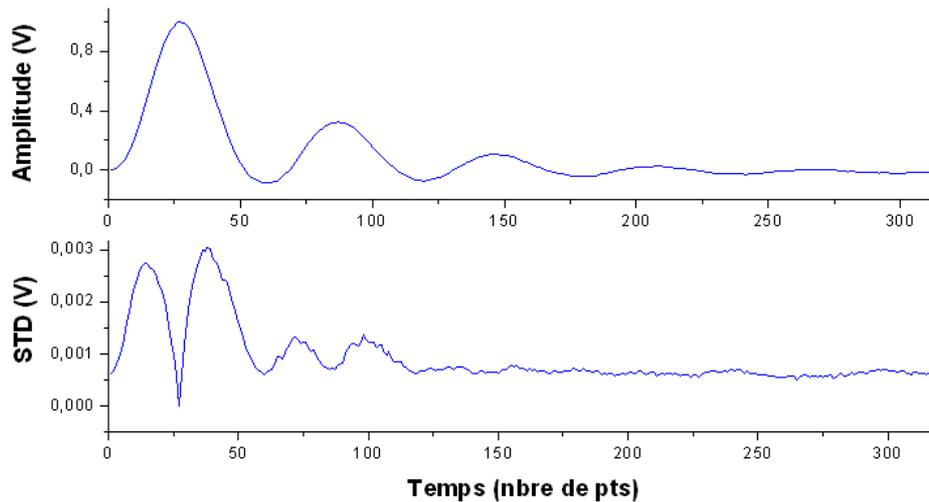


Figure 2.6: Signal moyen et déviation standard obtenu à partir de 500 fichiers simples en normalisant par l'amplitude maximale.

Une autre méthode pour trouver le signal moyen en s'affranchissant du bruit pour la normalisation est de passer par la transformée en ondelettes du signal³. La forme d'ondelette choisie est une dérivée seconde de gaussienne. Le spectre 2D d'ondelettes est généré pour chaque signal. Alors que la transformée de Fourier analyse le signal entièrement en fréquence, la transformée en ondelettes permet d'avoir une vision simultanée de la structure temporelle et fréquentielle du signal à travers des coefficients dépendant à la fois du temps et de l'échelle (fréquence)^{4,5}. Schématiquement, c'est une sorte de transformée de Fourier glissante.

Le coefficient maximal permet de repérer un temps pour chaque signal pour les superposer. Pour la normalisation, on utilise l'énergie au temps t trouvé c'est-à-dire la somme des coefficients d'ondelettes au temps t . Le spectre moyen obtenu est présenté en Figure 2.7.

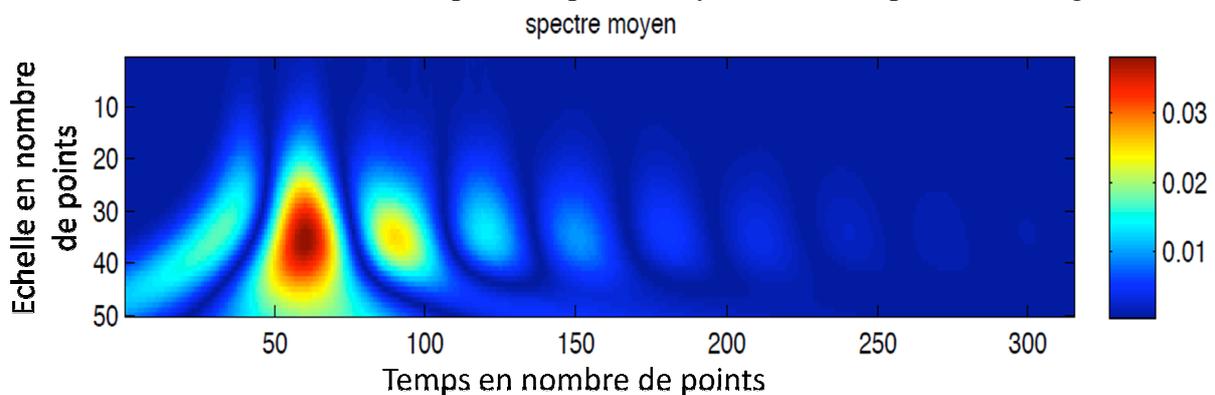


Figure 2.7: Spectre moyen obtenu.

Il est intéressant de quantifier l'écart entre le spectre moyen obtenu et les signaux. En Figure 2.8, la déviation standard des spectres est présentée. Les écarts les plus importants sont situés aux petites échelles (grande fréquence correspondant au bruit du détecteur) et aux endroits de pente maximale.

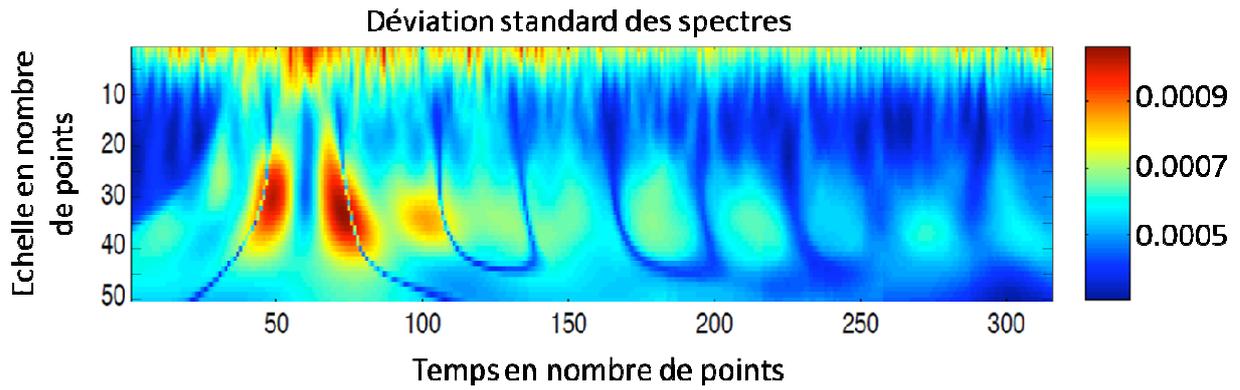


Figure 2.8: Déviation standard des spectres.

On trouve le signal moyen temporel en effectuant la moyenne des signaux normalisés par l'énergie au temps max (Figure 2.9). La déviation standard reste faible (inférieur à 1,55mV) et comparable au bruit.

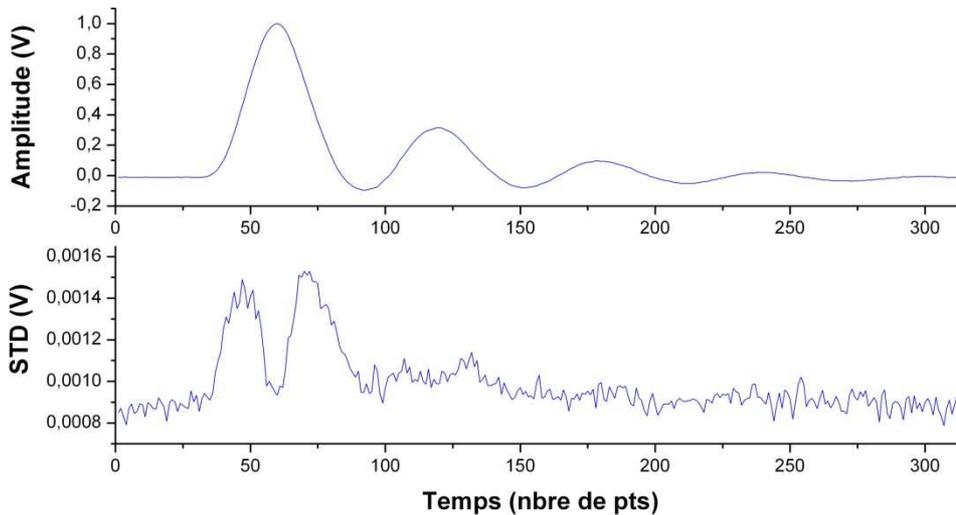


Figure 2.9: Signal moyen obtenu et déviation standard des signaux par la méthode utilisant la transformée en ondelettes.

3. Déconvolution et filtrage

Alors qu'il est relativement aisé de trouver l'amplitude maximale et l'instant associé pour des pulses bien séparés en temps, ce travail devient plus délicat lorsque les pulses s'entremêlent. Dans la première analyse, le signal mesuré est déconvolué dans l'espace de Fourier à partir d'une réponse impulsionnelle caractéristique de notre système d'acquisition (résistance/condensateur pour l'extraction du signal des galettes MCP, et électronique en amont de l'ADC) empirique⁶. Dans ce manuscrit, nous allons nous appuyer sur le signal moyen et montrer que cette méthode est plus performante que la précédente. En effet, dans l'exemple de la figure 13 du chapitre 1, le signal mesuré, $S_m(t)$ peut s'écrire comme :

$$S_m(t) = S_{moy}(t) * (\delta(t-t_1) + \delta(t-t_2) + \delta(t-t_3))$$

En général,

$$S_m(t) = S_{\text{moy}}(t) * \sum A_n \cdot \delta(t-t_n)$$

Où δ représente la fonction de Dirac.

De manière formelle, on aurait dans l'espace de Fourier⁷ :

$$S_m(\omega) = S_{\text{moy}}(\omega) * \sum A_n \cdot \delta(\omega - \omega_n)$$

$$S_m(\omega) / S_{\text{moy}}(\omega) = \sum A_n \cdot \delta(\omega - \omega_n)$$

Ainsi, la transformée de Fourier inverse de $S_m(\omega) / S_{\text{moy}}(\omega)$ nous permettrait d'accéder aux instant d'arrivée, t_n , des pulses. La figure 10 illustre le principe d'analyse.

En réalité, il nous faut aussi tenir compte du bruit électronique, particulièrement pour les signaux de petites amplitudes. En général, les bruits électroniques sont associés à des « bruits blancs » ou « bruits roses », caractérisés pour lequel le spectre en fréquence présente un caractère constant ou un comportement en $1/f$. Ces bruits électroniques peuvent être en grande partie enlevés par filtrage des hautes fréquences. Ainsi, comme précédemment⁴, nous allons filtrer le rapport $S_m(\omega)/S_{\text{moy}}(\omega)$ avec un filtre passe bas. Idéalement, nous aurions pu prendre un filtre :

$$F(\omega) = 1 \text{ pour } \omega < \omega_c$$

$$F(\omega) = 0 \text{ ailleurs}$$

Un tel filtre va entraîner un élargissement et des oscillations dans l'espace temporel :

$$\sum A_n \cdot \delta(t-t_n) * \text{sinc}(\omega_c t)$$

sinc étant la fonction sinus cardinale et la largeur du signal temporel dépendra de la fréquence de coupure.

Traditionnellement, il est conseillé d'utiliser un filtre de deuxième ordre :

$$F(\omega) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^{2n}}$$

avec $n=1$ (Butterworth), $n=2$, $n=3$... Ces filtres ont pour effet d'atténuer les oscillations. La Figure 2.10 est un exemple du signal moyen déconvolué puis filtré par un filtre $n = 1$. Ce signal filtré peut alors être modélisé par une fonction en sinc (comme montré sur la figure). Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

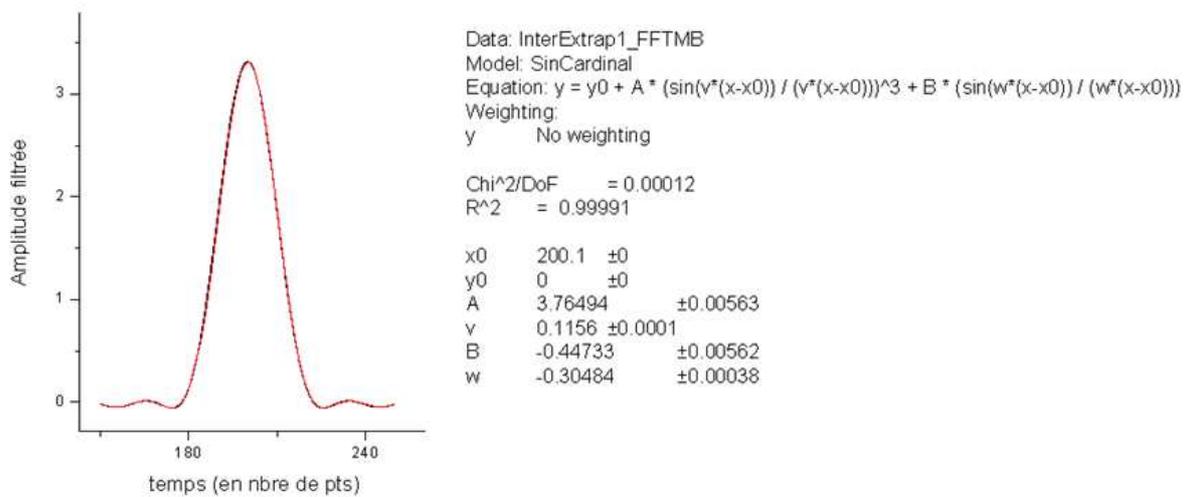


Figure 2.10: résultat de la déconvolution du signal moyen par lui-même après filtrage dans une fenêtre de ±50 points autour du maximum et fit par la fonction choisie.

Toutefois, nous souhaitons minimiser les oscillations secondaires autant que possible (à de petites amplitudes : <5mV). De manière empirique, nous avons essayé un filtre de type :

$$F(\omega) = \frac{1}{1 + e^{10 \cdot (\omega - \omega_0)}}$$

Il semble convenir à nos exigences. La figure 10 (bas à droite) montre un exemple de signal filtré. Nous distinguons clairement deux pulses très rapprochés, non discernables sur le signal brut (haut à gauche). Il reste néanmoins bruité, mais le rapport signal/bruit se trouve augmenté grâce au filtrage.

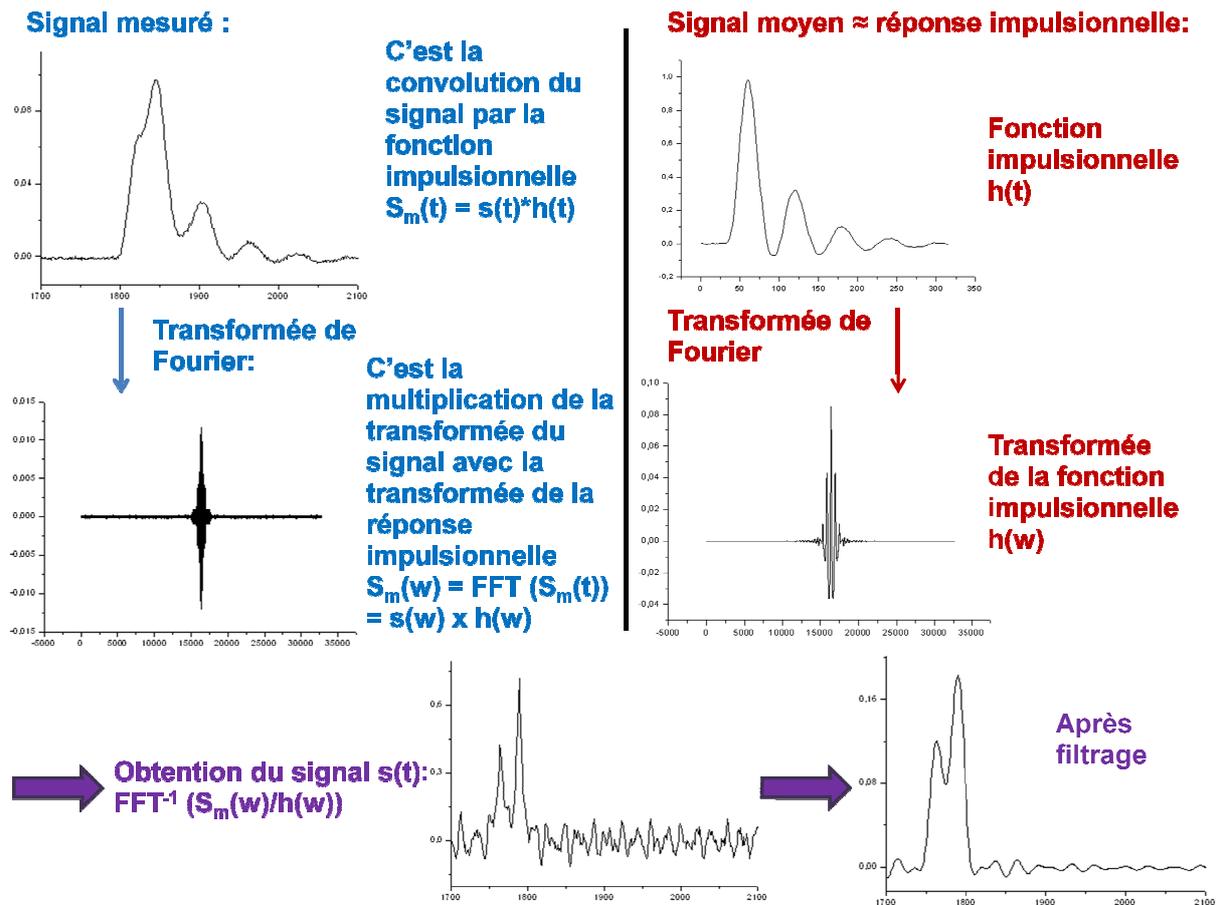


Figure 2.11: Traitement du signal par analyse de Fourier.

Après avoir effectué ce traitement (déconvolution et filtrage), les pics sont identifiés par passage au-dessus d'un certain seuil dans le fichier traité par analyse de Fourier. La numérotation des instants d'arrivée des pulses et des valeurs d'amplitude maximale associées suit l'ordre d'arrivée dans l'évènement.

Par ce traitement, nos pics sont ainsi mieux définis et la forme est connue avec précision. Ils ont en effet tous une même forme simple de largeur à mi-hauteur de 4ns et l'on s'est affranchi du bruit. Cette valeur est améliorée par rapport à la méthode précédente⁴ par un facteur 3.

4. Ajustement avec un signal de référence

Après le premier traitement, la reconnaissance des pics est affinée par leurs ajustements sur un signal de forme connue.

Le premier enjeu de ce procédé d'ajustement permet d'obtenir une précision maximale sur l'instant d'arrivée et l'amplitude maximale. La Figure 2.12 montre une portion du signal échantillonné à 0.125 ps, autour du maximum. La courbe discontinue représente le signal échantillonné et la courbe continue, l'ajustement. Ainsi la recherche de l'amplitude maximale par comparaison des valeurs successives va introduire une précision de 0.125ps, correspondant à l'écart entre deux points. Par contre, le véritable maximum du pulse peut se

trouver entre les deux points échantillonnés. Alors, si nous choisissons 10 points pour faire passer notre courbe modèle entre ces deux points de mesure, nous aurons alors une précision de 12.5 ps sur la mesure de l'instant d'arrivée de l'impulsion.

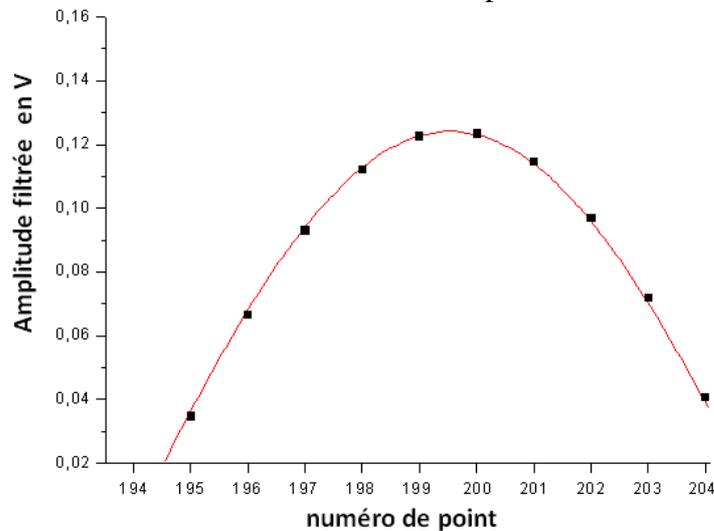


Figure 2.12: Portion de signal (points noirs) aux alentours du maximum et fonction de fit (courbe rouge).

Le deuxième enjeu de la méthode d'ajustement est de permettre d'améliorer la séparation des pics très proches. En effet, compte-tenu de la largeur du signal après filtrage, la détection par seuil dynamique permet de séparer deux événements espacés d'une vingtaine de points, i.e., à partir de 2.5ns. En dessous de ce seuil, les deux pics du signal filtré ne sont pas séparés mais la forme du pic est modifiée par rapport à celle obtenue pour un pulse simple comme le montre la Figure 2.13.

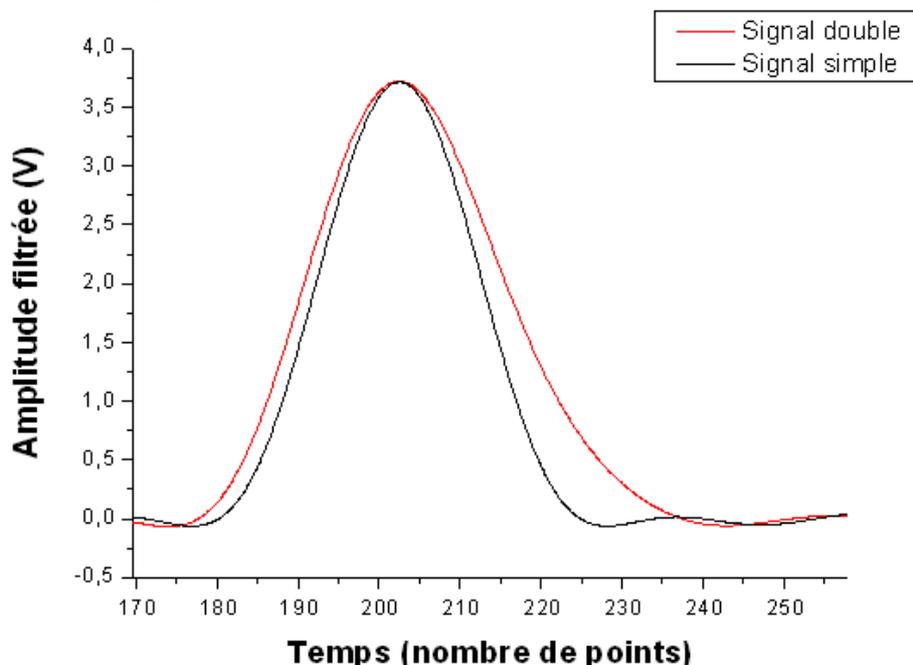


Figure 2.13: Exemple d'un pulse double (rouge) et d'un pulse simple (noir) d'amplitude maximale et de temps au maximum identiques.

Le principe de notre méthode d'ajustement est le suivant : Après avoir été filtré, une recherche de maxima est lancée sur le signal. Pour chaque maximum obtenu par seuil, un ajustement simple est effectué avec la fonction modèle (Figure 2.10) dont le centre et

l'amplitude ont été ajustés. Si l'ajustement simple échoue (écart trop grand par rapport à l'écart attendu), un ajustement double est alors effectué sur deux centres et deux amplitudes, et ainsi de suite.

La question importante ici est de savoir quelle fenêtre choisir pour les ajustements?

Nous savons déjà qu'à partir d'un écart d'une vingtaine de points, deux pics sont repérés dans le fichier filtré. Une vingtaine de points représente aussi l'extension du pic sur un côté et donc la limite d'influence d'un pic sur un autre.

Des événements double, triple, quadruple... peuvent être envisagés. Il est important de minimiser la plage de temps des pics influençant les points de la fenêtre. En effet, la minimisation du nombre de paramètres à ajuster (égal à deux fois le nombre de pics) permet à l'algorithme d'être plus performant. Il est possible de s'affranchir de l'influence des pics précédemment obtenus par fit en retranchant leur contribution¹. Une deuxième option consisterait à réduire le nombre de points de la fenêtre. Dans ce cas, l'efficacité du fit diminuerait également. La solution préférée ici (troisième option) est celle d'une fenêtre glissante dont la position autour du maximum varie selon les cas de façon à réduire l'influence des pics suivants.

La stratégie d'ajustement suivante a été développée :

La largeur de la fenêtre de fit est fixée à 45 points. Sa position par rapport au maximum (obtenu à l'étape précédente) ne sera pas la même si un autre maximum suit ou si le maximum est « isolé » :

- Si le maximum est « isolé », i.e., il n'y a pas d'autres maxima identifiés par seuil dans les 45 points suivants, la fenêtre est centrée autour de ce maximum identifié par seuil. Dans cette fenêtre, on retranche la contribution des pics précédents éventuels (identifiés par fit) et on effectue le fit (ou les fits) sur ce signal tronqué. Le ou les pic(s) trouvé(s) dans la fenêtre sont alors enregistrés et on passe au maximum suivant.
- Si un autre maximum suit dans les 45 points, la fenêtre de fit est décalée vers la gauche, le bord droit de la fenêtre est à 22 points à gauche du maximum suivant. Dans cette fenêtre, on retranche la contribution des pics précédents éventuels (identifiés par fit) et on effectue le fit ou les fits. Le ou les pic(s) trouvé(s) dans la fenêtre sont alors enregistrés et on passe au maximum suivant.

Des illustrations du cadrage des fenêtres dans les différents cas sont dessinées en Figure 2.14 et Figure 2.15. Les temps identifiés par fit sont arrondis au dixième de point (12.5 psec). En effet garder la précision à des millièmes de points alors que le signal moyen a été généré à partir de signaux calés au demi-point près n'aurait pas de sens.

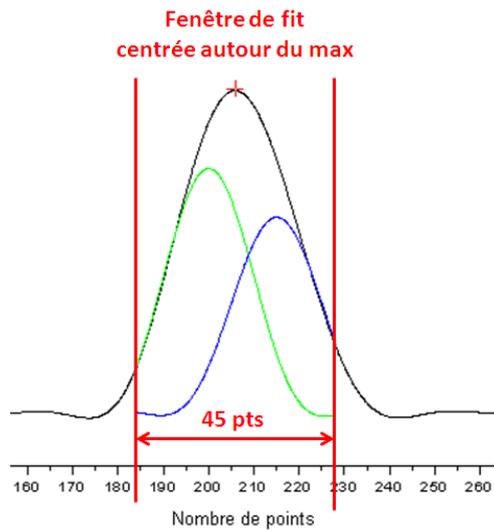


Figure 2.14: Traitement d'un maximum "isolé".

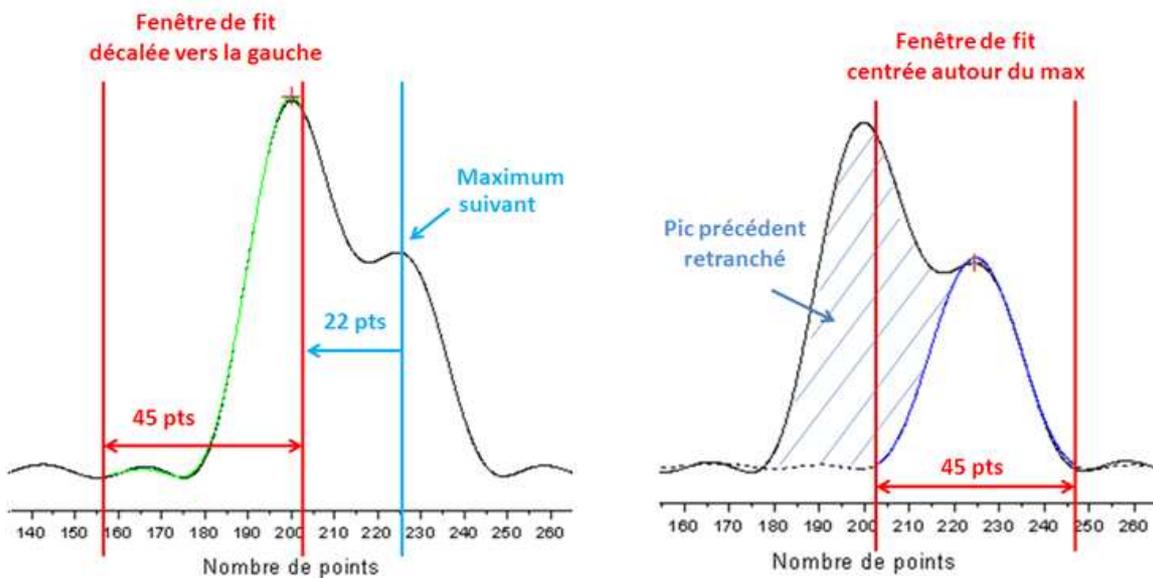


Figure 2.15: Traitement de deux maxima consécutifs proches.

En résumé pour chaque évènement (=fichier), on a 3 étapes de traitement :

- déconvolution et filtrage (sur tout le fichier)
- recherche des maxima (sur tout le fichier)
- routine d'ajustement maximum par maximum pour trouver les pics.

Le programme actuel ne va pour le moment qu'au fit double (fit triple non programmé). Lorsque les fits échouent, le pic est enregistré mais sa valeur de temps de fit est affectée à 0 et celle du facteur de fit à 1000 pour qu'ils soient facilement repérable dans l'analyse.

5. Test sur des fichiers aléatoires

Afin de tester la méthode d'analyse, nous allons exécuter le programme décrit précédemment sur des fichiers aléatoires générés à partir du signal moyen en ajoutant un bruit gaussien d'amplitude similaire au bruit détecté dans les expériences. La Figure 2.16 permet de comparer un signal réel (dans un fichier obtenu sous faisceau) avec un signal aléatoire de même amplitude.

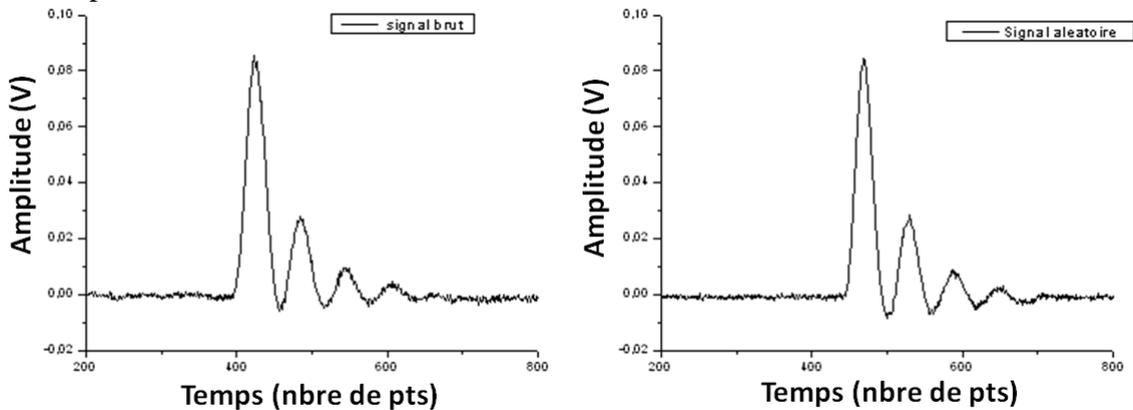


Figure 2.16: Signal réel (gauche) et signal aléatoire de même amplitude (droite).

5.1. Fichiers de signaux à une impulsion

500 fichiers simples sont générés à partir du signal moyen multiplié par l'amplitude obtenue par tirage aléatoire dans une distribution uniforme entre 0 et 150mV et calé à un temps lui aussi obtenu par tirage aléatoire dans la fenêtre en temps. Du bruit gaussien (variance 3 mV) est additionné pour se rapprocher des conditions expérimentales.

Pour 9 fichiers aucun pic n'est détecté. Pour les 491 restants, un pic est identifié. Les pics non détectés sont ceux ayant une amplitude inférieure à 5mV. En effet il est nécessaire de mettre un seuil pour ne pas prendre des maxima locaux de bruit. Pour chaque maximum détecté, un fit est effectué et on enregistre les paramètres position et amplitude ainsi que son critère de réussite : χ^2/DoF (Ecart-type ramené au nombre de degrés de liberté).

Les temps identifiés (Figure 2.17 gauche) sont très proches des valeurs attendues (erreur de l'ordre du dixième de point). L'amplitude identifiée (Figure 2.17 droite) est également très proche de la valeur attendue (de l'ordre de 1% d'erreur).

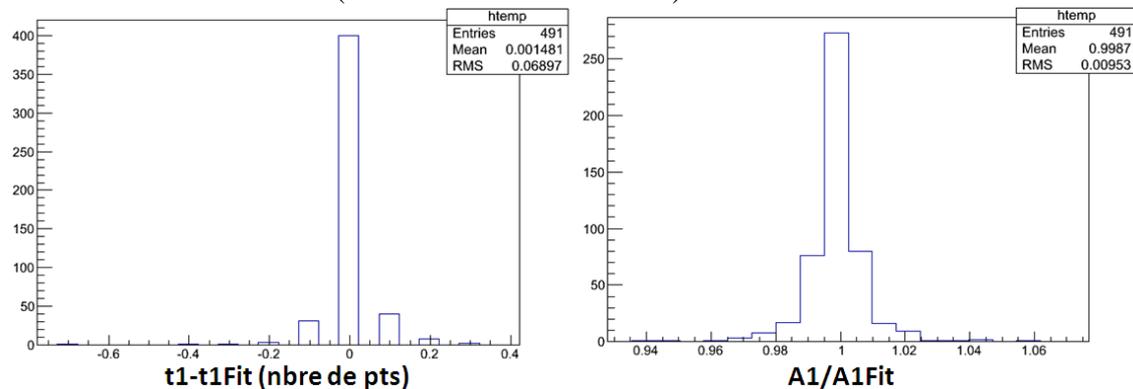


Figure 2.17: Gauche: histogramme de la différence entre temps attendu et temps trouvé par fit en nombre de points. Droite: histogramme du rapport entre l'amplitude attendue et l'amplitude trouvée.

La figure 16 montre la corrélation entre l'amplitude du pic et l'écart entre la valeur du temps « vrai » et le temps identifié par fit, $t1-t1Fit$. Les écarts aux valeurs attendues les plus grandes sont obtenus à basse amplitude du fait de l'importance relative du bruit.

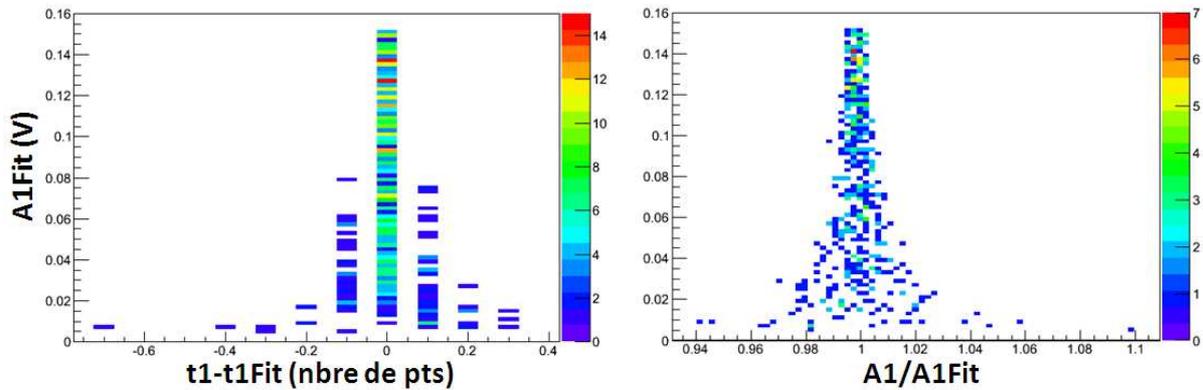


Figure 2.18: Corrélation entre l'amplitude des pics en V et les écarts aux valeurs attendues en temps en nombre de points (gauche) et en amplitude (droite).

Sur la Figure 2.19, est reporté le critère d'ajustement χ^2/DoF en fonction de l'amplitude A1Fit. Il est faible traduisant ainsi une bonne qualité de l'ajustement. Il semble indépendant de l'amplitude.

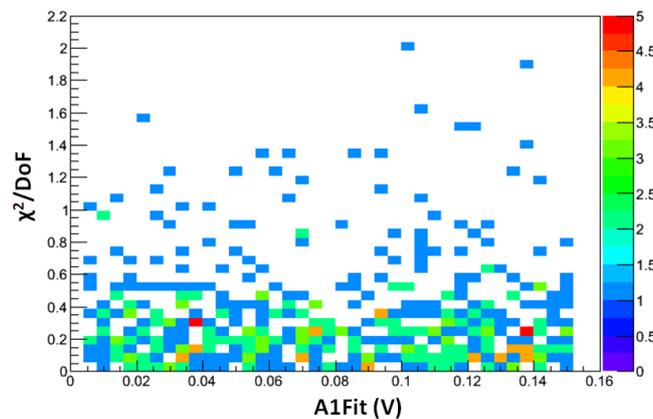


Figure 2.19: Corrélation entre le critère de fit et l'amplitude du fit en V.

5.2. Fichiers de signaux à deux impulsions

Des fichiers de signaux à doubles impulsions sont générés à partir du signal moyen multiplié par les amplitudes tirées aléatoirement dans une distribution uniforme entre 0 et 150mV. Pour chaque dossier de 500 fichiers générés, le temps du 1^{er} pic est tiré au hasard mais le 2^{ème} est calé à un nombre de points fixes derrière le 1^{er}. Du bruit gaussien (variance 3 mV) est additionné pour se rapprocher des conditions expérimentales. L'écart entre les deux

pics varie de 1 à 500 points. Les amplitudes tirées au hasard sont les mêmes pour tous les dossiers (ce qui facilitera les comparaisons).

La Figure 2.20 indique la proportion de cas où l'on détecte 1 ou 2 pics. Jusqu'à 3 points d'écart, le traitement ne permet d'identifier qu'un pic. Deux pics peuvent être identifiés à partir d'un écart au delà de 3 points si les amplitudes sont voisines. Si l'amplitude d'un des deux pics est plus importante que l'autre, il a tendance à l'écraser et donc on n'en verra qu'un (Figure 2.21). La figure 19 représente une corrélation entre l'écart entre les 2 pulses et le rapport d'amplitude, lorsque l'algorithme ne détecte qu'un seul pic. La proportion de fichiers où deux pics sont détectés augmente rapidement entre 3 et 10 points (les amplitudes ont de moins en moins besoin d'être voisines). A partir d'un écart de 10 points, les deux pics sont détectés dans la plupart des cas. Les cas où un seul pic est détecté correspondent au cas où l'un des deux pics est d'amplitude faible. Les petites variations autour de la proportion de fichiers où deux pics sont détectés correspondent à la détection des amplitudes proches du seuil. Sur la Figure 2.20 droite, l'ajout d'une condition d'amplitude minimale sur les deux pics (7 mV) montre que l'efficacité de détection atteint 100% à partir de 11 points d'écart.

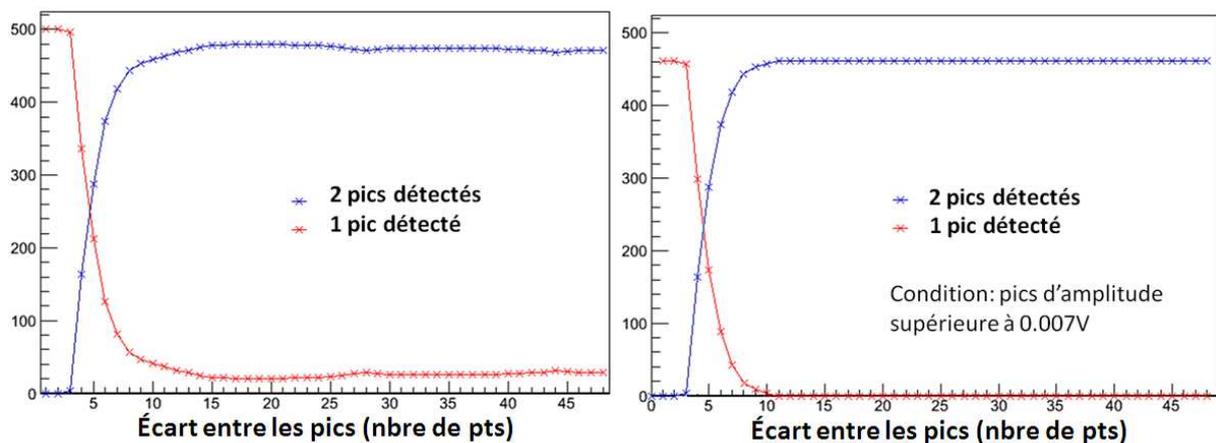


Figure 2.20: Nombre de fichiers où 1 (rouge) et 2 pics (bleu) sont détecté(s) en fonction de l'écart entre les pics en nombre de points (500 fichiers pour chaque écart). Gauche: sans condition. Droite: avec condition sur l'amplitude des pics.

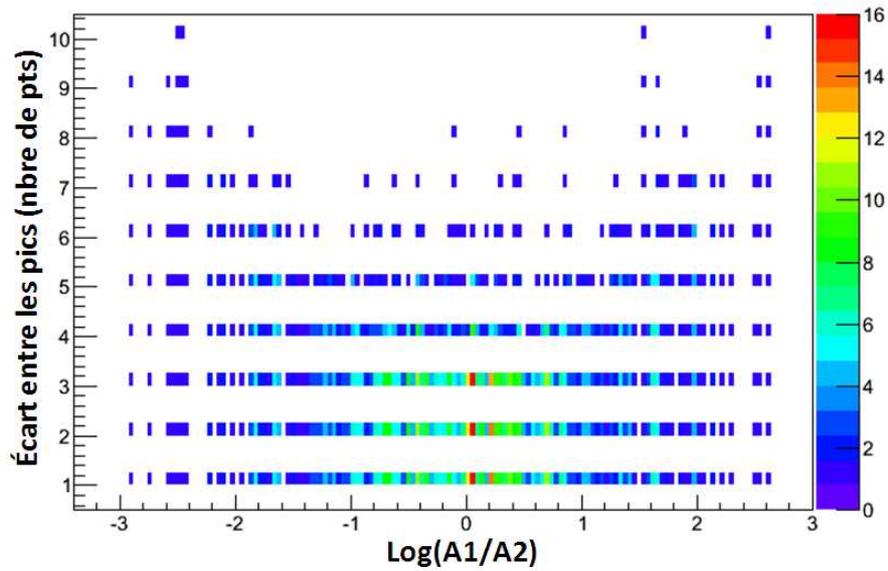


Figure 2.21: Corrélation entre l'écart entre les pics en nombre de points et le ratio d'amplitudes échelle log pour les fichiers où un seul pic est détecté alors que les deux pics ont une amplitude plus grande que 7mV.

Le critère de réussite du fit simple a été choisi pour accepter les fits de pics simples influencés par des pics situés à plus de 22 points du bord de la fenêtre. En Figure 2.22, le critère de fit pour un pic simple est corrélé avec l'écart de temps entre les pics. Nous avons ainsi fixé la limite sur le critère de fit simple à 30.

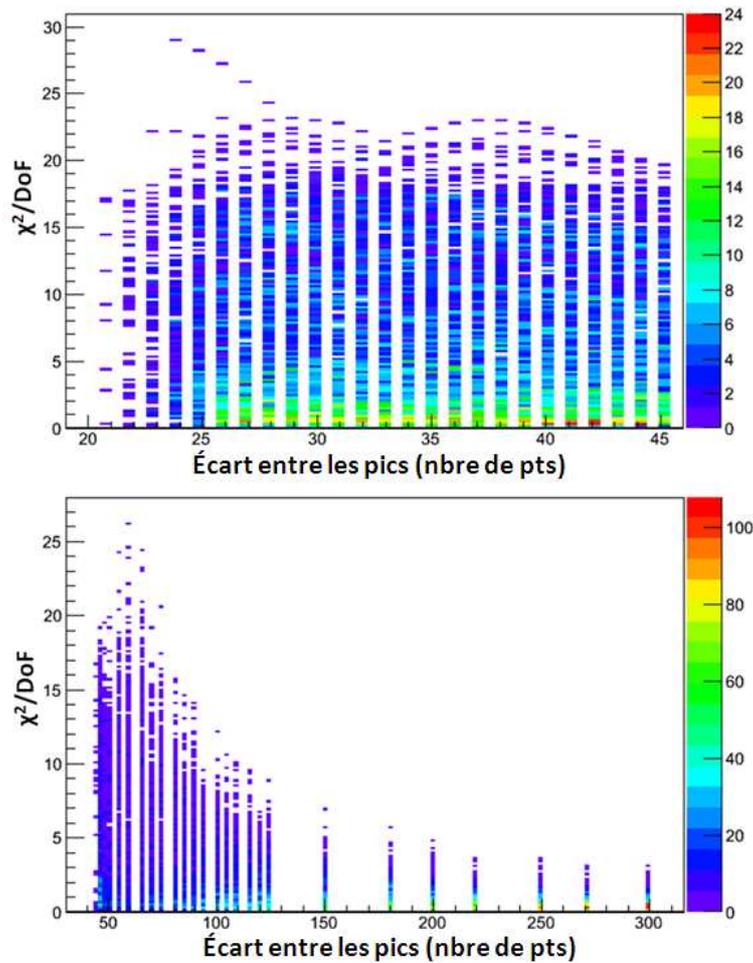


Figure 2.22: Critère de fit obtenu pour des fits simples dans les fichiers contenant deux pics en fonction de l'écart entre ces pics. Haut: fenêtre de fit décentrée. Bas: fenêtre de fit centrée.

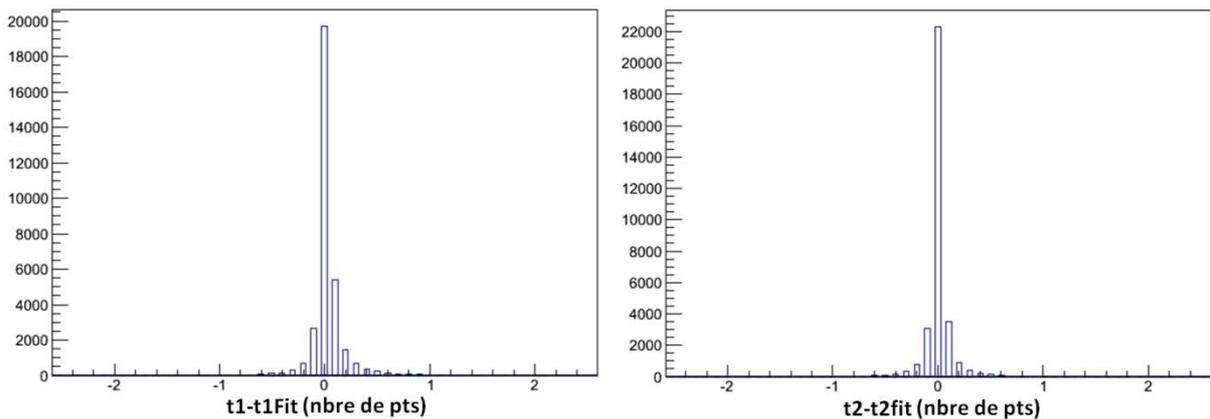


Figure 2.23: Histogrammes des écarts aux valeurs attendues en temps pour le pic 1 (gauche) et le pic 2 (droite) lorsque 2 pics sont détectés pour des écarts entre pics allant de 1 à 500 points.

Les histogrammes des écarts aux valeurs attendues en temps sont présentés en Figure 2.23 et corrélés avec l'écart entre les deux pics (Figure 2.25 et Figure 2.26). Pour le pic 1 (Figure 25), nous observons que jusqu'aux environs de notre frontière de traitement (45pts), la

dispersion est assez symétrique. Par la suite, il apparaît des « oscillations amorties » de la dispersion jusqu'à stabilisation à 450pts. Ce décalage est dû à l'influence du pic suivant acceptée avec le critère de fit. Cela nous permet de conclure que la dissymétrie observée dans l'histogramme Figure 2.23 vient du fait que l'on a généré plus de fichiers dans certaines plages de valeurs pour l'écart entre les pics. Pour le pic 2, on observe une dispersion plus symétrique au-delà de 45 points. Cela est dû au fait que le pic 1 est identifié avant le pic 2 et qu'ainsi il a pu être retranché. Finalement le pic 1 influence moins le fit du pic 2 que le pic 2 n'influence le fit du pic 1.

Le résultat sur la précision des temps est très satisfaisant et nous pourrions prendre comme incertitude de mesure 0.5 points soit dans notre cas 62.5 ps.

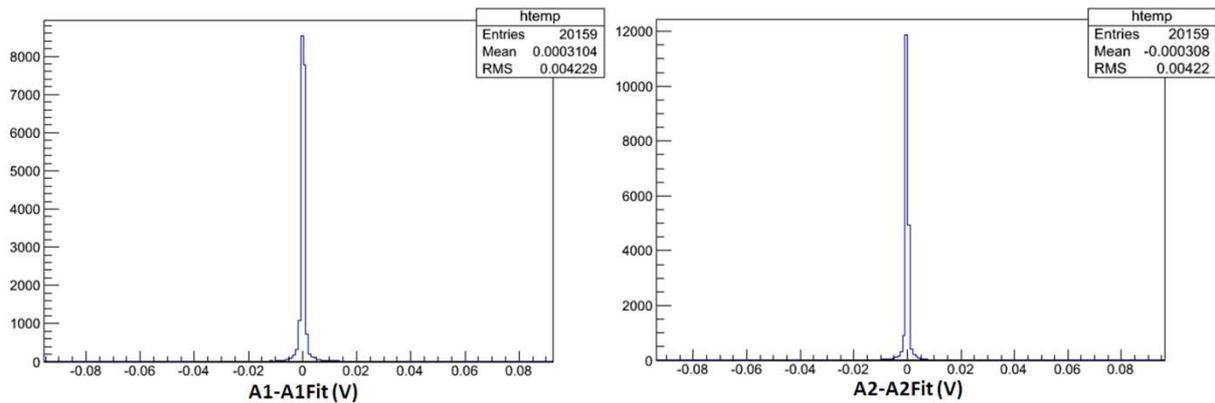


Figure 2.24: Histogrammes des écarts aux valeurs attendues en amplitude pour le pic 1 (gauche) et le pic 2 (droite) lorsque 2 pics sont détectés pour des écarts entre pics allant de 1 à 500 points.

Les écarts aux valeurs attendues en amplitude sont présentés en Figure 2.24. Il est également judicieux de les corrélérer avec l'écart de temps entre les deux pics (Figure 2.27).

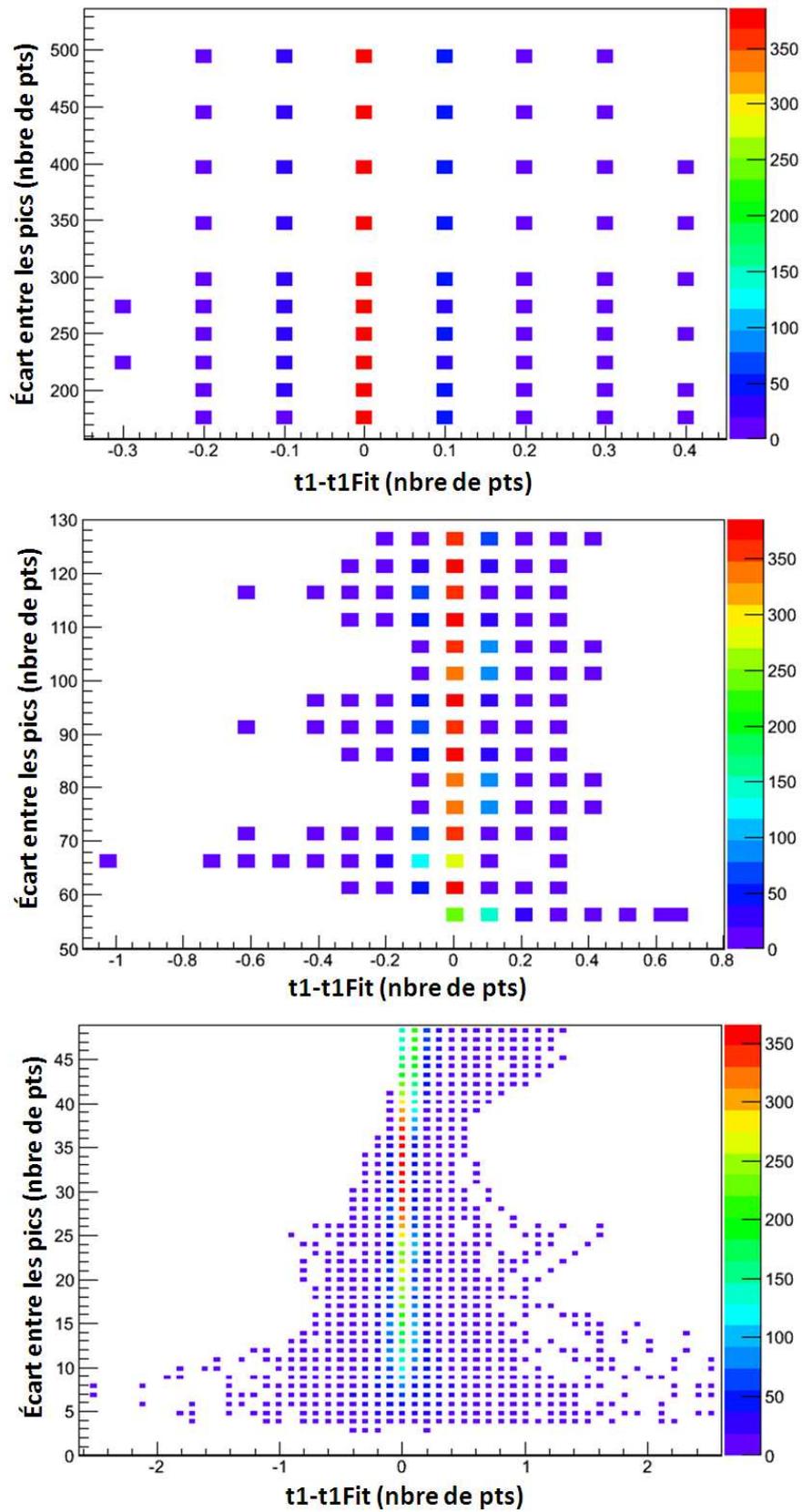


Figure 2.25: Corrélation entre l'écart au temps attendu (en nombre de points) pour le pic 1 et l'écart entre les pics (en nombre de points) pour 3 plages différentes.

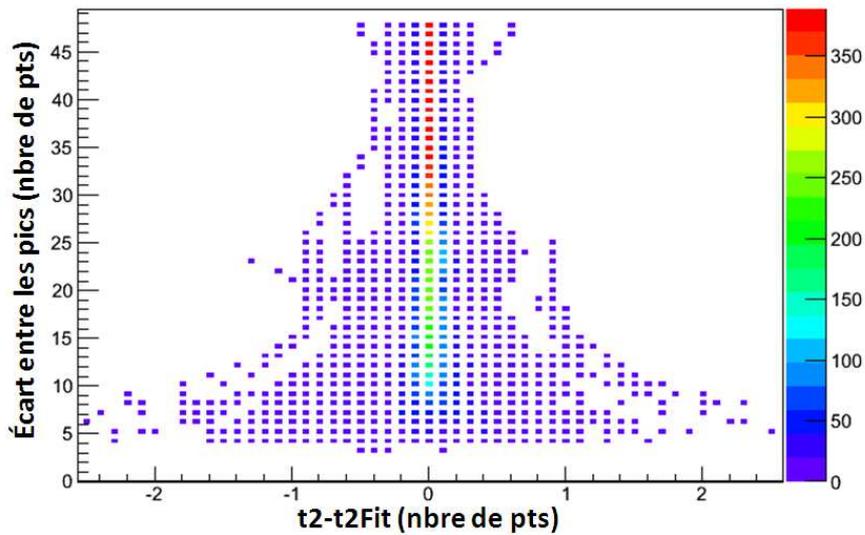
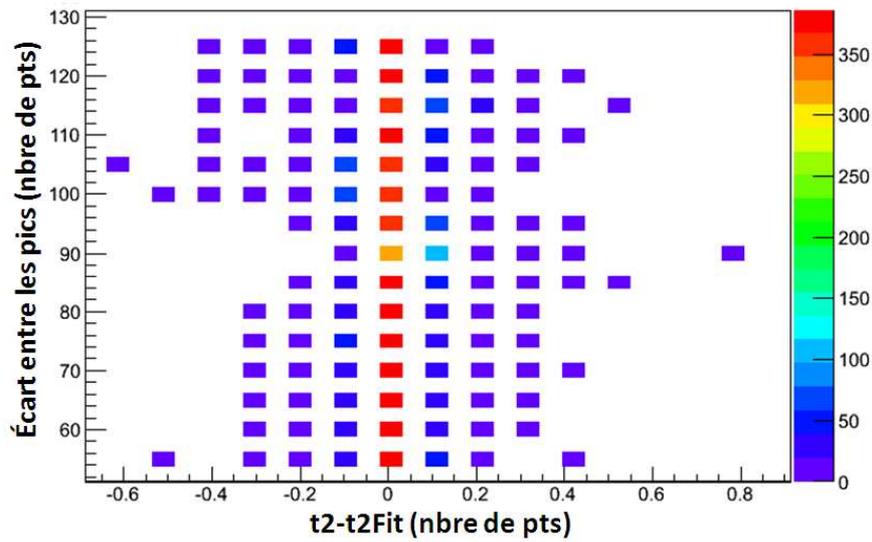
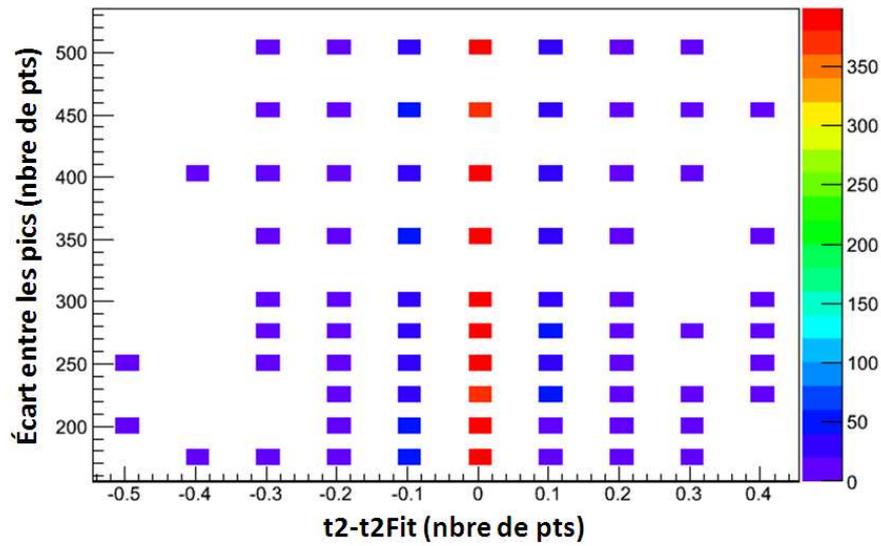


Figure 2.26: Corrélation entre l'écart au temps attendu (en nombre de points) pour le pic 2 et l'écart entre les pics (en nombre de points) pour 3 plages différentes.

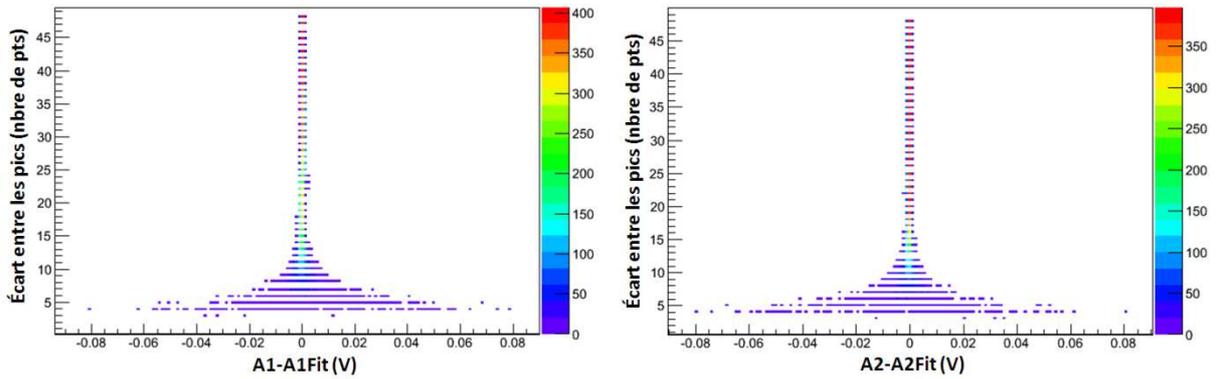


Figure 2.27: Corrélation entre l'écart à l'amplitude attendue (en V) pour le pic 1 (gauche) et 2 (droite) et l'écart entre les pics (en nombre de points).

L'amplitude trouvée diffère de l'amplitude attendue surtout pour les petits écarts de temps entre les pics (inférieur à 10 points) et la différence peut atteindre plus de 60mV. Cependant, dès que les pics sont écartés d'une quinzaine de points, la différence entre l'amplitude trouvée et l'amplitude attendue est minimale (de l'ordre de 2mV). En observant la corrélation entre les différences d'amplitudes du pic 1 et du pic 2 aux écarts de temps inférieurs à 10 points (Figure 2.28), la somme des amplitudes est bien retrouvée (droite $A1-A1fit=A2fit-A2$).

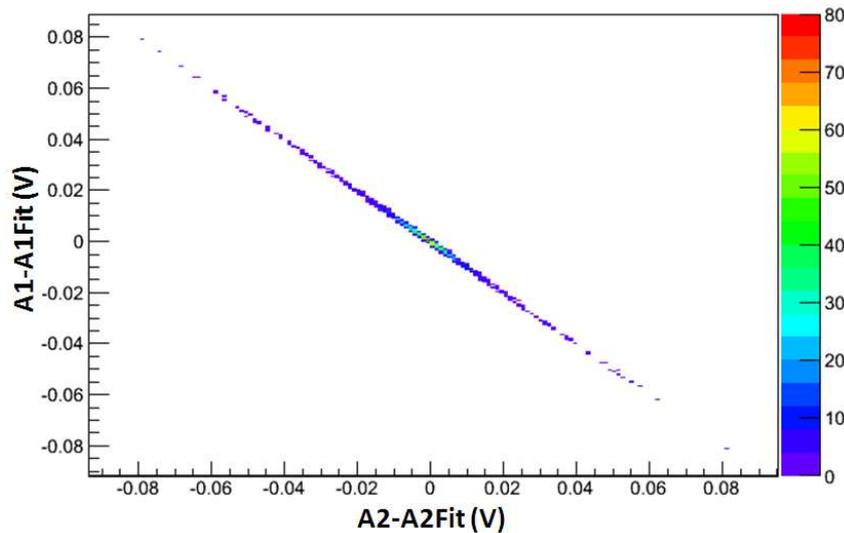


Figure 2.28: Corrélation entre l'écart à l'amplitude attendue (en V) du pic 1 et l'écart à l'amplitude attendue (en V) du pic 2 pour des écarts entre pics inférieurs à 10 points.

La visualisation de combinaisons différentes d'amplitude pour une même somme permet de comprendre les écarts que peut produire le fit (Figure 2.29). En effet, le fit reconnaît la forme du pic qui est la même dans les deux cas illustrés. La différence entre les deux sommes est une translation. Ceci explique les écarts trouvés aux petits espacements sur les temps absolus et les amplitudes.

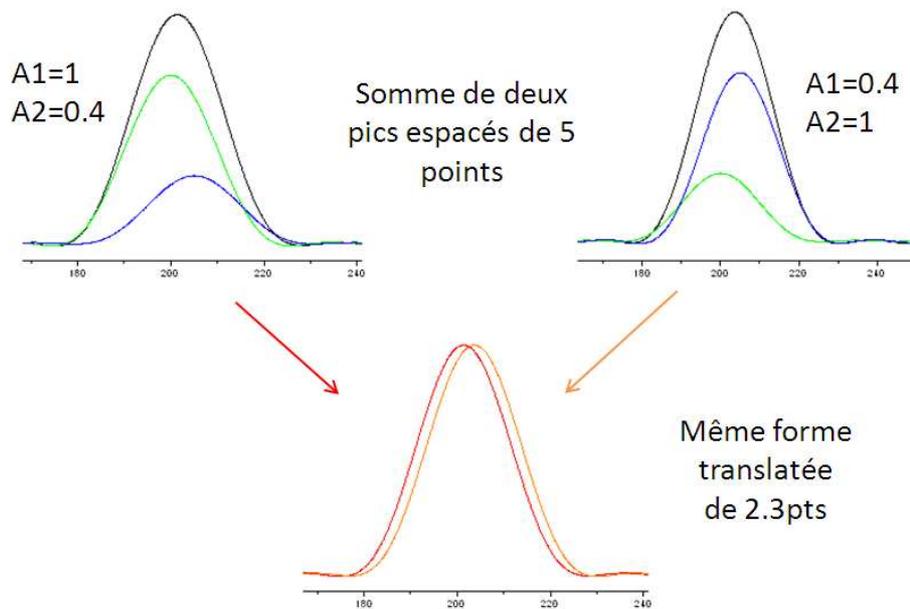


Figure 2.29: Comparaison de deux sommes de deux pics espacés de 5 points dont la somme des amplitudes est identique.

Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux différences de temps entre pics plutôt qu'aux temps absolus. La précision sur cette différence de temps n'est pas forcément la même que sur les temps absolus. Par exemple dans le cas précédent (Figure 2.29), les temps absolus et les amplitudes dans les deux sommes considérés sont différents et pourtant l'espacement entre pics est le même.

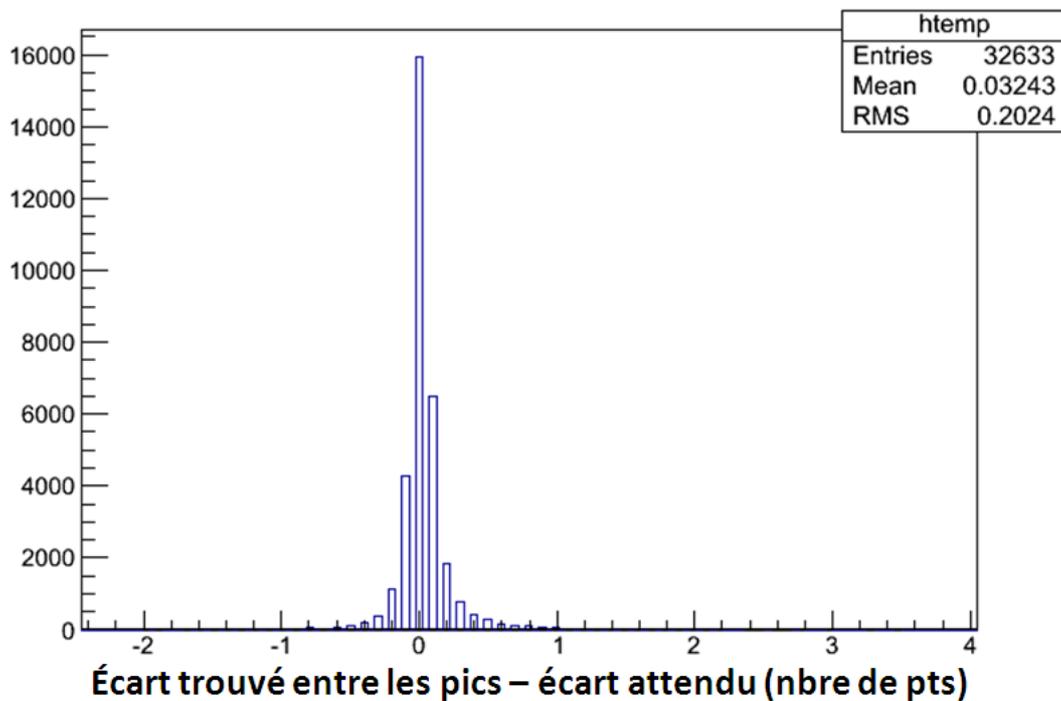


Figure 2.30: Histogramme de l'écart à la différence de temps attendue entre les pics en nombre de points pour des écarts entre pics de 1 à 500 points.

L'écart entre les pics est bien retrouvé dans la plupart des cas (Figure 2.30). L'erreur est de l'ordre du demi-point. On peut définir 3 zones d'espacement suivant le type d'ajustement effectué. La zone 1 est celle des petits espacements les pics sont obtenus à la suite d'un fit double. Dans la zone 2, les pics sont assez espacés et assez serrés pour que le fichier filtré présente deux maxima proches. Le pic 1 est donc ajusté dans une fenêtre décentrée. Dans la zone 3, les pics sont espacés et s'influencent peu, les deux ajustements se font dans une fenêtre centrée. En observant la différence de temps en fonction du rapport des amplitudes dans les différentes zones (Figure 2.31, Figure 2.32, Figure 2.33), on observe que la dispersion autour de la valeur attendue provient principalement de la zone 1 et plus particulièrement des fichiers où les pics ont des amplitudes très différentes (flou sur les bords du cœur). Dans les zones 2 et 3 (Figure 2.34), on retrouve une dissymétrie relié à celle déjà discuté précédemment: le pic 1 est plus « difficile » à ajuster et tout particulièrement quand le pic suivant a une amplitude beaucoup plus grande (valeurs les plus négatives du log du rapport des amplitudes) ce qui induit une plus grande perturbation dans l'identification du pic 1.

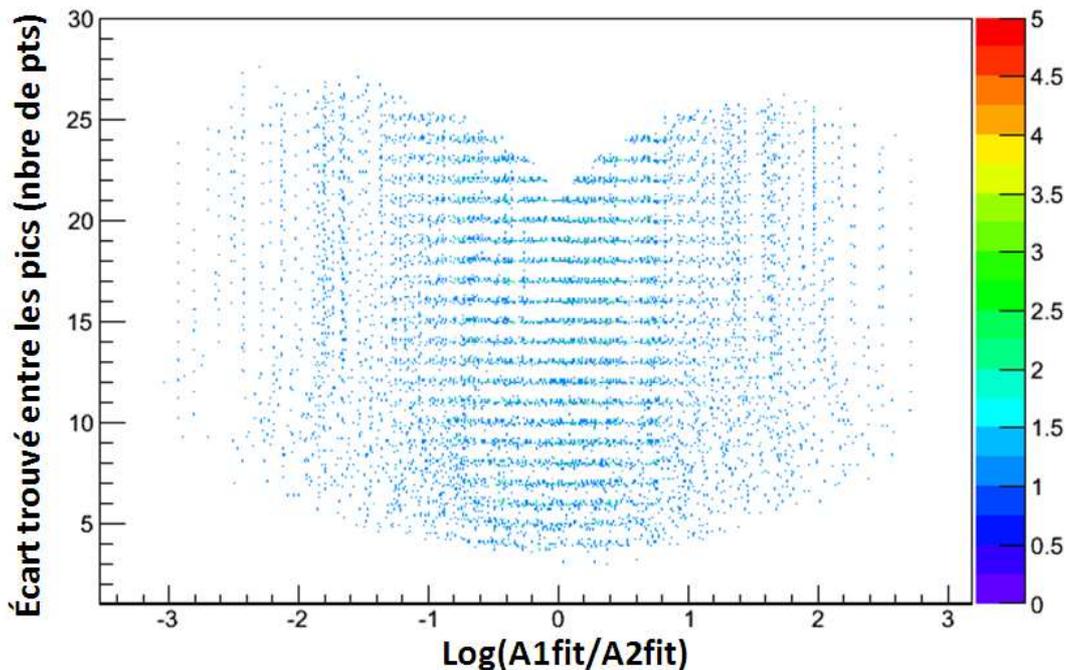


Figure 2.31: Ecart trouvé entre les pics en nombre de points en fonction du rapport des amplitudes trouvées en échelle logarithmique dans la zone 1.

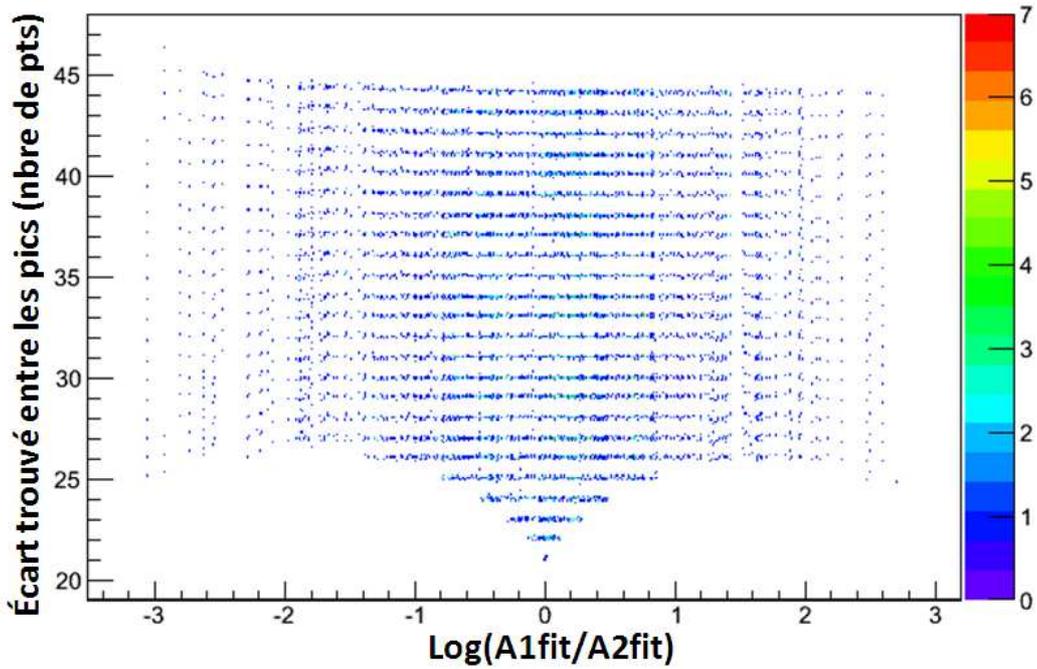


Figure 2.32: Ecart trouvé entre les pics en nombre de points en fonction du rapport des amplitudes trouvées en échelle logarithmique dans la zone 2.

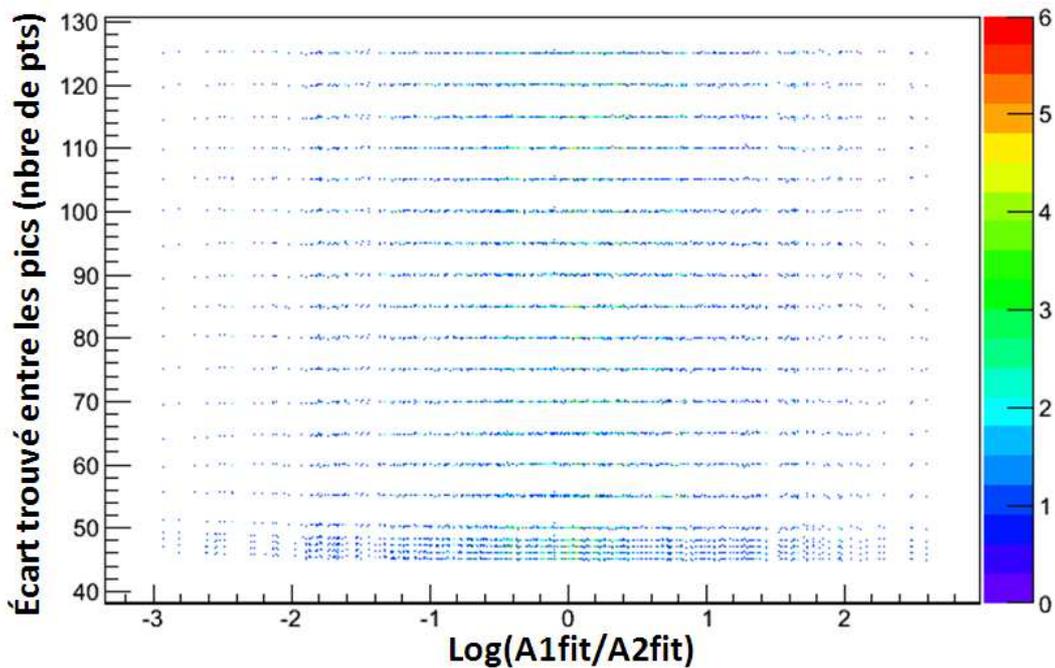


Figure 2.33: Ecart trouvé entre les pics en nombre de points en fonction du rapport des amplitudes trouvées en échelle logarithmique dans la zone 3.

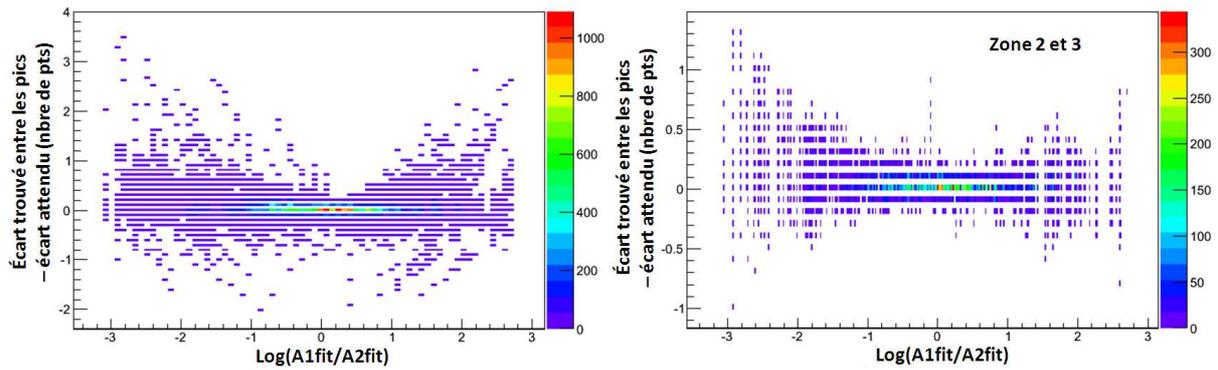


Figure 2.34: Corrélation entre l'écart à la différence de temps attendue entre les pics en nombre de points et le rapport des amplitudes trouvées en échelle logarithmique. A gauche : les 3 zones. A droite : zone 2 et 3.

Finalement, notre méthode de traitement de signal est très satisfaisante et va nous permettre de mesurer de différence de temps avec une grande précision. A titre d'illustration, la Figure 2.35 présente le spectre des écarts trouvés dans notre simulation dans les zones 1 et 2. Il apparaît très clairement la résolution à moins de 0.5 point sur la séparation entre 2 pulses.

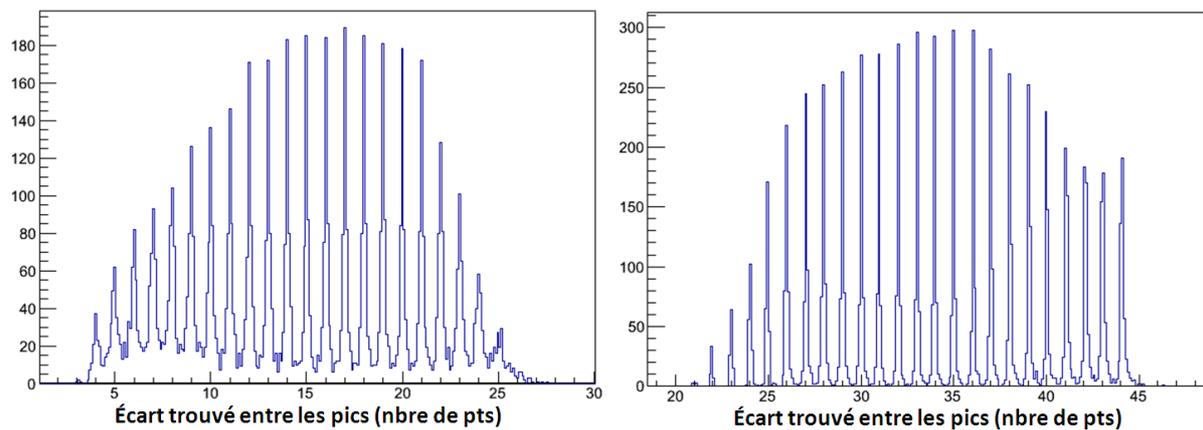


Figure 2.35: Spectre des écarts en temps trouvés entre les pics dans la zone 1 (gauche) et la zone 2 (droite).

Il est à noter que l'efficacité de détection diminue pour les pics espacés de moins de 10 points (1.25ns) et que l'on peut gagner au besoin en précision en se restreignant aux signaux d'amplitudes voisines (dans un facteur 3).

Conclusion

La stratégie de traitement du signal décrite dans ce chapitre s'appuie sur l'observation des impulsions associées à la détection d'une particule dans les conditions de l'expérience. Pour une particule de masse et de vitesse donnée, l'amplitude varie mais nous avons montré que les impulsions sont homothétiques. Nous avons pu déterminer avec précision la forme de l'impulsion associée à la détection d'une particule et utiliser cette information pour identifier les impulsions observées. Le signal est déconvolué puis filtré dans l'espace de Fourier. Cette étape permet de repérer la présence d'impulsions en améliorant le signal sur bruit.

Une deuxième étape consiste à ajuster sur les impulsions détectées une fonction modèle. La méthode permet de distinguer l'arrivée de deux particules d'au moins un 8 points d'échantillonnage (1ns) et d'améliorer la précision temporelle sur l'instant d'arrivée des particules détectées (un dixième de points, dizaine de ps typiquement). La méthode permet également la détermination de l'amplitude des impulsions. Ces résultats ont été validés à partir d'un lot d'évènements fictifs construits à partir des signaux observés (impulsions et bruit).

Finalement dans notre analyse, nous avons fait le choix de présenter nos résultats en termes de « nombre de points » et non en « temps ». En effet c'est bien le nombre de points qui est pertinent pour définir la vraie limite d'une méthode. Ainsi les résultats peuvent s'appliquer à d'autres échelles de temps : impulsion plus brèves associés à un échantillonnage plus rapide par exemple. Cependant, il faut comparer le spectre du signal de référence avec le spectre du bruit. Dans nos expériences, la forme de l'impulsion caractéristique de la détection d'une particule est étendue sur quelques centaines de points ce qui a permis d'obtenir une impulsion de référence déconvoluée et filtrée bien définie sur une largeur d'une quarantaine de points. Cette largeur dépend de la fréquence de coupure imposée pour limiter l'influence du bruit.

Ce traitement est mis en œuvre et appliqué sur des lots de données contenant jusqu'à 100000 évènements avec des temps de calcul de l'ordre de 30 minutes. Les caractéristiques extraites sont transférées dans l'environnement ROOT et l'analyse des résultats est présentée dans les deux prochains chapitres.

Bibliographie du chapitre 2

- ¹ G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, and B. Deconihout, *Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance*, Rev.Sci.Instrum. 76, 013304 (2005)
- ² A. Shymanska, *Computational modeling of stochastic processes in electron amplifiers*, J.Comput.Electron 9 93 (2010)
- ³ Conversation privée avec Stéphane Roux.
- ⁴ S. Roux, J.F. Muzy, A. Arneodo, *Detecting vorticity filaments using wavelet analysis: About the statistical contribution of vorticity filaments to intermittency in swirling turbulent flows*, Eur. Phys. J. B 8, 301-322 (1999)
- ⁵ S. Roux, T. Cenier, S. Garcia, P. Litaudon, N. Buonviso, *A wavelet-based method for local phase extraction from a multi-frequency oscillatory signal*, Journal of Neuroscience Methods 160 135-143 (2007)
- ⁶ G. Bruny, *Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès du dispositif DIAM*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2010)
- ⁷ A. Papoulis, *Signal Analysis*, McGraw-Hill, Int. Ed (1984)

Chapitre 3 : Sélection d'un processus de dissociation spécifique à l'aide de la méthode COINTOF pour la dissociation induite par collision de petits agrégats d'eau protonés.

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons montrer comment nous arrivons à sélectionner une voie de dissociation particulière à partir d'un ion parent donné suivant les caractéristiques associées à cette voie. Nous avons déjà vu au chapitre 1 que le mode d'acquisition appelé mode fenêtre permettait d'enregistrer des événements présentant une certaine structure. Nous allons chercher à identifier tous les types d'évènements présentant cette structure afin de trier et de sélectionner ceux correspondant à la voie de dissociation recherchée.

1. Présentation de la méthode sur l'exemple de la dissociation du trimère protoné à 8keV

Dans l'expérience suivante, l'ion parent incident choisi est le trimère protoné à une énergie de 8 keV. Il interagit dans la zone de collision avec un atome d'argon qui peut induire sa dissociation. Les conditions de collisions (densité du jet gazeux et intensité du faisceau incident) sont choisies de manière à être en condition de collision unique (<10% de dissociations).

1.1. Vue d'ensemble, multiplicité, temps et différences

Nous discutons ici des résultats obtenus sur la dissociation du trimère protoné accéléré à 8 kV. Les événements ont été enregistrés par via l'ADC en mode normal (chap. 1 §5) : Fichier TABU_20110330083936.root. Le signal enregistré sur le numériseur peut provenir d'une particule incidente issue ou non d'une dissociation. L'acquisition a été réalisée avec 9000 points correspondant à 1125 ns. L'origine des temps est fixée à 5ns avant l'instant de déclenchement (passage du seuil cf chap.1). La tension d'extraction a été prise nulle. Dans la suite on appellera multiplicité de l'évènement le nombre de pics détectés dans l'évènement. La Figure 3.1 présente l'histogramme de ce nombre de pics détectés.

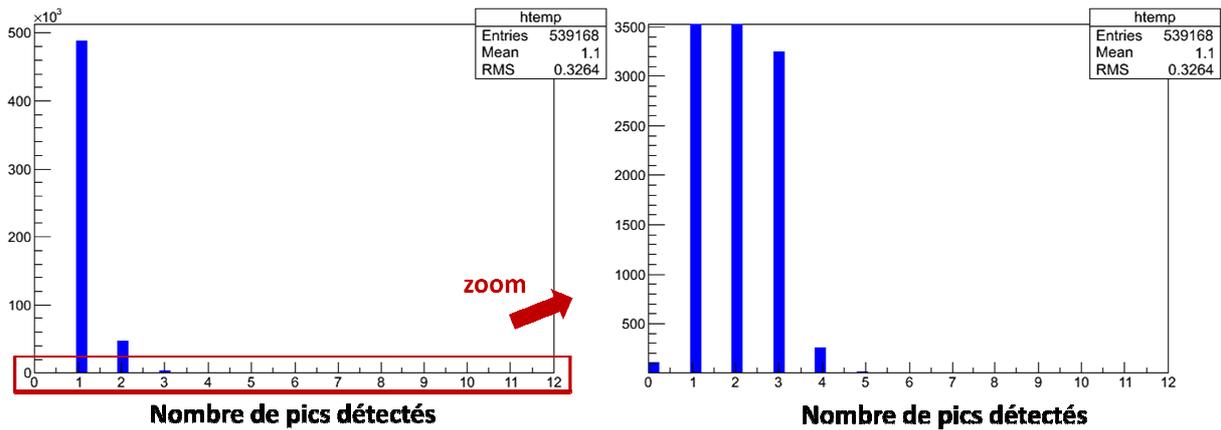


Figure 3.1: Histogramme du nombre de pics détectés et zoom.

Les évènements où un seul pic est détecté correspondent à des agrégats incidents non dissociés. On peut ainsi évaluer le taux d'ions dissociés qui est dans le cas reporté dans la Figure 1.1 d'environ 9%. Expérimentalement, nous contrôlons l'intensité du faisceau incident au cours de l'expérience pour conserver ce taux afin de minimiser le pourcentage de double collision. Ce mode normal va nous permettre d'explorer le système de déclenchement du numériseur.

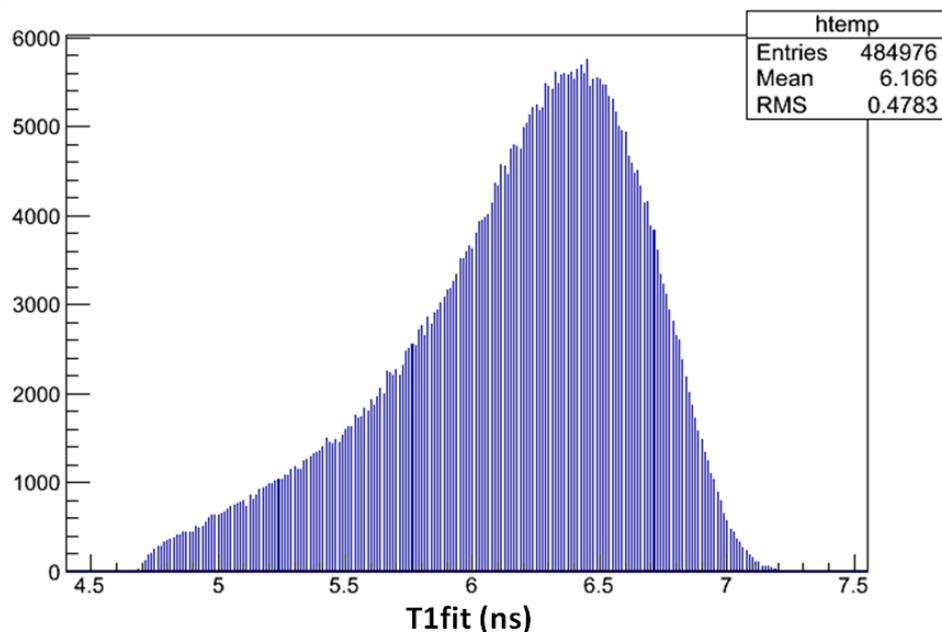


Figure 3.2: Distribution du temps du pic 1 en sélectionnant les pics simples.

Pour l'étude du déclenchement, nous nous limitons au cas où un seul pic est détecté, c'est-à-dire correspondant à la détection des agrégats non dissociés. Ainsi nous sommes quasiment certains que l'unique pic est celui qui a déclenché l'enregistrement. La distribution des temps trouvés pour ce pic est présentée Figure 3.2, elle va de 4.7 ns à 7.2 ns. Le passage du seuil a lieu à 5 ns d'après les réglages du numériseur. L'écart entre 5 ns et le temps trouvé pour le pic 1 est donc la différence de temps entre le moment où l'on passe le seuil et celui où on atteint le maximum (Figure 3.3). Elle varie selon l'amplitude. La distribution d'amplitude est donnée Figure 3.4. Le réglage du seuil d'acquisition pour cette expérience était à 17 mV. Ce seuil est confirmé dans l'observation de la distribution. Les pics d'amplitude inférieure (entre 16 et 17 mV) ont pu déclencher sur un signal de bruit. La corrélation entre le temps au

maximum et l'amplitude (Figure 3.5) est due au fait que plus l'amplitude est grande plus l'intervalle entre le point au dessus du seuil et le maximum est grand. Pour des amplitudes aux alentours du seuil, le bruit peut permettre de passer le seuil de part et d'autre du maximum.

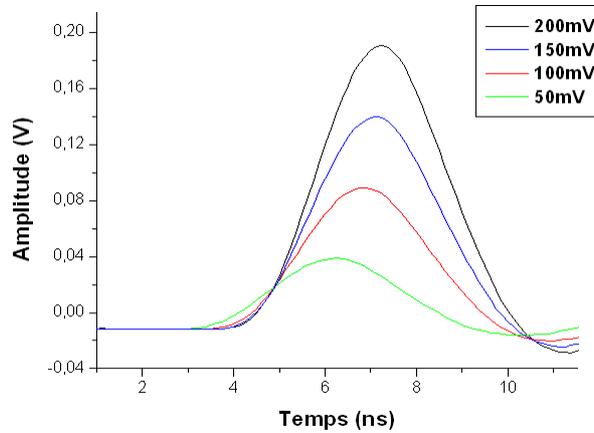


Figure 3.3 : Position du pic déclencheur pour différentes amplitudes pour un passage du seuil à 5ns.

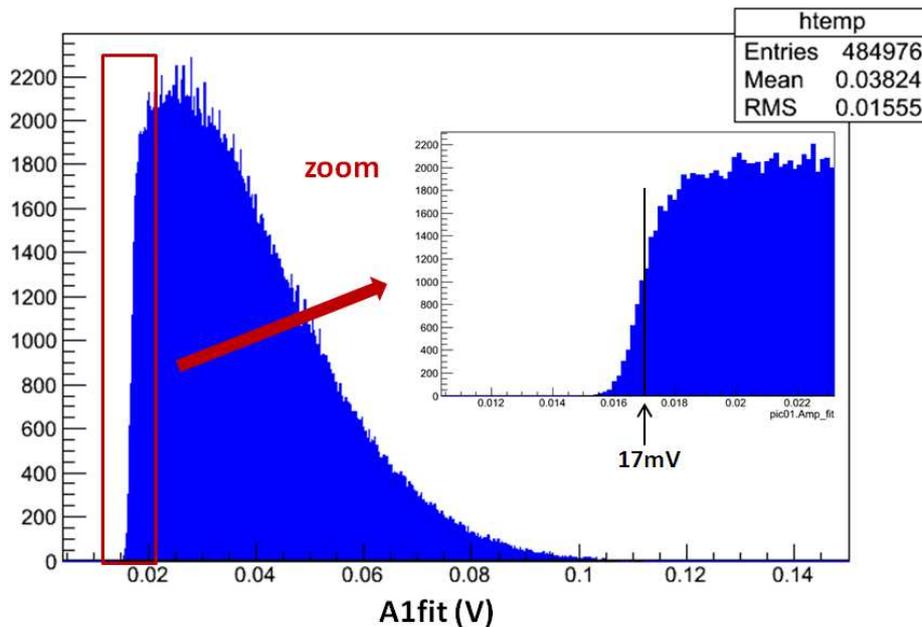


Figure 3.4: Distribution d'amplitude du pic 1 en sélectionnant les pics simples.

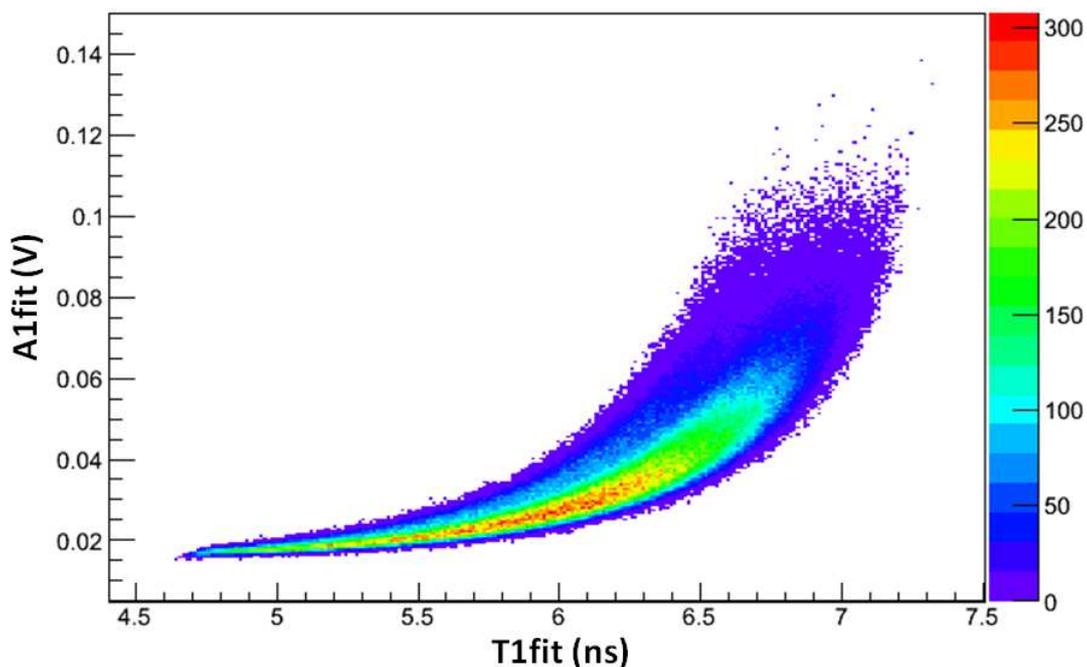


Figure 3.5: Corrélation entre temps et amplitude du pic 1.

Dans le cas où l'agrégat se dissocie, plusieurs pics sont détectés et nous pouvons tracer l'histogramme de la différence de temps entre les 2 premiers fragments (Figure 3.6). Dans cet histogramme, trois pics se dégagent aux environs de 160 ns, 270 ns et 935 ns. Cela nous renseigne sur la nature du fragment chargé qui dans le cas présent sont les ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ et H^+ , respectivement (cf chapitre 1).

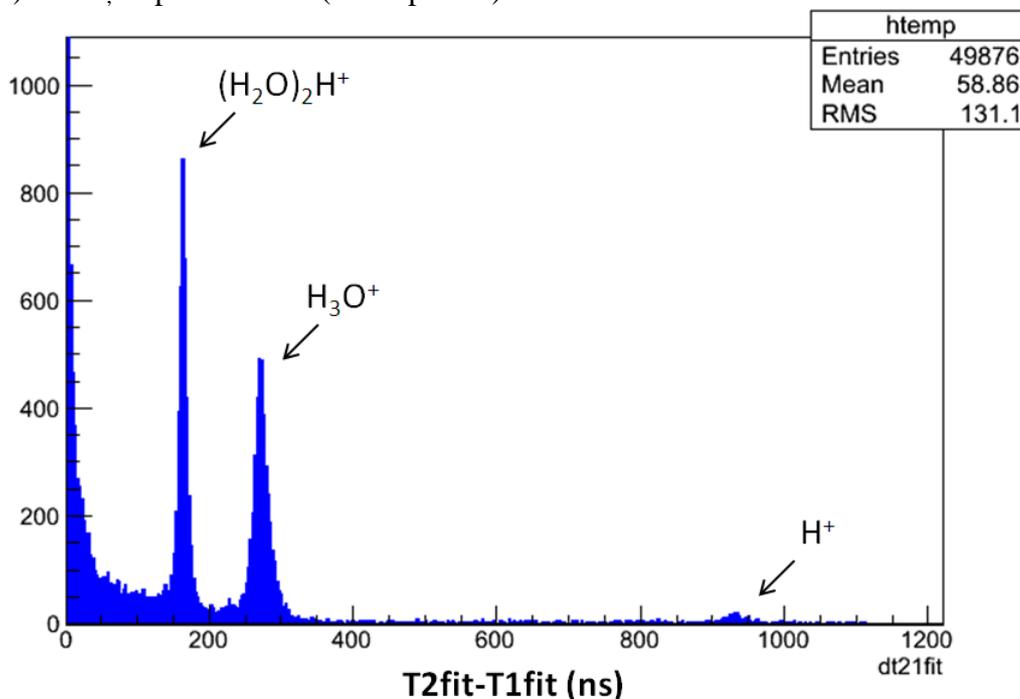


Figure 3.6: Spectre des différences de temps obtenus dans le cas où l'agrégat s'est dissocié.

En effet, un calcul électrostatique avec le logiciel SIMION[®] permet d'associer chaque ion fragment à une différence de temps: $H^+(H_2O)_2$ à 162 ns, $H^+(H_2O)$ à 269 ns et H^+ à 951ns. Les temps issus de la simulation sont légèrement décalés par rapport à ceux trouvés expérimentalement. Cela est dû au fait que la description de la géométrie dans le logiciel de simulation n'est pas exactement celle du dispositif réel (dessin des électrodes avec un maillage de 1 mm). Nous observons une structure à des temps bien plus courts inférieurs à 50 ns. Cette structure présente un maximum autour de 0 ns et possède une décroissance de type exponentielle. Nous l'interprétons par le fait que dans ce cas les deux fragments sont neutres, ce point sera discuté dans le chapitre suivant.

La Figure 3.6 représente le spectre de masse typique obtenu par la technique COINTOF. Contrairement aux spectres de masse usuels, l'axe des x, la différence de temps, est relié à un rapport (m/z) décroissant. Nous noterons que ce spectre a été déjà observé¹ sur des expériences de CID de trimères d'eau protonés accélérés à 100 V. Toutefois, l'ion H^+ n'avait pas été observé dans ces expériences.

1.2. *Sélection de la fenêtre correspondant à la production du chargé H_3O^+ , perte de 2 molécules d'eau*

Du spectre de masse présenté en Figure 3.6, nous allons nous intéresser à la voie de dissociation conduisant à la production de l'ion $H^+(H_2O)$ et deux molécules d'eau neutres. Pour cela, nous pouvons n'enregistrer que les événements pour lesquels la différence de temps entre le premier fragment et le deuxième fragment est de 270ns (avec une fenêtre plus ou moins large). Cela est réalisé en utilisant le fonctionnement en mode « trigger externe » du numériseur décrit dans le premier chapitre (cf. Chap.1 §5). Ainsi, nous allons générer un signal porte d'une largeur de 200 ns décalé de 200 ns par rapport à l'impulsion correspondant au premier fragment. De part cette construction, l'instant d'arrivée sera la référence pour l'étiquetage temporelle. L'ensemble des données analysées est mis sous tableau ROOT[®] sous le nom: TABP_20100611153841.root. De plus dans cette expérience, aucun champ électrique d'extraction n'est appliqué dans la zone ad-hoc de l'analyseur à temps de vol.

La Figure 3.7 présente l'histogramme de multiplicité obtenu. Nous observons qu'il existe un certain nombre d'évènements à 0 pics (12%). En effet, il est probable que l'acquisition ait été déclenchée par un événement de bruit électronique, mais la méthode d'analyse décrite dans le chapitre 2 permet de les mettre en évidence. Nous n'observons que peu d'évènements à 1 pic, correspondant à la détection d'une particule et un signal de bruit au-dessus du seuil de déclenchement. Les événements de bruit sont ensuite triés lors de l'analyse. En revanche, nous observons une majorité d'évènements à 2 pics (52%) et aussi à 3 pics (32%). Enfin, quelques contributions d'évènements à 4 (3%) et 5 (1%) pics).

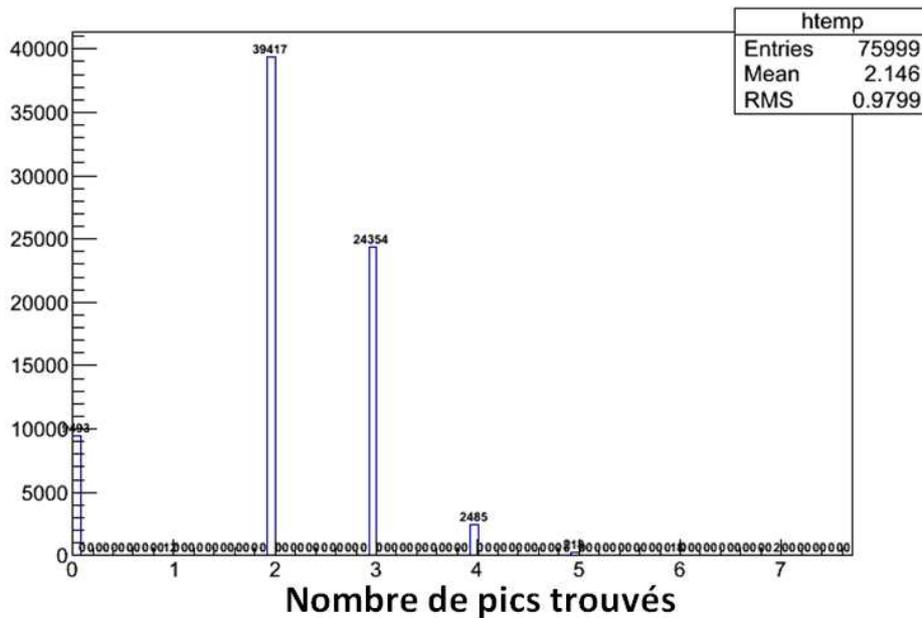


Figure 3.7: Histogramme de la multiplicité de l'évènement.

Nous allons explorer les différents cas afin de déterminer si l'on peut effectivement sélectionner seuls les événements d'un canal de dissociation donné.

1.2.1. Observation des temps des différents pics

Dans cette expérience, l'origine des temps est fixé à 600 ns avant le déclenchement de l'enregistrement (fichier config.txt). Comme la fenêtre s'ouvre 200 ns après la première particule détectée et ce pendant 200 ns, le pic 1 est attendu entre 200 ns ($=600-200-200$) et 400 ns ($=600-200$).

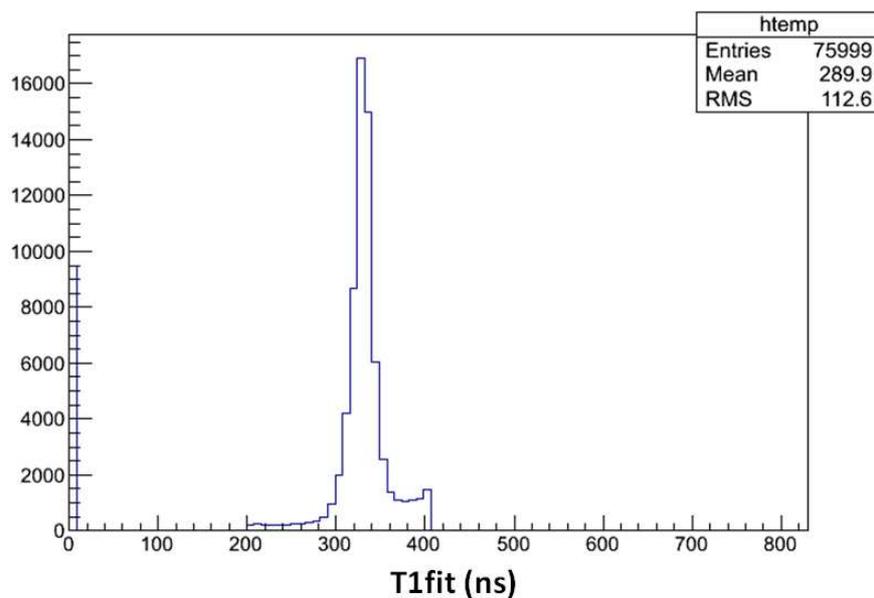


Figure 3.8: Distribution du temps du pic 1.

Le temps du pic 1 (T1fit) est bien majoritairement entre 200 et 400ns (Figure 3.8). Un maximum est observé à un temps aux alentours de 330ns correspondant à une différence de

temps avec la référence de l'étiquetage à 600 ns de 270 ns. Cela correspond à la dissociation que nous voulons étudier. Nous avons pris le parti de regarder le temps obtenu par fit et non le temps brut qui est moins précis (cf. Chap. 2 §CC). Les cas où T1fit est à zéro correspondent à la situation où aucun pic n'est détecté (cf. Figure 3.7, nombre de pic = 0). De part et d'autre du pic, le niveau du nombre d'évènements n'est pas le même.

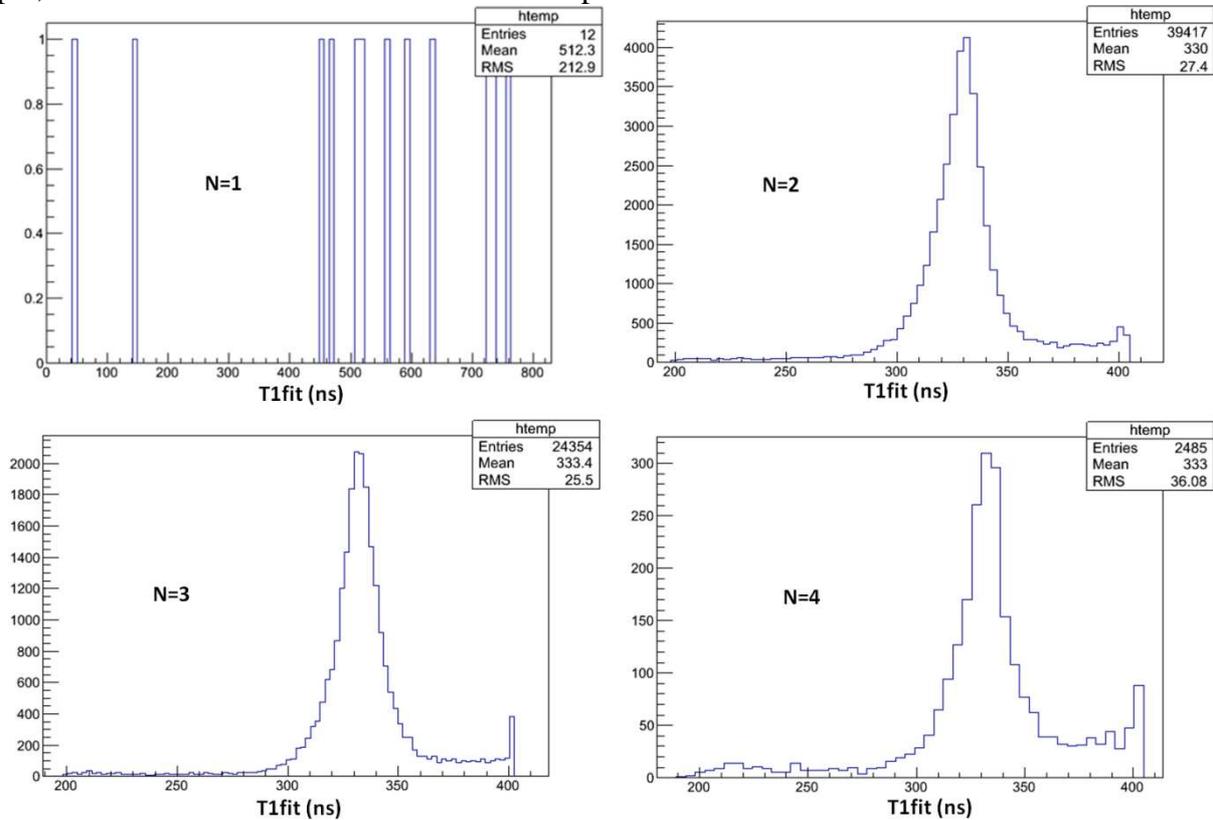


Figure 3.9: Distribution du temps du pic 1 dans les cas où 1, 2, 3 ou 4 pics sont détectés.

Nous pouvons tracer le temps du pic 1 en fonction du nombre de pics détectés (Figure 3.9). Mis à part le cas à 1 pic pour lequel la distribution du T1fit entre 400 ns et 800 ns (quoique sur une petite statistique : 12 évènements sur plus de 39000) ne correspond à aucun temps caractéristique, nous retrouvons globalement la même structure avec un pic aux alentours de 330ns et plus d'évènements à droite qu'à gauche du pic. Donc la différence de temps avec la particule qui déclenche l'enregistrement (un des pics suivants) correspond bien à la dissociation que l'on veut sélectionner pour la majorité des évènements.

Le pic 2 est la plupart du temps l'instant de référence pour l'étiquetage (c'est lui qui a déclenché l'enregistrement). Il apparaît donc principalement à une valeur fixe, vers 600ns (Figure 3.10).

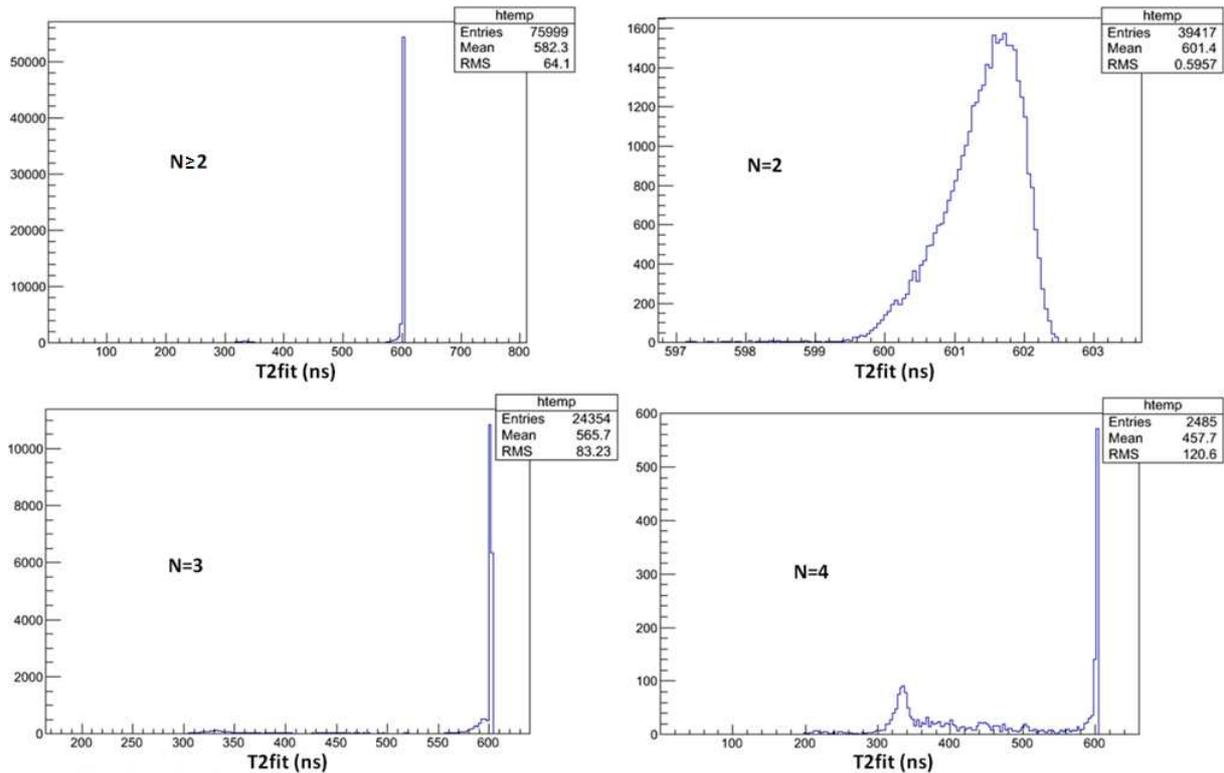


Figure 3.10: Distribution du temps du pic 2 dans les cas où au moins deux pics sont détectés et dans les cas où 2, 3 et 4 pics sont détectés.

Quand il y a 2 pics, le premier active la fenêtre et le deuxième déclenche l'enregistrement. On voit le temps du pic 2 entre 599.5 et 602.5ns (Figure 3.10 haut-droite, de même largeur que dans le mode normal discuté dans le paragraphe précédent)

Lorsque qu'il y a 3 pics, l'enregistrement déclenche la plupart du temps sur la deuxième impulsion (70%). Si ce n'est pas le cas, il est possible que cette impulsion ne soit pas dans la fenêtre ou qu'elle soit d'amplitude inférieure au seuil de déclenchement. Dans ces cas particuliers, le déclenchement de l'enregistrement se fera sur le troisième pulse. C'est la raison pour laquelle nous observons une des événements (de statistique moindre) à gauche sur le graphe de la Figure 3.10 bas-gauche (et Figure 3.11).

De la même manière pour les événements à 4 pics (peu probable), le déclenchement de l'enregistrement peut avoir lieu sur le pic 2, 3 ou 4.

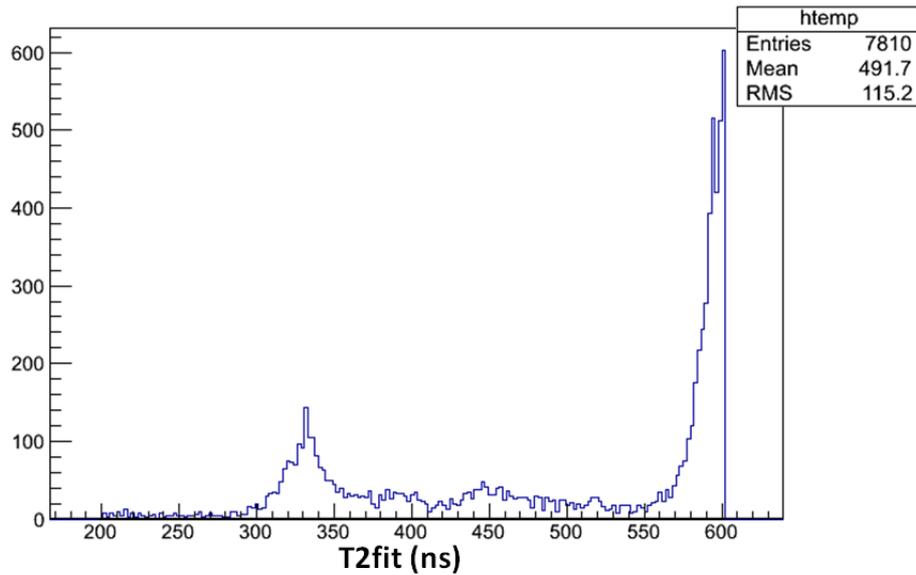


Figure 3.11: Distribution du temps du pic 2 lorsque 3 pics sont détectés et que l'on déclenche sur le pic 3.

Lorsque nous étudions maintenant la distribution de l'instant du pic 3, T3fit (Figure 3.12), nous observons un maximum à 600 ns, caractéristique d'un déclenchement sur le pic 3. La distribution présente aussi une décroissance vers les temps supérieurs à 600 ns, correspondant aux instants d'arrivée du 3^{ème} pulse, avec un déclenchement de l'enregistrement sur le 2^{ème} (Figure 3.13).

La discussion sur la distribution du 4^{ème} pulse (Figure 3.14) est similaire à la précédente, en ayant en mémoire que l'enregistrement peut être déclenché par les pics 2 ou 3.

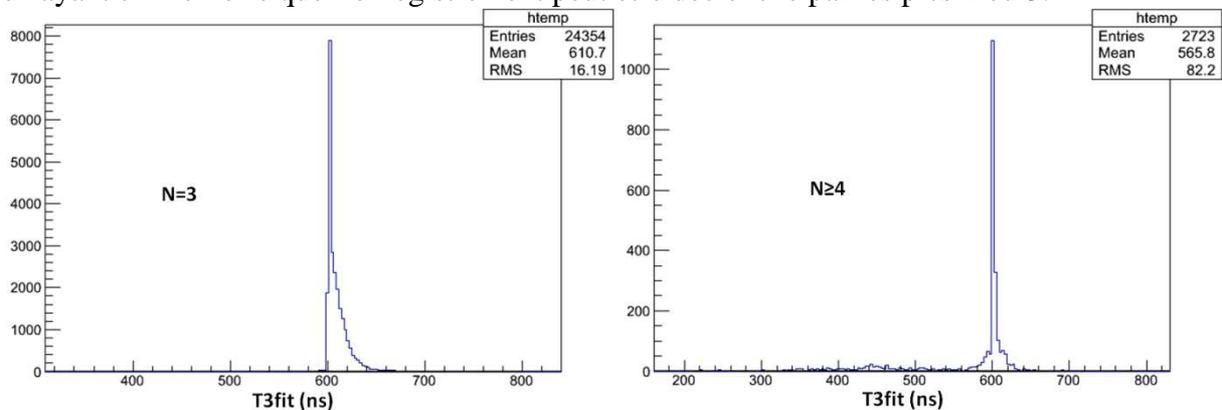


Figure 3.12: Distribution du temps du pic 3 dans les cas où 3 ou 4 pics sont détectés.

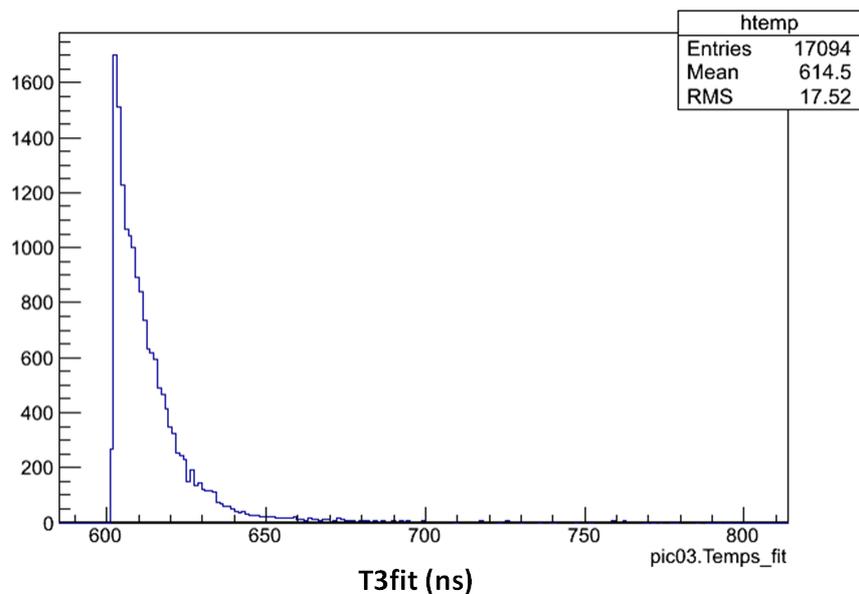


Figure 3.13: Distribution du temps du pic 3 lorsque 3 pics sont détectés et que l'on déclenche sur le pic 2.

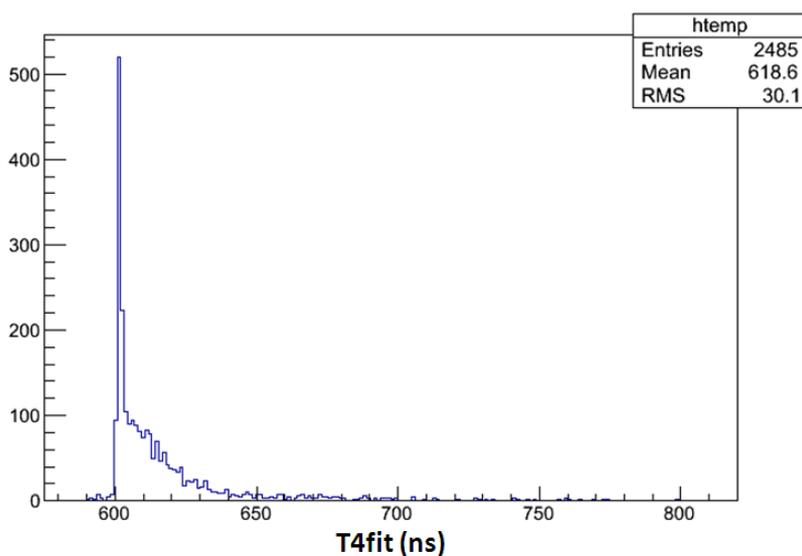


Figure 3.14: Distribution du temps du pic 4 lorsque 4 pics sont détectés.

Puisque nous nous intéressons à la voie de dissociation produisant l'ion $H^+(H_2O)$ et deux molécules neutres, nous allons restreindre la discussion aux événements à 3 fragments, i.e., $N = 3$. La comparaison de la Figure 3.11 et Figure 3.13, montre qu'il y a beaucoup plus d'évènements issus du déclenchement par le deuxième pic (~ 17000) que par le troisième (~ 8000).

Nous allons explorer dans la suite les différents cas des événements à 3 pics et tâcher de comprendre tous les événements observés afin de ne sélectionner que ceux qui correspondent à notre objet d'étude.

1.2.2. Détection de 3 pics dans la fenêtre sélectionnant le canal de production de H_3O^+ .

Nous souhaitons observer la production du fragment chargé H_3O^+ associé à deux fragments neutres (Figure 3.15). Dans ce cas, on attend une différence de temps caractéristique, α , entre le 1^{er} et le 2^{ème} pic et entre le 1^{er} et le 3^{ème} pic de l'ordre de 270 ns et une différence de temps faible entre le 2^{ème} et le 3^{ème} pic. Par ailleurs, par construction de l'acquisition, nous n'enregistrons que les événements (quels qu'ils soient) pour lesquels il existe une impulsion dans la fenêtre (cf. Figure 14 et Chap. 1 §5).

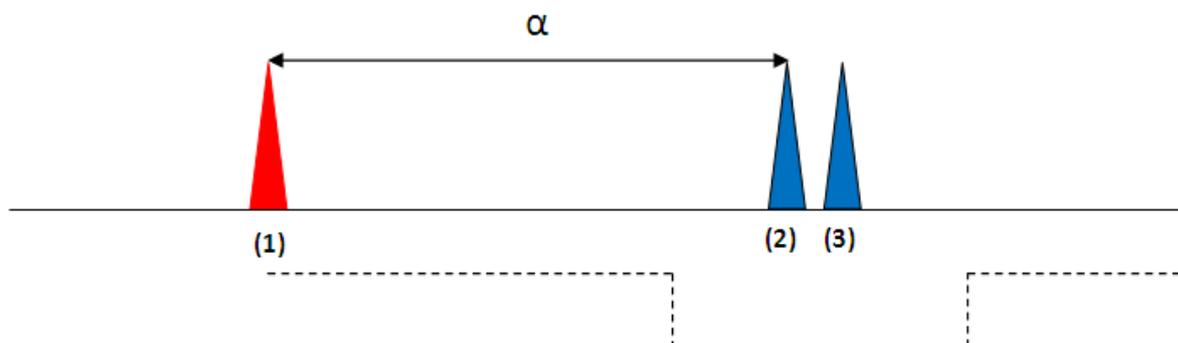


Figure 3.15: L'événement recherché: le fragment chargé H_3O^+ (en rouge) associé à deux fragments neutres (en bleu)

La condition impliquant la différence de temps dans la fenêtre (mode de déclenchement de l'ADC) et un nombre de pics détectés égal à trois n'est pas suffisante pour n'observer que les événements recherchés. Toutes les situations qui peuvent survenir sont répertoriées dans l'Annexe 1.

- Première situation : un ion et un fragment neutre dans la fenêtre.

Dans la situation représentée sur la Figure 3.16, nous avons un événement caractéristique de la dissociation du trimère protoné en l'ion $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ et une molécule neutre (celle-ci pouvant être a priori soit un dimère d'eau, soit une autre molécule d'eau non détectée). De manière fortuite, une impulsion peut arriver n'importe quand entre l'ion et le déclenchement de la porte. Cette impulsion peut être associée par exemple à un autre ion incident. Dans ce cas, on attend une différence de temps caractéristique, α , entre le 1^{er} et le 3^{ème} pic de l'ordre de 270 ns et une différence de temps entre le 1^{er} et le 2^{ème} quelconque i.e. non localisée autour d'une valeur donnée.

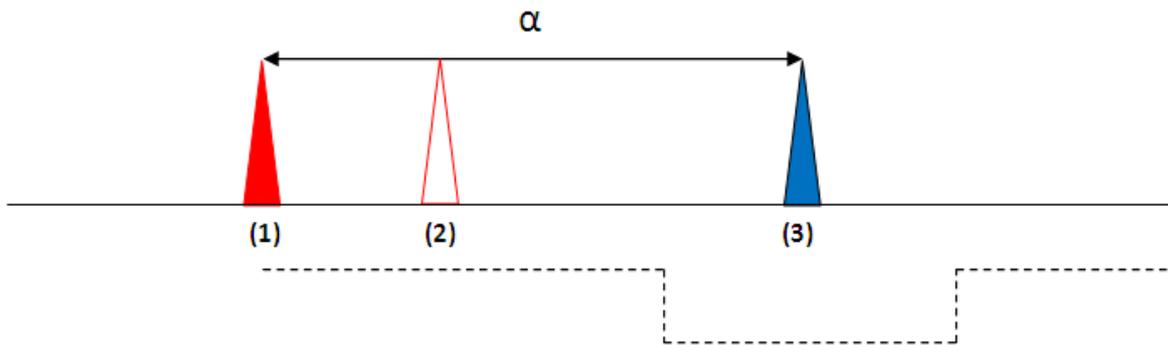


Figure 3.16: Evènement perturbateur mélange de type 1.

- Deuxième situation : un pulse fortuit est détecté dans la fenêtre de déclenchement de l'acquisition

Une deuxième situation peut aussi se présenter. L'ion fragment, $H^+(H_2O)$ n'est pas détecté mais les deux fragments neutres le sont. Le premier fragment neutre déclenche l'acquisition et une particule (un ion incident par exemple, ou autre) est de manière fortuite dans la fenêtre d'enregistrement (Figure 3.17). La différence de temps entre les deux premières impulsions se trouvera dans une gamme de valeur assez courte. La différence de temps caractéristique entre le 1^{er} et le 3^{ème} pic est quelconque dans la fenêtre déclenchant l'enregistrement i.e. non localisée autour d'une valeur donnée.

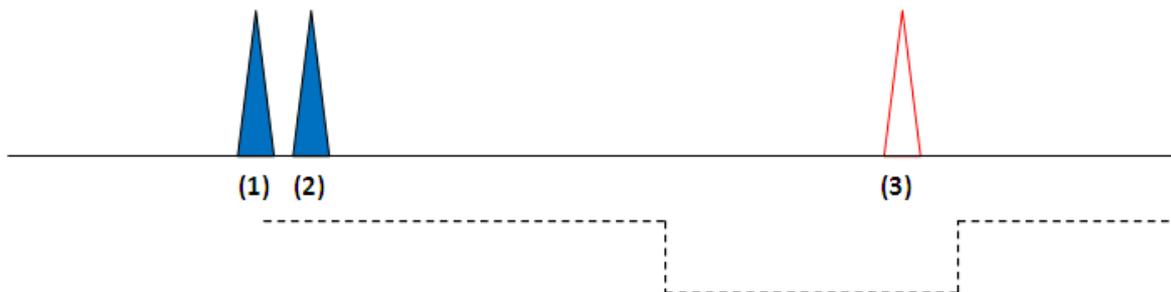


Figure 3.17: Evènement perturbateur mélange de type 2.

- Troisième situation: Evènement issu d'un autre canal de dissociation

La dissociation de l'ion parent, $H^+(H_2O)_3$, peut suivre un autre canal de dissociation comme montré dans le spectre de masse en Figure 3.6: $H^+(H_2O)_2 + H_2O$ avec $\Delta T_{1-2} \sim 160$ ns (β sur la Figure 3.18). Dans cette situation, l'ion déclenche l'acquisition et une particule fortuite l'enregistrement. Dans ce cas, on attend une différence de temps caractéristique, β , entre le 1^{er} et le 2^{ème} pic de l'ordre de 160 ns et une différence de temps entre le 1^{er} et le 3^{ème} quelconque dans la fenêtre déclenchant l'enregistrement.

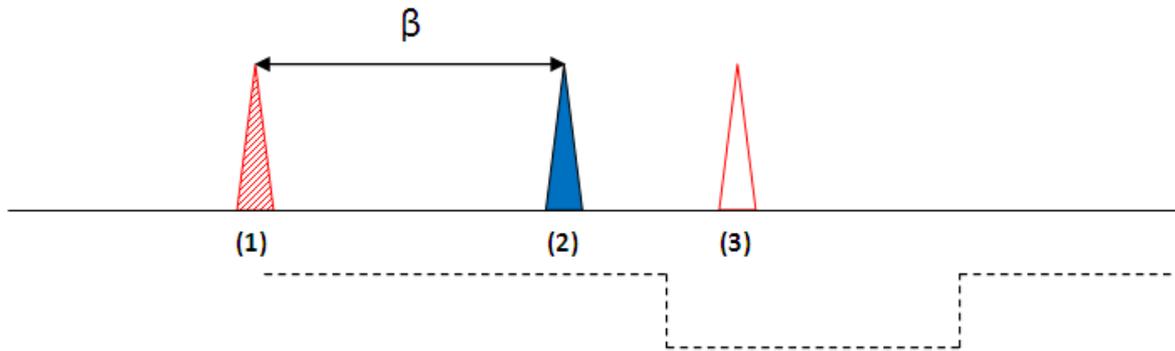


Figure 3.18: Evènement perturbateur mélange de type 3.

➤ Quatrième situation : Déclenchement par un signal de bruit électronique

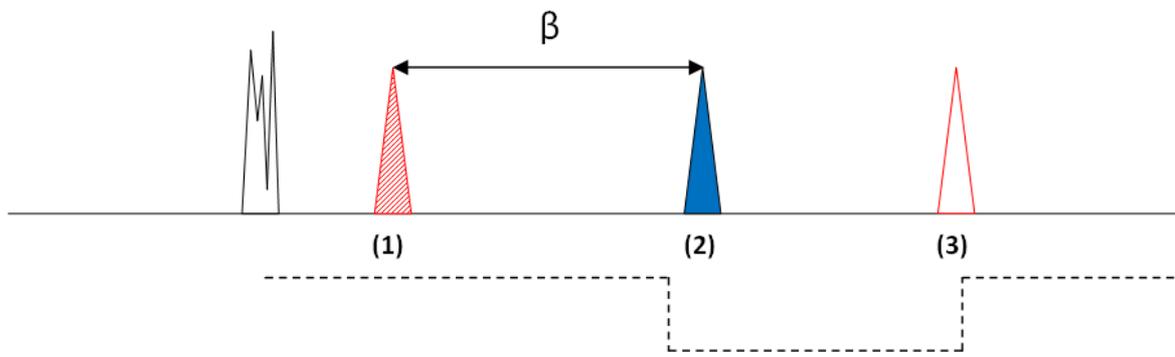


Figure 3.19: Evènement perturbateur bruit sur mélange de type 3.

Il est aussi probable que le bruit électronique puisse déclencher l'acquisition (l'amplitude du bruit dépassant le seuil d'acquisition) et une particule, celui de l'enregistrement. Cette particule peut être issue d'une dissociation du trimère protoné ou un ion incident. Les caractéristiques en différence de temps se ramènent aux cas précédemment discutés en élargissant les fenêtres pour les pics fortuits.

Nous soulignons à nouveau ici que l'ensemble des situations différentes possibles sont répertoriées dans l'annexe 1.

1.2.3. Différences de temps et corrélations entre les différents temps des pics pour N=3

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que nous pouvons discerner tous les cas présents dans nos données et leur importance en termes de statistique. Pour cela, nous allons tracer des graphes de corrélation pour des événements à 3 fragments.

Nous pouvons dans un premier temps regarder l'importance des événements issus d'un déclenchement de l'acquisition sur un signal de bruit : i.e., aucun pic dans la fenêtre mais juste un pic de bruit qui disparaît lors de l'analyse. En faisant des coupes sur les temps T2 et T3, nous constatons que moins de 1% des cas à 3 pics ne déclenche ni sur le pic 2 ni sur le pic 3 (déclenchement sur du bruit). Nous pouvons ainsi séparer les cas selon le pic déclencheur en

utilisant une condition sur les temps des pics 2 et 3 ($599,5\text{ns} < t < 602,5\text{ns}$). Cependant pour des petites différences de temps ($< 3\text{ns}$) entre le pic 2 et le pic 3, les temps des pics 2 et 3 peuvent vérifier tous les deux la condition et les événements apparaîtront dans les deux coupes (recouvrement d'environ 3%). Environ 70% des événements de multiplicité 3 ont déclenché sur le pic 2 et environ 30% sur le pic 3.

Observons les différences de temps ΔT_{2-1} , ΔT_{3-2} et ΔT_{3-1} , (Figure 3.20, Figure 3.21 et Figure 3.22, respectivement). Pour ces différences de temps, nous imposons la condition sur les événements dont l'enregistrement est déclenché par le pic 2 ou le pic 3

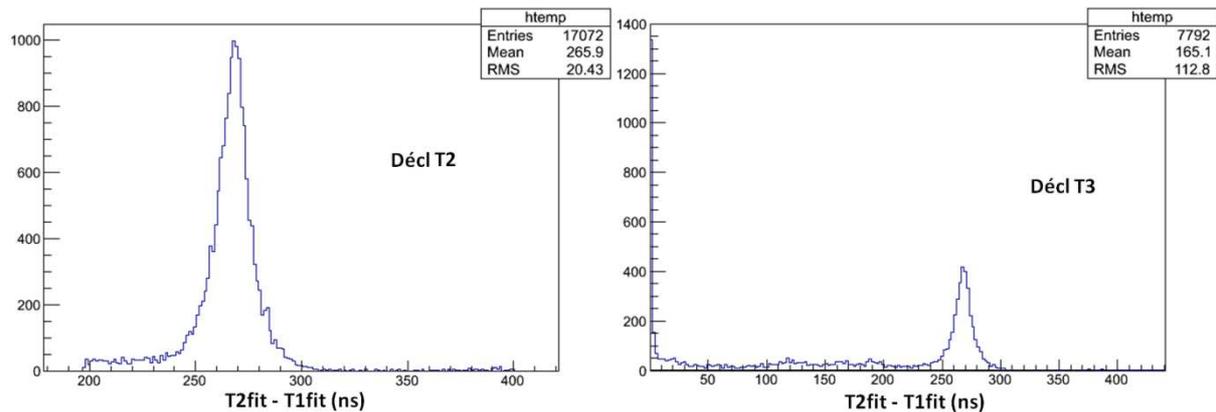


Figure 3.20: Différence de temps entre le pic 2 et le pic 1 dans le cas où on déclenche sur le pic 2 (gauche) ou sur le pic 3 (droite).

Sur la Figure 3.20 gauche, la différence de temps est conforme à canal attendu : $\Delta T_{2-1} \sim 270$ pour lequel le fragment chargé est H_3O^+ . Lorsque le déclenchement est réalisé sur le 3^{ème} pic (Figure 3.20 droite), nous observons toujours la structure autour de 260 ns (correspondant au canal attendu). Nous observons aussi des événements pour des intervalles de temps inférieurs. Puisque c'est le pic 1 qui déclenche l'acquisition et le pic 3, l'enregistrement, cela suggère une situation décrite en §1.2.2.a (Figure 3.16).

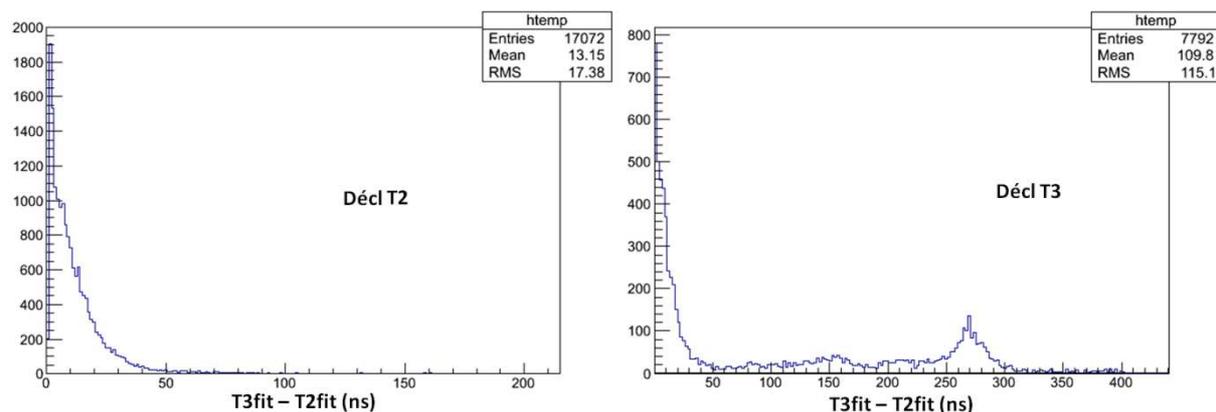


Figure 3.21: Différence de temps entre le pic 3 et le pic 2 dans le cas où on déclenche sur le pic 2 (gauche) ou sur le pic 3 (droite).

Sur la Figure 3.21 gauche, l'histogramme de temps est conforme au cas recherché (Figure 3.15) avec une différence de temps entre le pic 2 et le pic 3 courte. Sur la figure de droite, les événements correspondant à $\Delta T_{3-2} < 50$ ns peuvent avoir des origines diverses. Nous pouvons proposer au moins deux cas possibles. En effet, les situations décrites en

Figure 3.15 et Figure 3.16 peuvent correspondre. Pour le premier cas, le pic 3 peut déclencher l'acquisition car l'amplitude du pic 2 est trop petite et ne dépasse pas le seuil de déclenchement. Toutefois, après analyse (cf. Chap. 2), le pic 2 est mis en évidence. La gamme de temps [50-250]ns, est un peu plus compliqué à décrire, car beaucoup de situations peuvent exister, nous verrons par la suite, en faisant d'autres graphes de corrélation, qu'il est possible de comprendre ces cas et ainsi de les trier.

Sur la Figure 3.22 gauche, l'histogramme est aussi conforme au cas recherché: nous déclenchons l'enregistrement sur le pic 2. La différence des temps $\Delta T_{3-1} \sim 260$ ns indique que les pics 2 et 3 sont très proches : cela nous renvoie à la Figure 3.21. La Figure 3.22 droite nous renseigne peu: elle peut correspondre aux Figure 3.15 ou Figure 3.16 ou Figure 3.17 ou Figure 3.18.

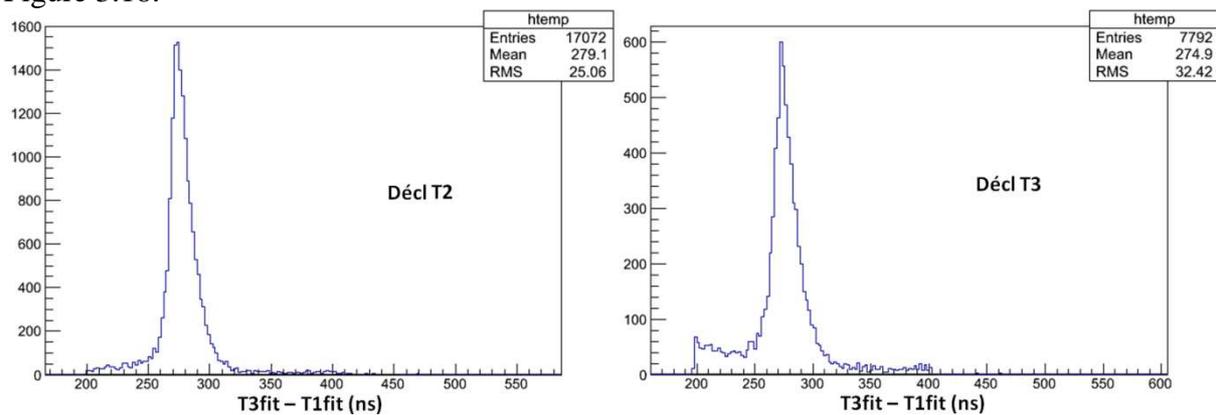


Figure 3.22: Différence de temps entre le pic 3 et le pic 1 dans le cas où on déclenche sur le pic 2 (gauche) ou sur le pic 3 (droite).

Nous allons maintenant tracer des histogrammes de corrélations pour mieux comprendre et aussi identifier les différents évènements. Le premier type de graphe trace l'instant d'arrivée du premier pic corrélé avec celui du deuxième pic.

Dans la Figure 3.23 est représentée la corrélation entre le temps du pic 2 et celui du pic 1. La référence pour l'enregistrement de l'évènement, pic 2, peut se trouver n'importe où dans la fenêtre. Ceci justifie que nous observons le temps du pic 1 dans la largeur de la fenêtre, 200ns, pour une valeur de l'instant d'arrivée constante à 600 ns (trace bleue). Dans le cas du déclenchement sur le pic 3, le pic 2 peut arriver n'importe quand entre le premier pic et le troisième pic (trace rouge). Ces néanmoins cas sont très minoritaires comme on peut le voir grâce à l'histogramme de T2fit présenté à côté de la figure de corrélation.

Les droites de pente 1 correspondent à une valeur de $(T2fit-T1fit)$ fixe (i.e., $T2fit = T1fit$ à une constante près). Trois droites se dessinent donnant 3 valeurs de différence pouvant être évaluées : 0 et 270 ns et une moins accentuée à 160 ns. Les différences proches de 0 ns peuvent correspondre à une différence de temps entre deux neutres. Celles proches de 160 ns et 270 ns correspondent à des différences de temps entre un fragment chargé (respectivement $(H_2O)_2H^+$ et H_3O^+) et un fragment neutre.

Une droite verticale peut être visualisée également. Elle correspond à une valeur de $(T3fit-T1)fit$ fixe (déclenchement T3fit, T3fit fixe donc T1 fixe). Une horizontale correspond à une valeur de $(T3fit-T2fit)$ fixe lorsque l'on déclenche sur T3fit. Une est visible à $T2fit=330$ ns correspondant au canal recherché. Celle à 440 ns correspondant à l'autre canal de dissociation se devine à peine, celle à 600 ns peu prononcée également correspond à la différence de temps entre deux neutres.

Toutes ces lignes que l'on observe sont superposées au graphique en Figure 3.24 pour les cas où le pic 3 déclenche.

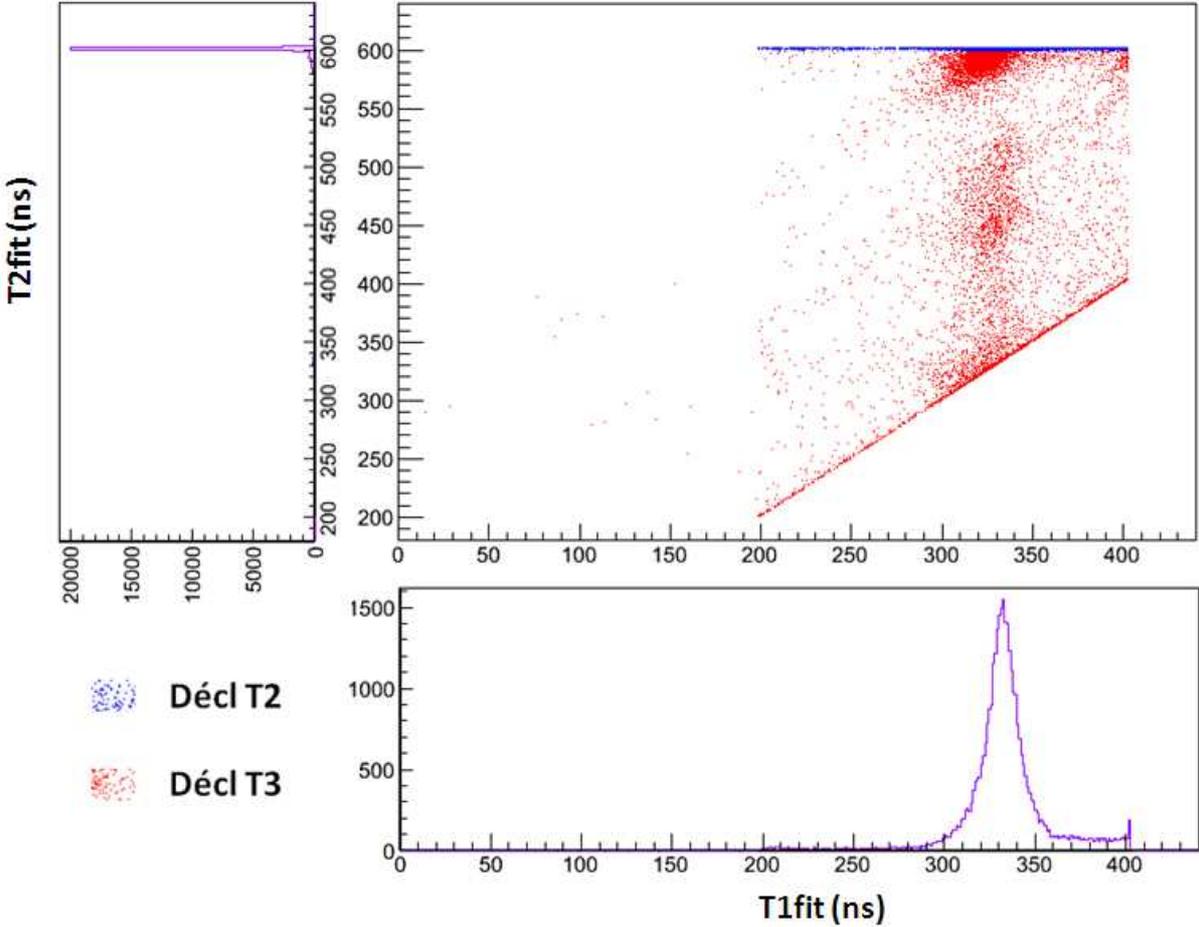


Figure 3.23: Corrélation entre le temps du pic 1 et celui du pic 2 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou sur le pic 3 (rouge) et projection pour T1 et T2 (violet).

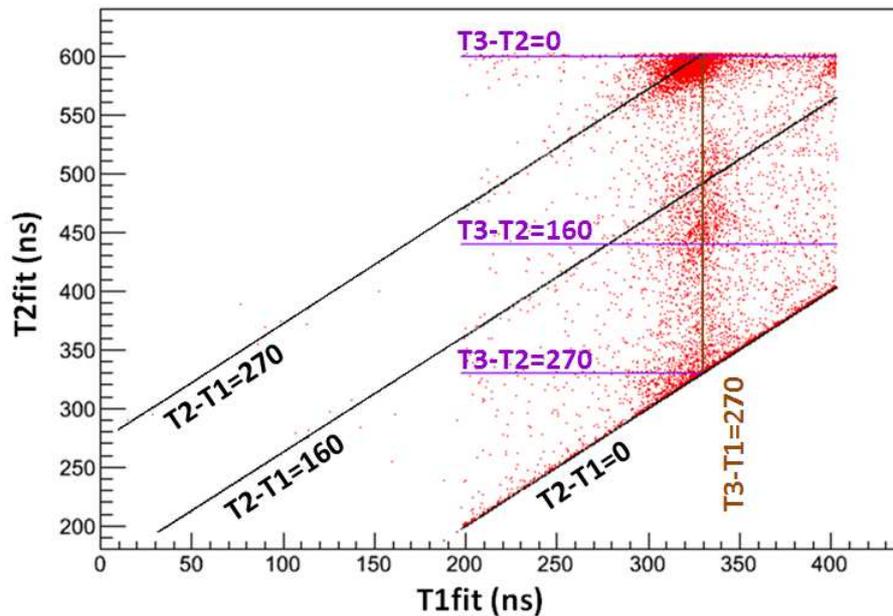


Figure 3.24: Corrélation entre le temps du pic 1 et celui du pic 2 pour un déclenchement sur le pic 3 (rouge) : superposition de droites associées aux différents types d'événements.

Dans la Figure 3.25, la corrélation entre le temps du pic 3 et celui du pic 1 met particulièrement en avant les cas où le pic 2 déclenche. Les droites de pente 1 correspondent à une valeur de $(T3-T1)$ fixe. Dans le domaine où peut varier $T3$ on n'observe qu'une seule de ces droites correspondant à la différence de temps recherchée. En effet la dissociation produisant le fragment chargé H^+ correspond à une différence de temps trop grande pour être observée dans la fenêtre d'acquisition de cette expérience. Une droite verticale correspondant à une valeur de $(T2-T1)$ fixe (270 ns) se devine. Deux droites horizontales correspondant à $(T3-T2)$ fixe sont également visibles à 600 ns et à 760 ns soit des différences de 0 et 160 ns.

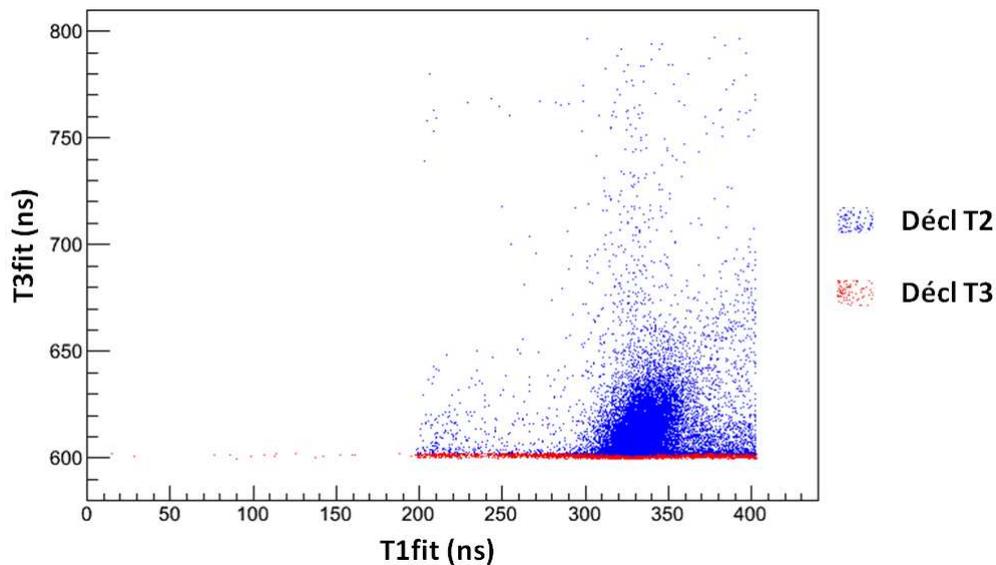


Figure 3.25: Corrélation entre le temps du pic 3 et celui du pic 1 dans le cas à 3 pics détectés pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou sur le pic 3 (rouge).

De la même façon que pour la Figure 23, les lignes sont superposées au graphique en Figure 3.26 pour les cas où le pic 2 déclenche.

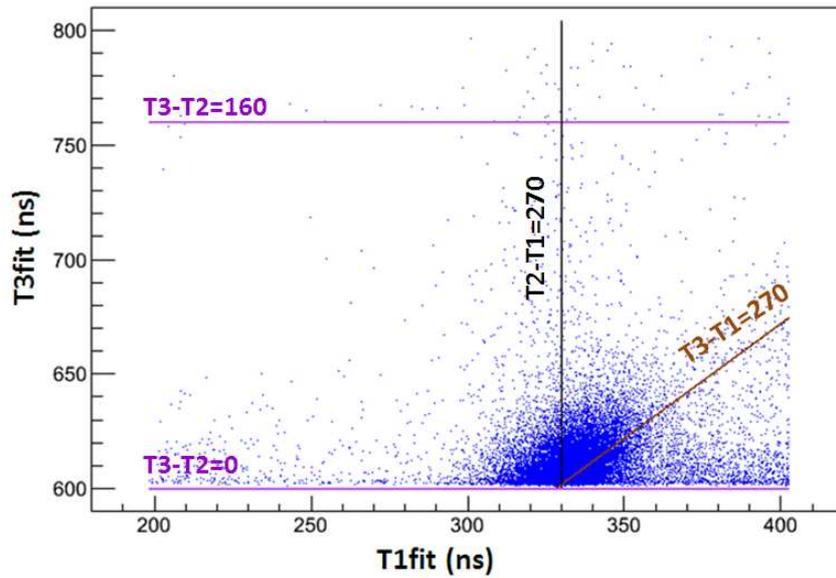


Figure 3.26: Corrélation entre le temps du pic 1 et celui du pic 3 pour un déclenchement sur le pic 2 : superposition de droites associées aux différents types d'événements.

Nous pouvons également faire d'autres choix de variables : au lieu de considérer les variables $T1$, $T2$ et $T3$, nous allons considérer l'analyse des événements avec les variables $T1$, $(T3+T2)/2$ et $(T3-T2)$. Cela va nous permettre de s'affranchir de la systématique de déclenchement.

1.2.4. Changement de variables

La Figure 3.27 montre la corrélation entre la moyenne des deux derniers pics et leur différence.

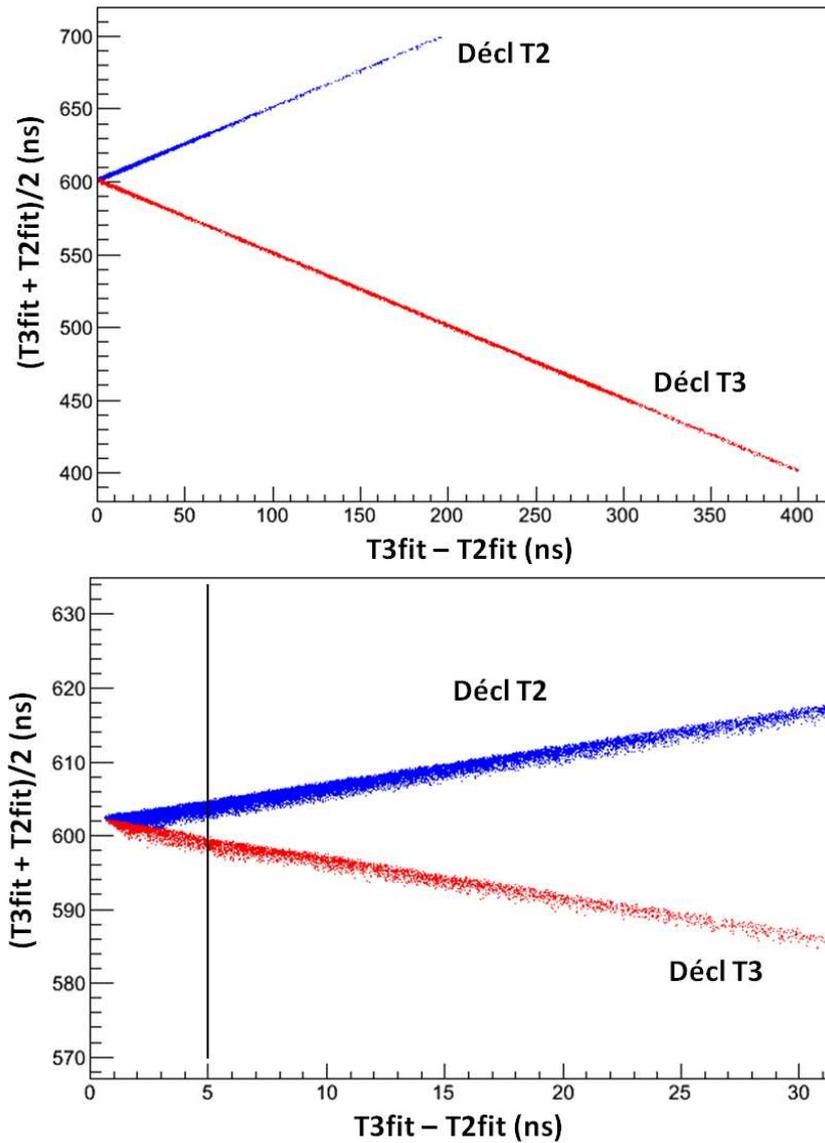


Figure 3.27: Corrélation entre la moyenne des temps des deux derniers pics et leur différence et zoom.

Deux branches sont visibles. Ces branches sont dues au déclenchement de l'enregistrement. Quand le pic 2 déclenche, $T2$ est bien déterminé ($T2 \approx 600$ ns) et seul $T3$ varie. On trouve donc une droite de pente $1/2$. Quand le pic 3 déclenche ($T3 \approx 600$ ns), c'est l'inverse, seul $T2$ varie et on trouve une droite de pente $-1/2$. Ce graphique va nous permettre d'affiner le critère sur le déclenchement. En effet pour un écart entre les deux derniers pics supérieur à 5 ns, les deux branches sont clairement séparées. L'observation des temps $T3$ et $T2$ avec la coupe ($T3 - T2 > 5$ ns) (Figure 3.28) permet de conclure sur le déclenchement qui correspond à un temps entre 599.5 et 602.5 ns.

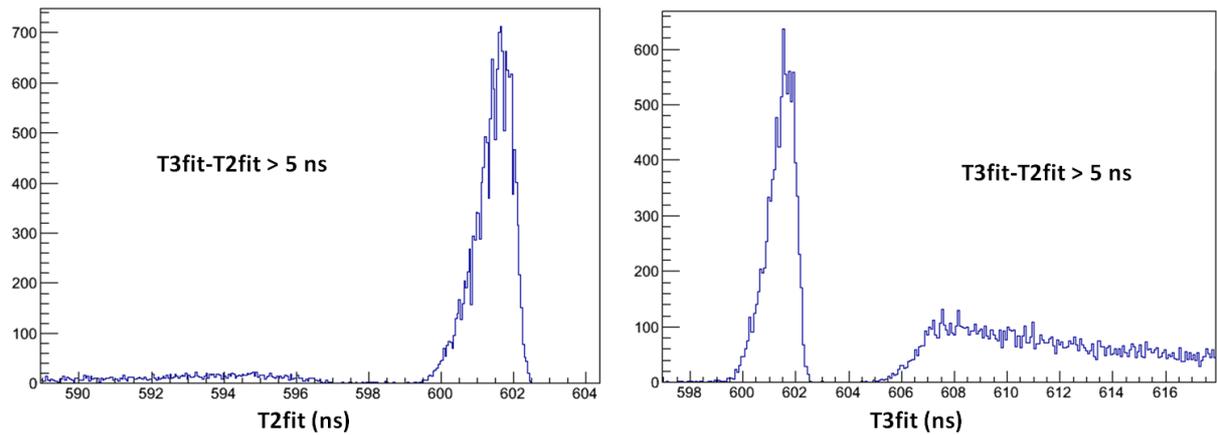


Figure 3.28: Distribution des temps du pic 2 (gauche) et 3 (droite) lorsque $T3-T2 > 5$ ns.

Nous allons pouvoir visualiser les différents cas déjà évoqués en observant la corrélation entre la moyenne des temps du pic 2 et 3, $(T3fit+T2fit)/2$, et le temps du pic 1, $T1fit$ (Figure 3.29). Lorsque le déclenchement de l'enregistrement s'effectue sur le pic 2, le pic 3 arrivant plus tard, la moyenne se situe dans la partie supérieure à 600 ns (bleu).

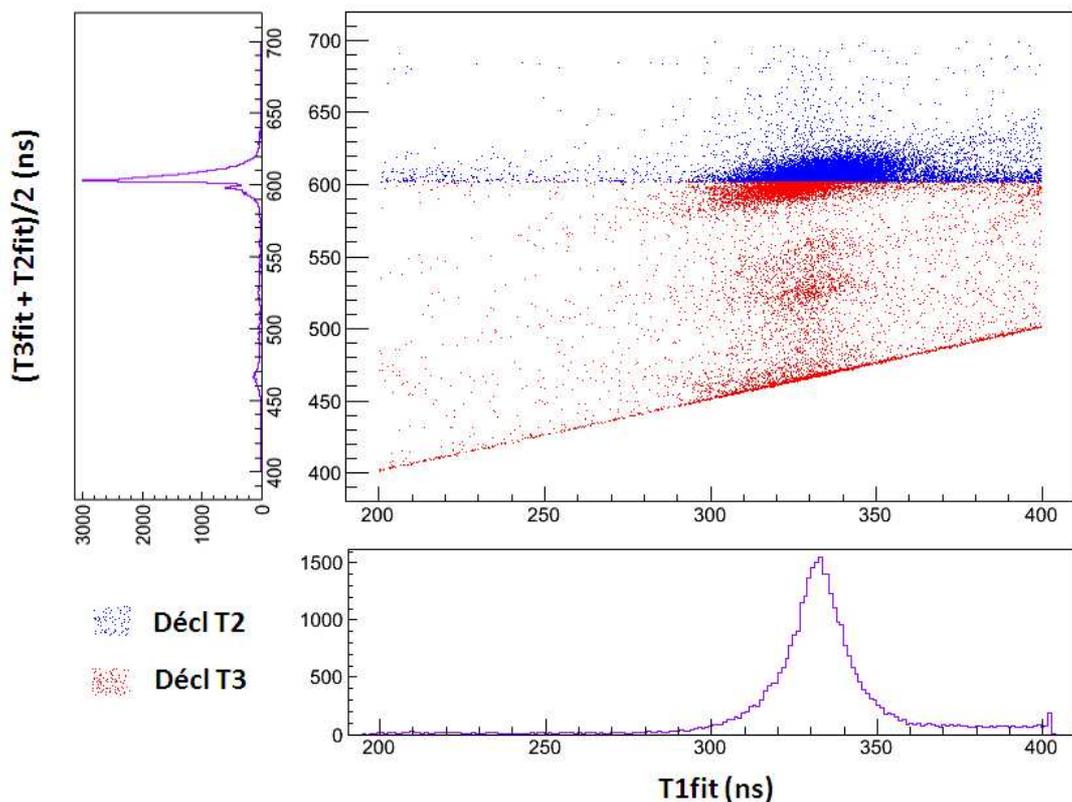


Figure 3.29: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 et projections.

A partir de ce diagramme de corrélation, nous pouvons placer toutes les possibilités de dissociation répertoriées en Annexe 1. Pour observer des structures, il faut qu'au moins deux pics soient corrélés (c'est-à-dire des événements correspondant à des particules issues d'une même dissociation) sinon nous avons simplement un remplissage aléatoire dans la totalité graphique. Nous distinguons quatre familles types:

- Les pics 2 et 3 sont corrélés: **droites horizontales**.
 - ➔ Les pics 2 et 3 correspondent à la détection de deux fragments neutres, l'un est le déclencheur de l'enregistrement et le pic 1 une particule quelconque dans la fenêtre : droite horizontale à **600 ns** ($\Delta t_{3-2} \sim 0$ ns).
 - ➔ Le pic 2, déclencheur de l'enregistrement correspond au dimère protoné, $H^+(H_2O)_2$, le pic 3 une molécule d'eau neutre et le pic 1 une particule quelconque dans la fenêtre: droite horizontale à **680 ns**. ($\Delta t_{3-2} \sim 160$ ns).
 - ➔ Le pic 2 correspond au dimère protoné, $H^+(H_2O)_2$, le pic 3 déclencheur de l'enregistrement une molécule d'eau neutre et le pic 1 une particule quelconque dans la fenêtre : droite horizontale à **520 ns**. ($\Delta t_{3-2} \sim 160$ ns).
 - ➔ Le pic 2 correspond au monomère protoné, $H^+(H_2O)$, le pic 3 déclencheur de l'enregistrement une molécule d'eau neutre et le pic 1 une particule quelconque dans la fenêtre: droite horizontale à **465 ns** ($\Delta t_{3-2} \sim 270$ ns).
- Les pics 1 et 2 sont corrélés et le déclenchement s'effectue sur le pic 2 ou les pics 1 et 3 sont corrélés et le déclenchement s'effectue sur le pic 3: **droites verticales**.
 - ➔ Le pic 1 est $H^+(H_2O)$, le pic 2 ou 3, le fragment neutre déclencheur ($dt \sim 270$), une particule quelconque: droite verticale à **330 ns** ($\Delta t_{2-1} \sim 270$ ns ou $\Delta t_{3-1} \sim 270$ ns).
N.B. Les autres dissociations possibles ne peuvent pas valider les conditions de déclenchement de l'enregistrement pour cette expérience.
- Les pics 1 et 2 sont corrélés et le déclenchement s'effectue sur le pic 3 ou les pics 1 et 3 sont corrélés et le déclenchement s'effectue sur le pic 2 : **droites de pente 1/2**.
 - ➔ Le pic 1 est $H^+(H_2O)_2$, le pic 2, une molécule d'eau neutre ($\Delta t_{2-1} \sim 160$ ns), et une particule déclencheur dans la fenêtre: droite de pente 1/2 d'ordonnée à l'origine $(600+160)/2 = \mathbf{380ns}$.
 - ➔ Le pic 1 est $H^+(H_2O)$, le pic 2 ou 3 est une molécule d'eau neutre ($\Delta t_{3,2-1} \sim 270$ ns), et une particule déclencheur dans la fenêtre: droite de pente 1/2 d'ordonnée à l'origine $(600+270)/2 = \mathbf{435 ns}$.
 - ➔ Les pics 1 et 2 sont des molécules d'eau neutres ($(\Delta t_{2-1} < 50$ ns)) et une particule déclencheur dans la fenêtre: droite de pente 1/2 d'ordonnée à l'origine $(600+0)/2 = \mathbf{300 ns}$.
- La dissociation produit trois pics corrélés i.e. le fragment chargé $H^+(H_2O)$, et les deux fragments neutres H_2O : **Droite de pente 1 sur un domaine restreint** d'ordonnée à l'origine **270 ns** ($\Delta t_{2-1} \sim 270$ ns et $\Delta t_{3-1} \sim 270$ ns).

L'ensemble de cette discussion est représentée sur le graphe de corrélation en Figure 3.30.

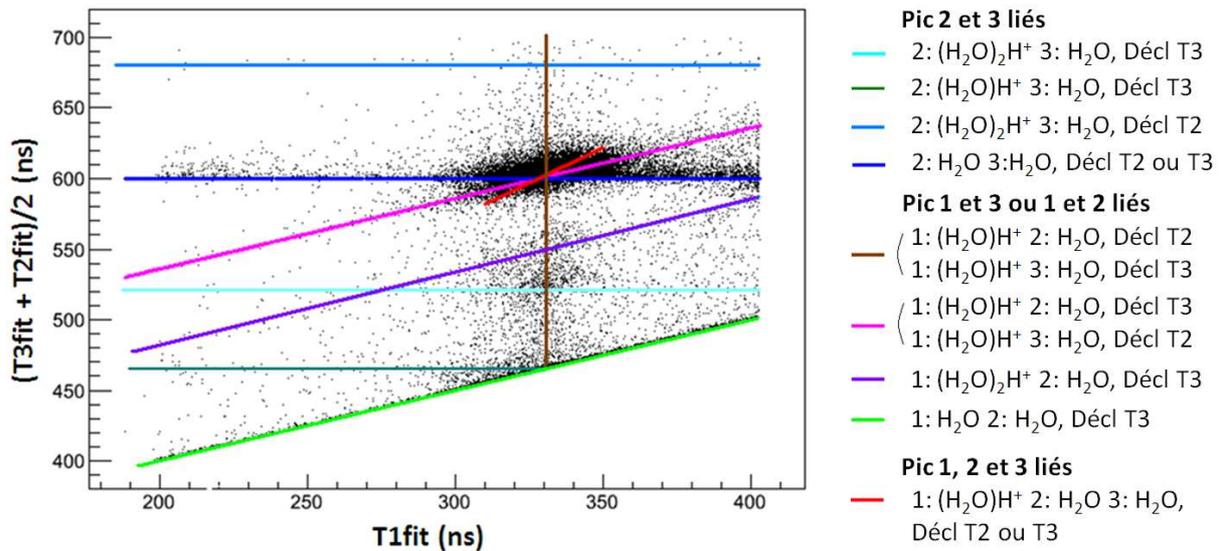


Figure 3.30: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1. Superposition des droites associées à la détection d'au moins 2 fragments issus d'une dissociation.

Sur cette figure, nous observons quatre droites horizontales et trois droites de pente 1/2 mais une seule droite verticale ceci est dû à la fenêtre que l'on impose pour l'enregistrement. Sans cette restriction on aurait également une droite verticale en $(600-160) = 440$ ns (dissociation avec perte d'une molécule d'eau) et une droite en 600 ns correspondant à la détection de deux fragments neutres et une particule quelconque ensuite. Les dissociations où correspondant à la perte de trois molécules d'eau neutres associée à la production de l'ion H⁺ donnent une différence de temps de l'ordre de 935 ns et ne sont donc pas visibles dans cette expérience où l'enregistrement est sur une fenêtre de 800 ns. A noter par contre que quand nous détectons deux fragments neutres, la dissociation peut aussi bien être celle avec perte de deux molécules d'eau que celle avec perte de trois molécules d'eau pour laquelle nous n'avons pas pu détecter l'ion H⁺ ni la troisième molécule neutre.

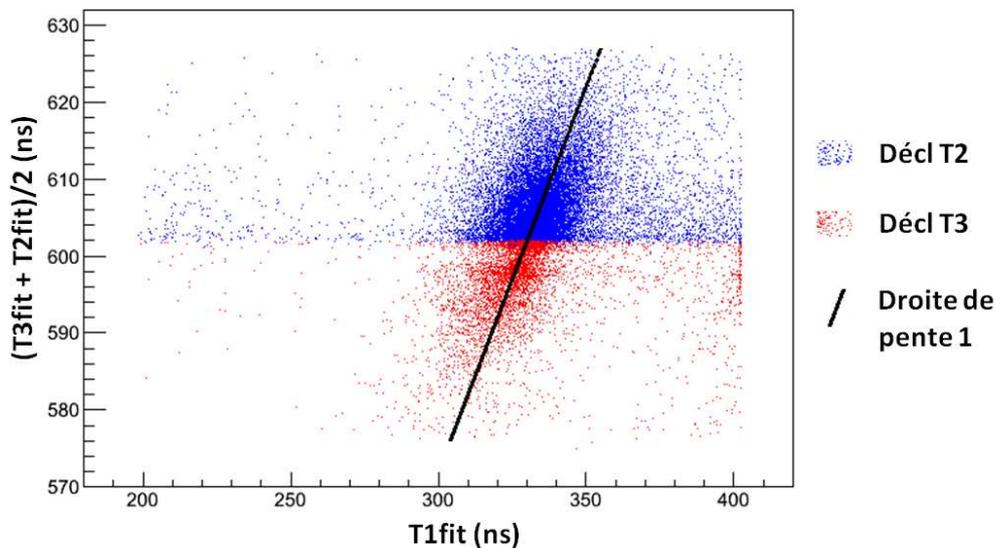


Figure 3.31: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [575,625] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 50ns.

En effectuant un agrandissement aux alentours de l'ordonnée 600 ns (Figure 3.31) ce qui revient à considérer des petites différences de temps entre le 2^{ème} et le 3^{ème} pic, nous pouvons voir que les points sont autour d'une droite de pente 1. Un petit gap est visible aux alentours de 600 ns. Ceci peut s'expliquer par le fait que les événements où les deux fragments neutres sont très proches en temps (non séparables) ne font pas partie des événements sélectionnés (condition N=3 ici). La limite de séparation est entre 0,5 et 1,25 ns (cf chapitre précédent), ce qui est l'ordre de grandeur du gap observé. En effet en considérant que le pic déclencheur est à 600 ns (pic 2 ou pic 3), les valeurs de la moyenne accessibles sont celles inférieures à $(600+600-1,25)/2=599,375$ et celles supérieures à $(600+600+1,25)/2=600,625$ soit une bande interdite de 1,25 ns. Cette bande interdite est « brouillée » car la valeur de déclenchement varie entre 599,5 et 602,5 ns.

A partir de l'étude précédente, nous sommes capables à présent d'identifier les types d'évènements détectés. Nous constatons que l'évènement majoritaire reste celui associé à notre objet d'étude : $H^+(H_2O) + 2(H_2O)$. Nous allons dans la suite utiliser d'autres arguments de tri, via le logiciel ROOT[®], pour sélectionner plus finement nos événements de dissociation.

Pour la dissociation recherchée, une nouvelle variable intéressante est donc la différence entre la moyenne des deux derniers pics et le pic 1, correspondant à l'information sur la nature du pic 1 chargé. La corrélation de cette nouvelle variable avec la différence de temps entre les pics 2 et 3 peut être observée Figure 3.32 et Figure 3.33 (agrandissement).

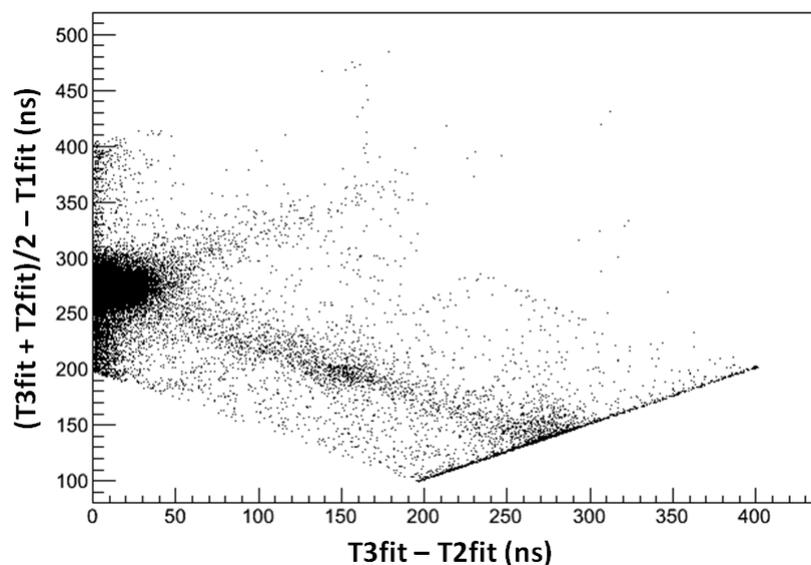


Figure 3.32: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$.

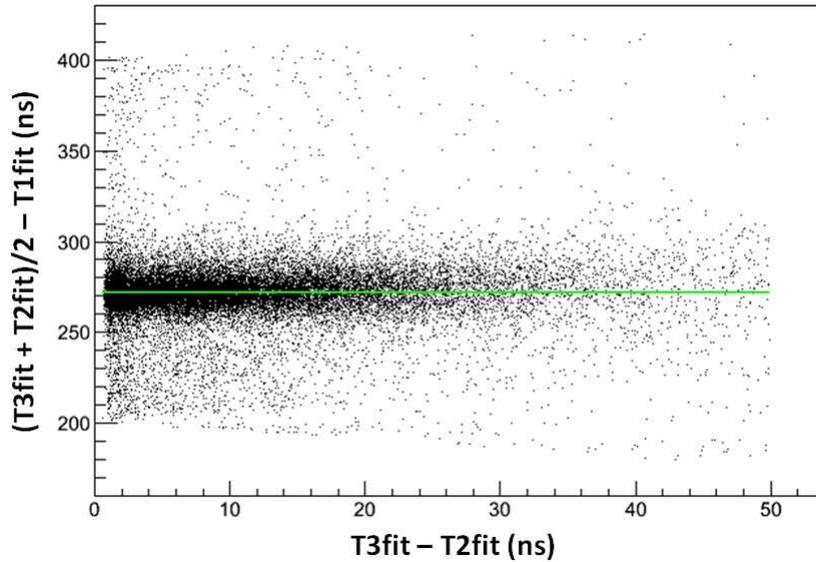


Figure 3.33: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et la différence $(T3-T2)$: agrandissement pour $(T3-T2)<50ns$ et ajout d'une horizontale.

On remarque une zone où un trait horizontal se dégage ce qui dénote une certaine invariance en fonction de $(T3-T2)$. Ce trait s'étend jusqu'à une différence de temps entre les pic 2 et 3 d'environ 50 ns ici.

La zone où $[(T2+T3)/2-T1]$ est indépendant de $(T3-T2)$ est une zone où sont présents des événements où le pic 2 a déclenché et d'autres événements pour lesquels le pic 3 a déclenché (Figure 3.34 et Figure 3.35). La tendance « horizontale » est bien visible sur ces graphiques par contraste avec les droites obliques correspondant aux cas où un des pics ne provient pas de la même dissociation que les deux autres.

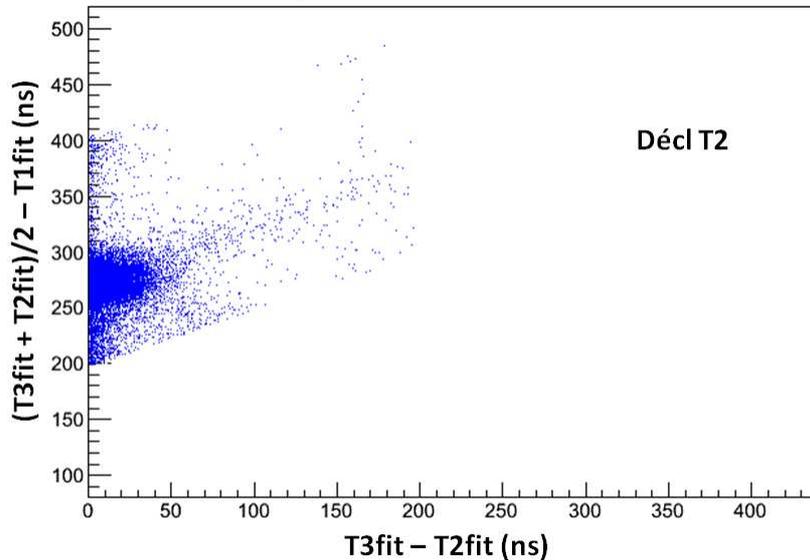


Figure 3.34: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2.

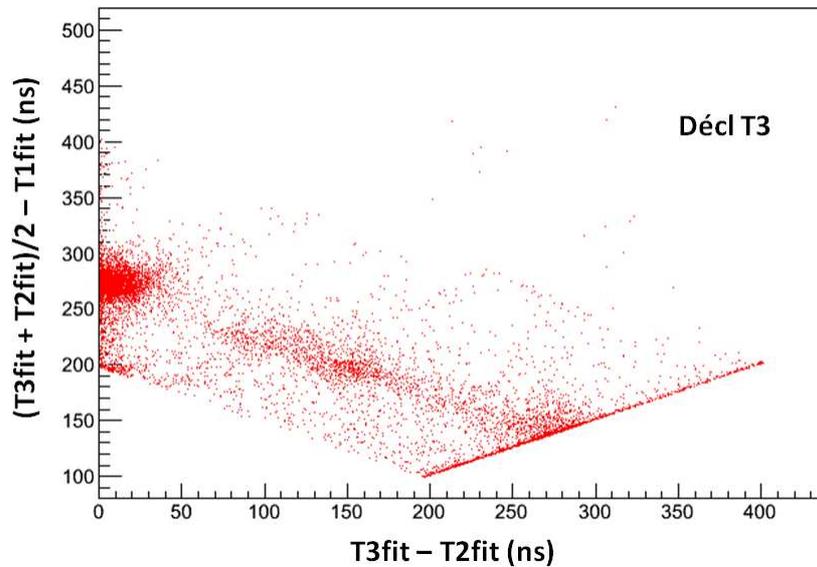


Figure 3.35: Corrélation entre $[(T_3+T_2)/2-T_1]$ et (T_3-T_2) pour un déclenchement par le pic 3.

On peut visualiser la superposition de ces graphiques dans la zone $(T_3-T_2 < 50 \text{ ns})$ (Figure 3.36). Dans les deux déclenchements possibles on observe la même structure horizontale (les points avec déclenchement sur le pic 3 sont au dessus des points avec déclenchement sur le pic 2 pour plus de visibilité compte tenu de la plus faible statistique). En effet, il faut ici rappeler que le déclenchement sur le pic 3 a lieu quand l'amplitude du pic 2 est inférieure au seuil de déclenchement (cf. chap. 2). Cette figure montre aussi que ΔT_{3-2} s'étale jusqu'à environ 45 ns. Au-delà, la distribution est clairsemée.

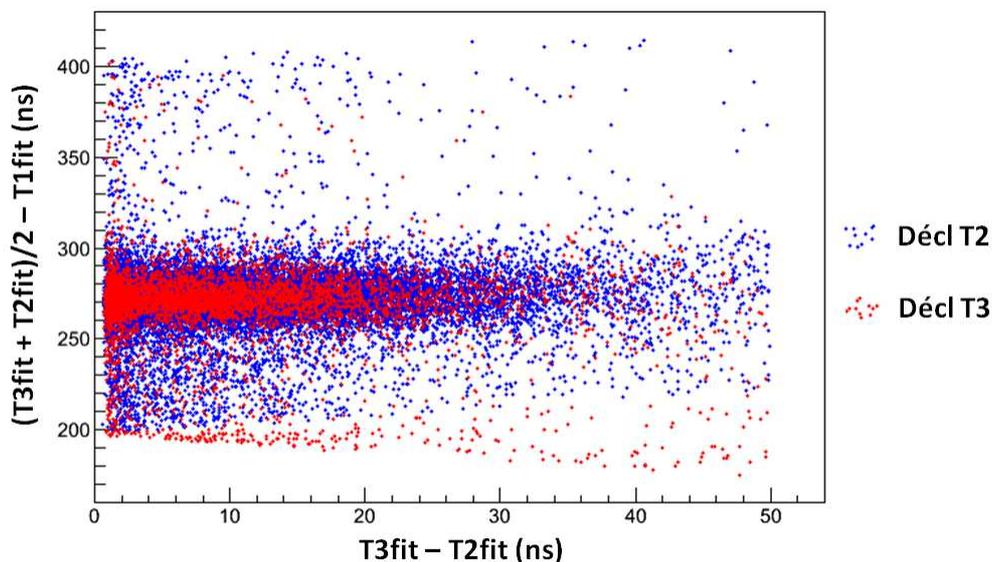


Figure 3.36: Corrélation entre $[(T_3+T_2)/2-T_1]$ et (T_3-T_2) pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T_3-T_2) < 50$

Ces différents graphiques montrent que l'on peut utiliser un critère sur $[(T_2+T_3)/2-T_1]$ pour sélectionner la dissociation souhaitée plutôt qu'un critère sur (T_2-T_1) qui varie en fonction de (T_3-T_2) (Figure 3.37).

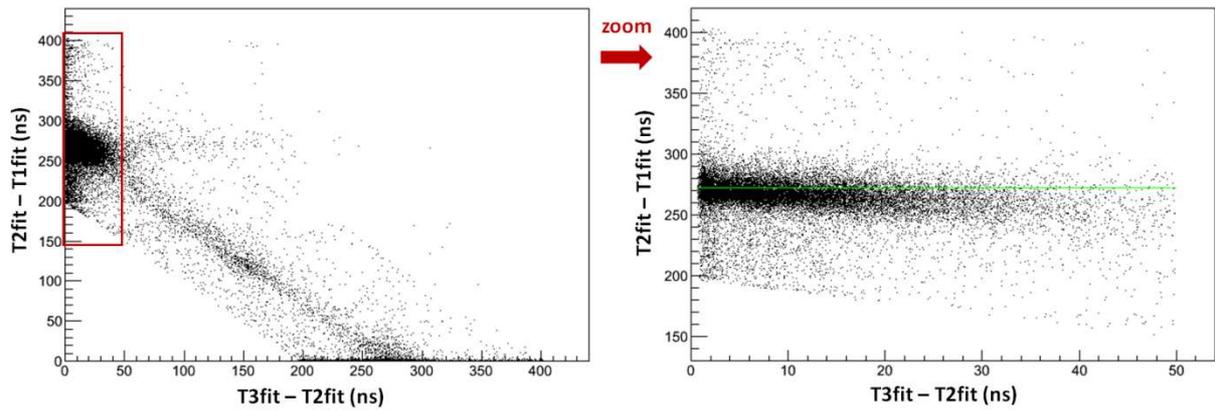


Figure 3.37: Corrélation entre la différence de temps (T_2-T_1) et la différence de temps (T_3-T_2) : vue d'ensemble (gauche) et zoom (droite) avec ajout d'une droite horizontale à l'ordonnée 272ns.

Les histogrammes des distributions de (T_2-T_1) , (T_3-T_1) et $[(T_2+T_3)/2-T_1]$ pour les cas de multiplicité 3 sont présentés Figure 3.38. Nous constatons que l'utilisation de la moyenne des deux derniers pics permet d'avoir une distribution centrée en $\Delta t=271$ ns plus symétrique et de largeur à mi-hauteur de 14 ns.

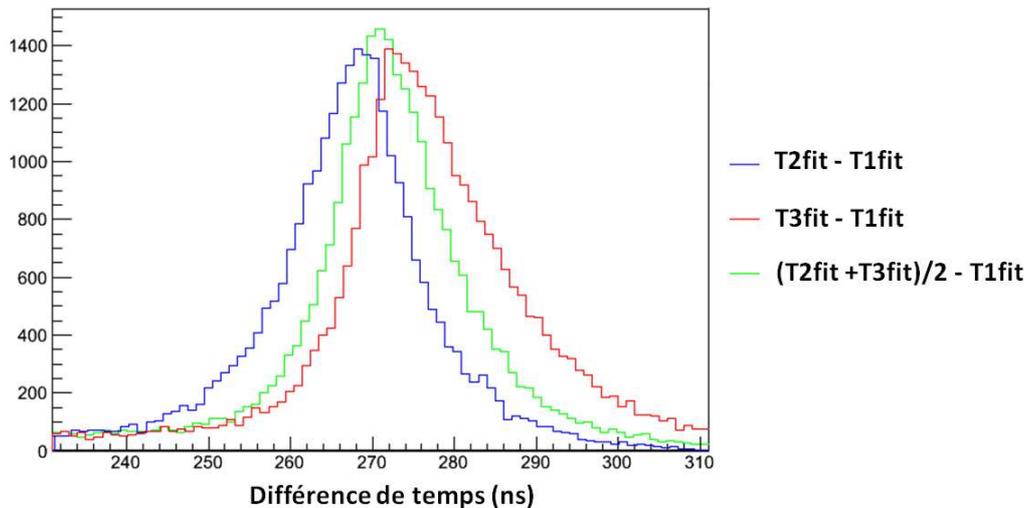


Figure 3.38: Histogramme des différences de temps (T_2-T_1), (T_3-T_1) et $[(T_2+T_3)/2-T_1]$.

La distribution du paramètre $[(T_2+T_3)/2-T_1]$ à multiplicité 3 peut être comparée à la différence de temps (T_2-T_1) à multiplicité 2. Sur la Figure 3.41 cette comparaison a été effectuée dans le cas du trimère protoné à une énergie de 8 keV et pour une tension d'extraction nulle. Les événements à multiplicité 2 avec une différence de temps dans la plage recherchée correspondent aux événements où un seul fragment neutre est détecté. Plusieurs raisons à cela: soit les deux fragments neutres peuvent arriver dans un laps de temps tel qu'ils ne sont pas séparés en temps par cette analyse, soit l'un des deux fragments neutres ne produit pas de signal (efficacité de détection du détecteur à galette MCP) ou encore un seul fragment neutre, le dimère d'eau neutre, est produit. Les deux jeux de données utilisés pour cette comparaison ne sont pas de mêmes statistiques ainsi, dans la Figure 3.41, la valeur du binage a été adaptée pour que les maximums des deux courbes soient du même ordre de grandeur afin de faciliter la comparaison. Ainsi on s'aperçoit que la différence de temps calculée avec

la moyenne des deux pics associés aux fragments neutres est centrée sur une même valeur de 271 ns mais elle est plus piquée que la différence de temps dans le cas où 2 pics sont détectés. Cela peut être dû à la probabilité de détection évoquée précédemment. En effet si deux neutres sont produits et bien séparés mais que l'on perd l'information de l'un d'eux car il n'est pas détecté, le T_2-T_1 ne peut pas être corrigé et le pic est élargi. La différence entre les deux distributions est liée à l'efficacité de détection du MCP pour les fragments neutres. Cette caractéristique du détecteur devrait pouvoir être évaluée grâce à de futures analyses.

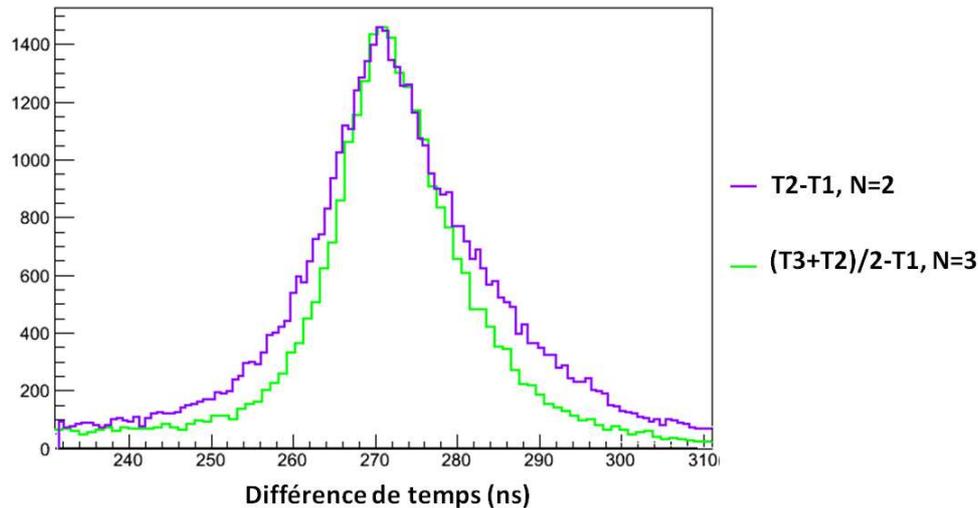


Figure 3.39: Comparaison des différences de temps entre pic 2 et pic 1 dans le cas de 2 pics détectés et entre la moyenne des pics 2 et 3 et le pic 1 dans le cas de 3 pics détectés pour un déclenchement par le pic 2.

1.3. Conclusion sur les critères et la capacité de sélection

L'observation des données a conduit à l'identification des événements non associés du processus que l'on veut observer : nous sommes maintenant capables de ne trier que les événements associées à l'étude choisie. Elle a fait ressortir dans le cas considéré des variables adaptés à l'analyse. Nous discuterons en fin de chapitre le nouveau paramètre pour la sélection de la voie de dissociation.

Nous allons maintenant étudier les résultats présentés précédemment avec différents paramètres expérimentaux pertinents tels que la tension d'extraction, la vitesse de l'agrégat incident ou encore sa nature afin de s'assurer si cette méthode d'analyse est adéquate.

2. Influence de la tension d'extraction

La tension (ou champ électrique) dans la zone d'extraction est un des paramètres expérimentaux que nous pouvons modifier. Pour ce même trimère protoné accéléré à 8kV, nous appliquons maintenant une tension d'extraction de 150V. La simulation des différences de temps entre le premier pic (l'ion) et le second pic (le premier fragment neutre) montre une

légère variation pour $H^+(H_2O)$ et $H^+(H_2O)_2$. La variation est plus prononcée pour H^+ , comme est montré ci-dessous :

Simulation Simion®

Tension d'extraction: 0 V

ΔT : 161 ns, 269 ns et 951 ns

Tension d'extraction: 150V

ΔT : 164ns, 273ns et 979ns

Les temps attendus variant peu, les mêmes réglages ont été choisis pour la fenêtre et le déclenchement de l'ADC. Le pic de dissociation avec perte de deux molécules d'eau est observé à 272 ns un temps à peine supérieur à celui observé dans le cas d'une extraction à 0V.

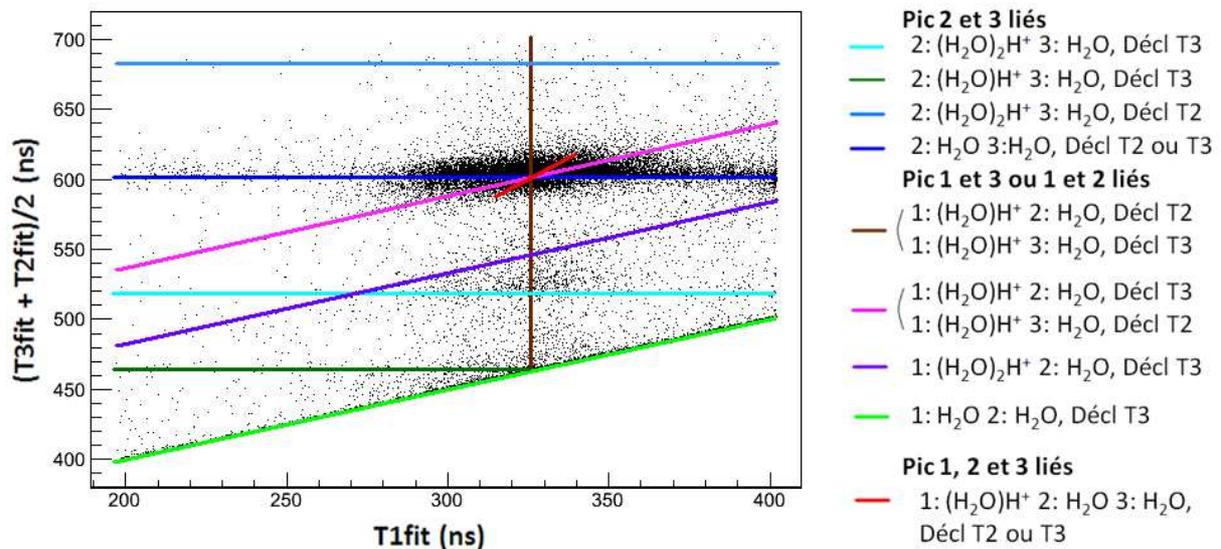


Figure 3.40: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1.

La Figure 3.40 permet de visualiser la corrélation entre la moyenne des temps des deux derniers pics et le temps du pic 1 que l'on peut comparer au diagramme obtenu avec le trimère protoné accéléré à 8 kV. On observe les mêmes structures qu'auparavant à peine décalées du fait de la tension d'extraction. Les droites horizontales sont observées aux ordonnées $600-0=600$; $(600 - 164/2)=518$; $(600 - 272/2)=464$; $(600+164/2)=682$. Les trois droites de pente $\frac{1}{2}$ ont pour ordonnée à l'origine : $(0+600/2)=300$; $(164/2+600/2)=382$; $(272/2+600/2)=436$.

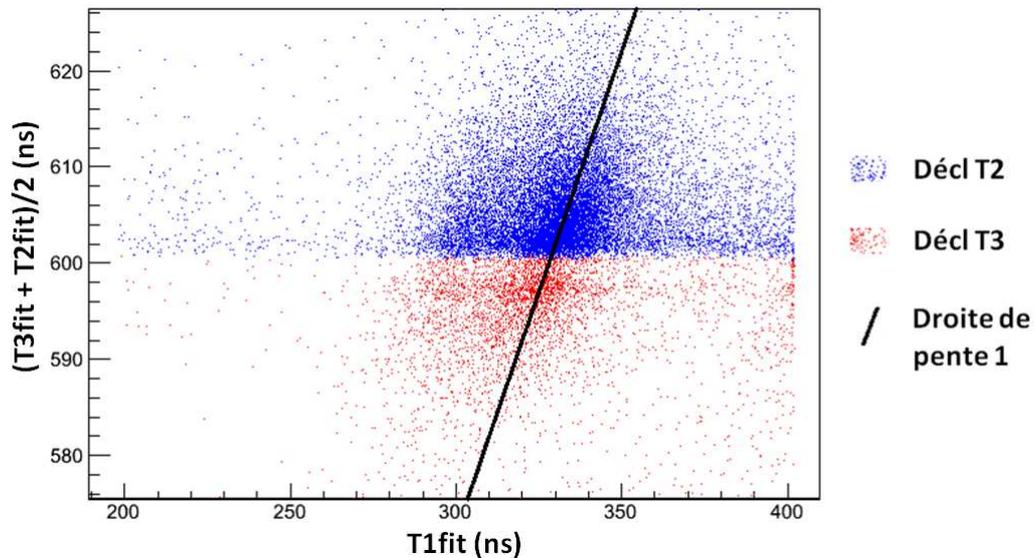


Figure 3.41: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [575,625] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 50ns.

Le zoom sur une moyenne des temps proches du déclenchement (Figure 3.41) montre la même tendance des points à s'aligner sur une droite de pente 1 mais nous remarquons un épanchement à gauche du trait.

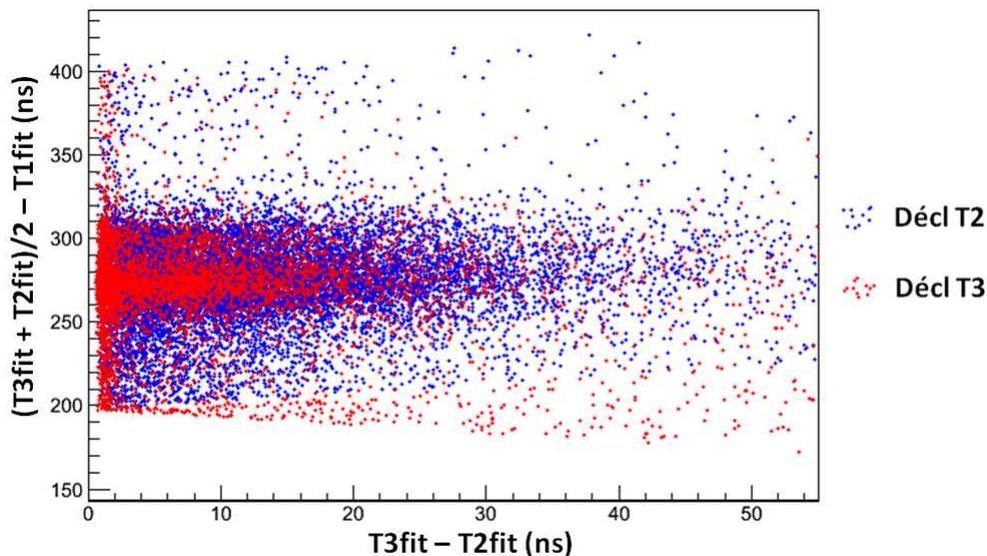


Figure 3.42: Corrélation entre $[(T3+T2)/2 - T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2) < 50ns$.

En Figure 42, est tracée la corrélation entre le paramètre $((T3fit-T2fit)/2 - T1fit)$ et $(T3fit - T2fit)$. L'écart ΔT_{3-2} est au maximum de 40-45 ns, et ne semble pas varier en première analyse avec l'application d'une tension d'extraction. (cf. Fig.35) Par contre ce graphe confirme l'épanchement vu sur le graphe précédent. Nous observons une deuxième structure pour la valeur de $(T3fit-T2fit)/2 - T1fit$ autour de 300 ns. Cette structure est confirmée sur la Figure 3.43. En effet, les histogrammes présentent un pic secondaire qui n'est pas présent quand la

tension d'extraction est de 0 V (Fig. 37). Cette observation sera discutée au § 4.5 de ce chapitre.

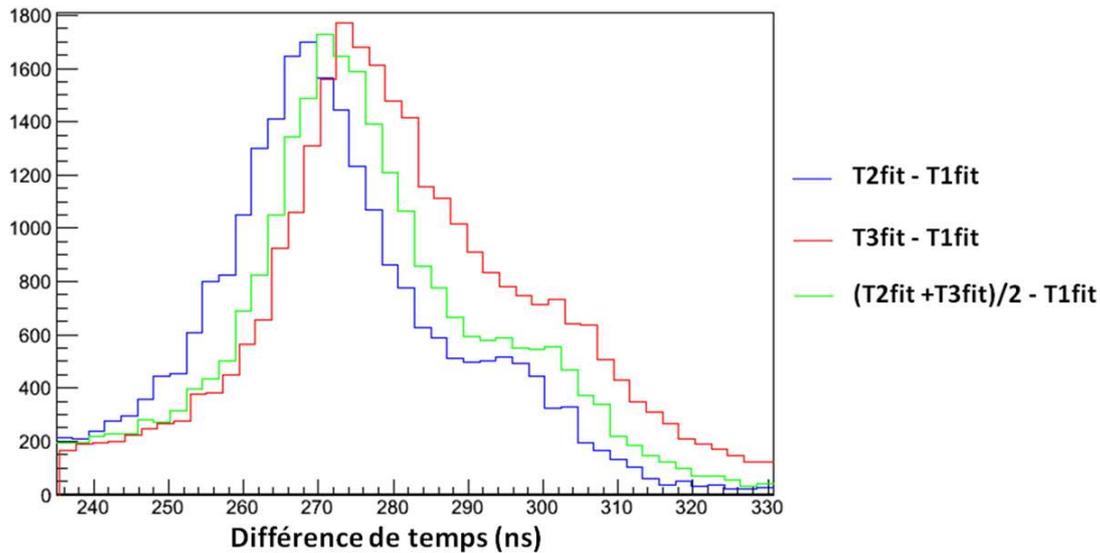


Figure 3.43: Histogramme des différences de temps (T2-T1), (T3-T1) et [(T2+T3)/2-T1].

3. Influence de la vitesse de l'agrégat incident

Nous avons aussi réalisé une série d'expériences avec le même agrégat incident en variant la tension d'accélération: cela nous permet de faire varier la vitesse de l'ion parent. Une série d'expériences a été menée pour le trimère protoné dans les mêmes conditions pour des tensions d'accélérations de 8 kV et d'extraction à 150 V (cf paragraphe précédent), 6 kV et 4 kV

3.1. Tension d'accélération : 4kV

A cette tension d'accélération, les valeurs simulées de ΔT_{2-1} par SIMION[®] pour les dissociations induites par collision avec un atome d'argon donnant la perte de 1, 2 ou 3 molécules d'eau sont respectivement de 392, 603 et 1565 ns. Nous nous intéressons à la voie de dissociation $H^+(H_2O) + 2 H_2O$ pour laquelle ΔT_{2-1} est estimé à 603 ns. Pour cela nous réglons le délai de déclenchement de l'enregistrement à 500 ns et nous conservons la porte ouverte pendant 200 ns. Le déclencheur de l'enregistrement fixe l'origine des temps à 800 ns avant lui-même (choix de l'opérateur). Donc le premier pic est dans la plupart des cas compris entre 100 et 300 ns. Le nombre de points dans le fichier est fixé à 7200 points soit 900 ns. Le pic de dissociation avec perte de deux molécules d'eau est observé à 596 ns.

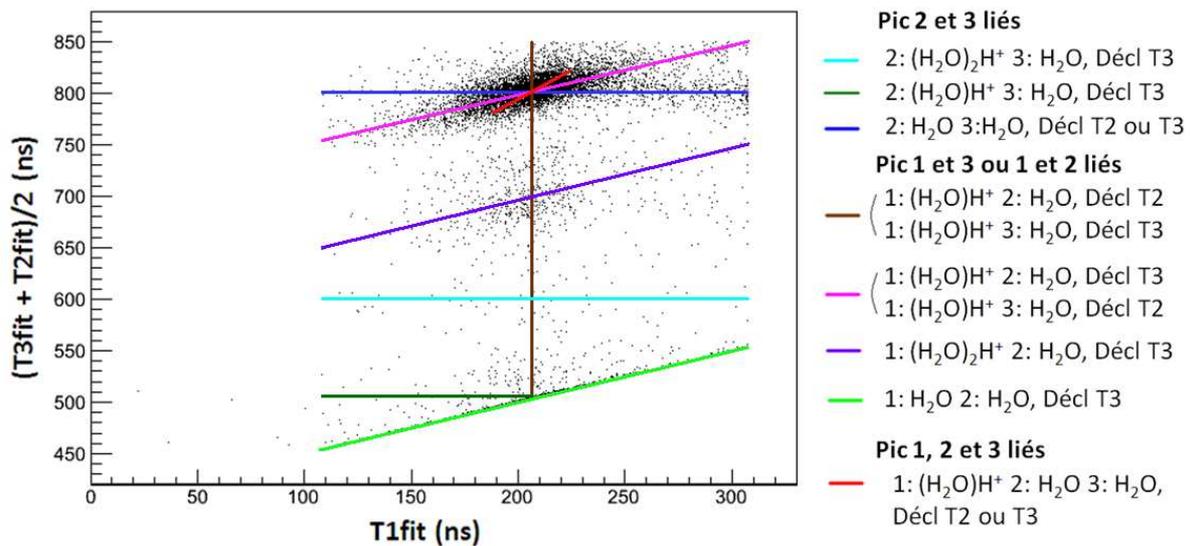


Figure 3.44: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1.

La Figure 3.44 permet de visualiser la corrélation entre la moyenne des temps des deux derniers pics et le temps du pic 1 que l'on peut comparer au diagramme obtenu avec le trimère protoné accéléré à 8 kV. On retrouve les mêmes structures qu'auparavant mais décalées, la vitesse étant plus faible. Les droites horizontales sont observées aux ordonnées $(800-0)=800$; $(800-392/2)=604$; $(800-596/2)=502$. Une droite horizontale n'est plus observée, celle correspondant au événement avec le premier pic quelconque, le deuxième pic déclencheur le fragment chargé ($T_2=800\text{ns}$) associé à la perte d'une molécule d'eau et le troisième pic le fragment neutre associé ($T_3=(600+392)=992\text{ ns}$). Ce cas n'est plus visible car la fenêtre d'acquisition (900 ns) n'est pas assez grande. La droite verticale est située à $(800-596)=204$. Les trois droites de pente $\frac{1}{2}$ ont pour ordonnée à l'origine : $(0+800/2)=400$; $(392/2+800/2)=596$; $(596/2+800/2)=698$.

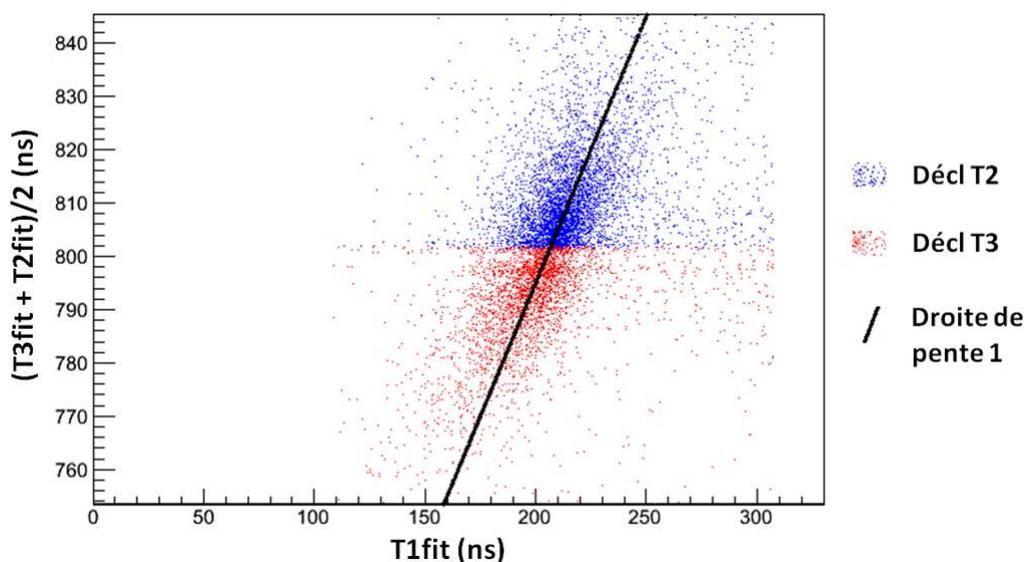


Figure 3.45: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge): zoom sur [755,845] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 90 ns.

Le zoom sur une moyenne des temps proches du déclenchement (Figure 3.45) montre la même tendance des points à s'aligner sur une droite de pente 1. La Figure 3.46 présente la courbe de corrélation entre $((T3_{fit}-T2_{fit})/2-T1_{fit})$ et $(T3_{fit}-T2_{fit})$. Nous n'observons qu'une structure évidente pour $((T3_{fit}-T2_{fit})/2-T1_{fit}) \sim 600$ ns. Par contre, l'écart de temps, $(T3_{fit}-T2_{fit})$, semble être plus long ($\sim 60-65$ ns) que pour une tension d'accélération de 8kV (cf. Fig.42).

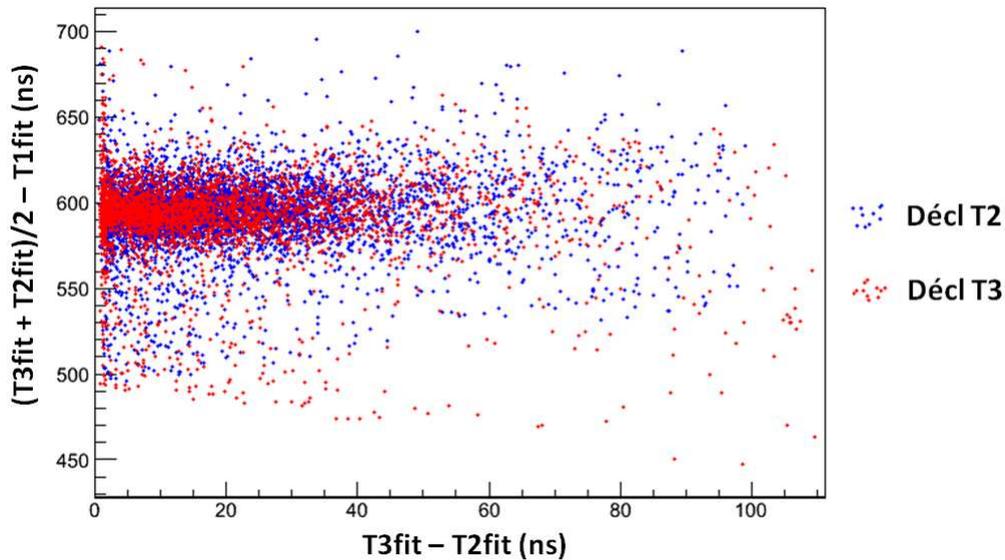


Figure 3.46: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2) < 100$ ns.

Observons le paramètre $(T3_{fit}-T2_{fit})/2-T1_{fit}$ en Figure 3.47. La distribution ne semble pas présenter d'épaulement. Cette épaulement sera aussi discuté plus tard, §4.5. Finalement l'étude de cette dissociation pourra se faire en sélectionnant les événements dont $(T3+T2)/2-T1$ est proche de 596 ns.

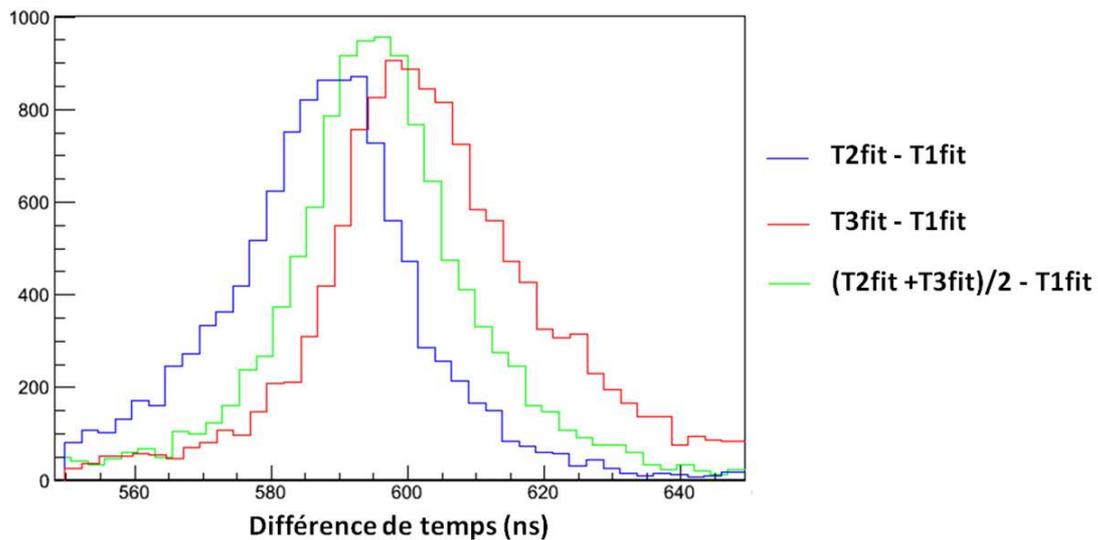


Figure 3.47: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$.

3.2. Tension d'accélération : 6kV

Pour cette tension d'accélération, les valeurs de ΔT_{2-1} simulées (SIMION[®]) pour les dissociations avec perte de 1, 2 ou 3 molécules d'eau sont respectivement 238, 383 et 1195 ns.

La fenêtre de sélection du processus de dissociation produisant le fragment $H^+(H_2O)$ est de 200 ns. Elle est déclenchée à 300 ns après le déclenchement du premier pulse (l'ion). Le déclencheur est à 600ns donc le premier pic est dans la plupart des cas compris entre 100 et 300 ns. Le nombre de points dans le fichier est fixé à 5600 points soit 700 ns. Le pic de dissociation avec perte de deux molécules d'eau est observé à 382 ns.

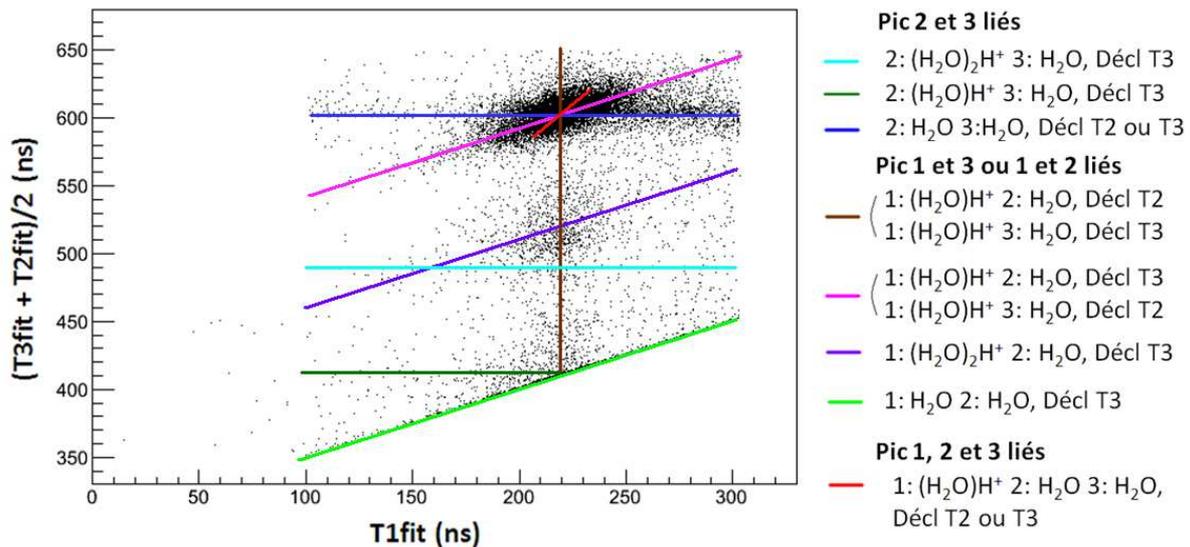


Figure 3.48: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1.

Nous observons les mêmes structures que pour 8 kV et 4 kV mais décalées compte tenu de la variation de la vitesse incidente (Figure 3.48). Les droites horizontales sont observées aux ordonnées $(600-0)=600$; $(600-238/2)=481$; $(600 - 382/2)=409$. Une droite horizontale n'est plus présente, celle correspondant aux événements où le premier pic est quelconque, le deuxième pic déclencheur est le chargé ($T_2=600$ ns) associé à la perte d'une molécule d'eau et le troisième pic le fragment neutre associé ($T_3=(600+238)=838$ ns). Ce cas n'est plus visible car la fenêtre d'acquisition (700 ns) n'est pas assez large. La droite verticale est située à $(600-382)=218$. Les trois droites de pente $\frac{1}{2}$ ont pour ordonnée à l'origine : $(0+600/2)=300$; $(238/2+600/2)=419$; $(382/2+600/2)=491$.

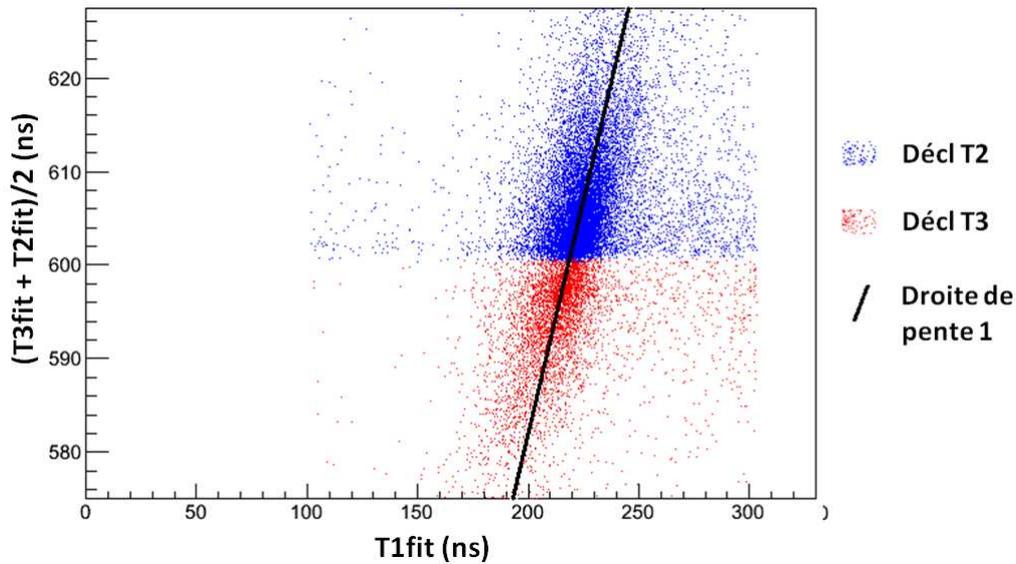


Figure 3.49: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [575,625] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 50 ns.

Le zoom sur une moyenne des temps proches du déclenchement (Figure 3.49) montre la même tendance des points à s'aligner sur une droite de pente 1.

La Figure 3.50 présente la courbe de corrélation entre $((T3fit-T2fit)/2-T1fit)$ et $(T3fit-T2fit)$. Nous n'observons ici qu'une structure évidente pour $((T3fit-T2fit)/2-T1fit) \sim 360$ ns. Par contre, l'écart de temps, $(T3fit-T2fit)_{max}$, semble être intermédiaire entre l'observation à 8 kV et 4 kV (i.e., $\sim 50-55$ ns) (cf. Figure 3.42 et Figure 3.46, respectivement).

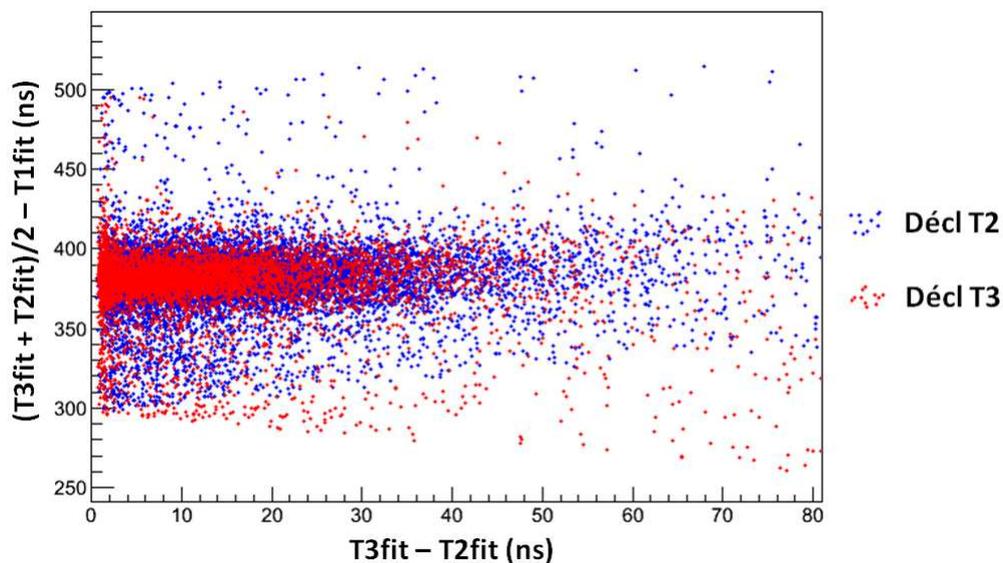


Figure 3.50: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2) < 80$ ns.

La première inspection de l'histogramme, $(T3+T2)/2-T1$, ne montre aucun épaulement apparent. Finalement l'étude de cette dissociation pourra se faire en sélectionnant les événements pour lesquels $[(T3+T2)/2-T1]$ est proche de 382 ns (Figure 3.51).

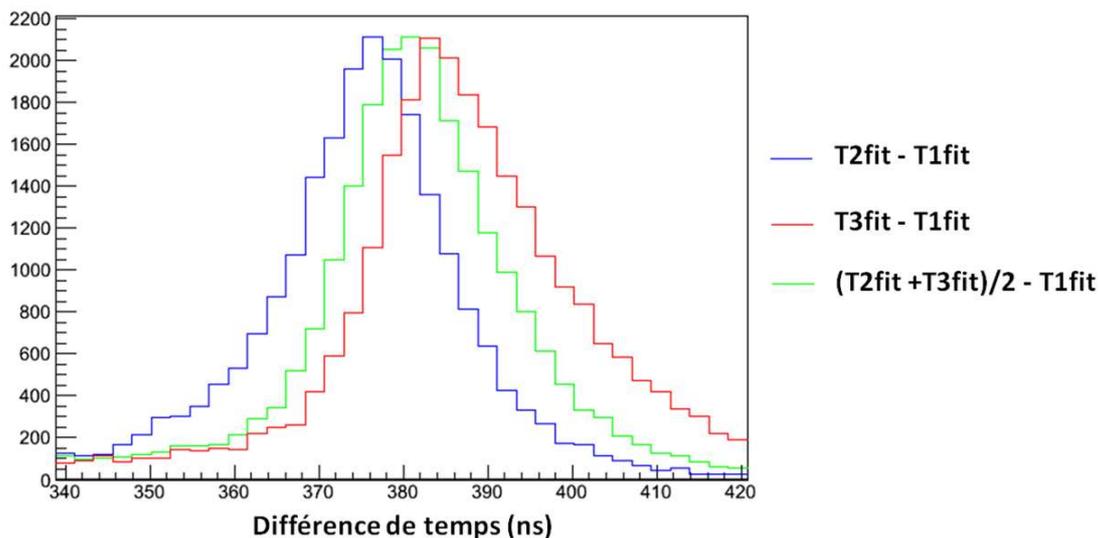


Figure 3.51: Histogramme des différences de temps T2-T1, T3-T1 et (T2+T3)/2-T1.

De cette étude comparative sur la variation de la tension d'accélération, nous constatons que la distribution (T3fit-T2fit) semble changer. Par ailleurs, celle de [(T3fit+T2fit)/2-T1fit] présente un épaulement apparent à 8 kV, mais pas à 6 kV ni à 4 kV. Cette observation nécessite une étude plus détaillée.

4. Comparaison avec des agrégats différents

4.1. Trimère d'eau lourde deutéré

Des expériences ont été menées avec des agrégats de trois molécules d'eau lourde deutérés, $D^+(D_2O)_3$, accélérés à 9,018 kV avec une tension d'extraction à 150V. Cette accélération a été choisie pour avoir la même vitesse incidente que le trimère protoné accéléré à 8kV. Dans ces conditions, les valeurs simulées (SIMION[®]) pour les dissociations avec perte de 1, 2 ou 3 molécules d'eau sont respectivement 146, 245 et 824 ns.

Nous nous intéressons à la voie de dissociation produisant D^+D_2O et 2 molécules D_2O neutres. Puisque nous avons l'écart de temps entre l'ion et le premier fragment neutre, ΔT_{2-1} dans assez similaire au cas du trimère protoné, nous déclenchons l'enregistrement dans les mêmes conditions : gate&delay (200 ns-200 ns). Par contre l'origine des temps a été fixée à 400 ns avant le déclenchement de l'enregistrement. Donc le premier pic est dans la plupart des cas compris entre 0 et 200 ns. Le nombre de points dans le fichier est fixé à 4800 points soit 600 ns. Le pic de dissociation avec perte de deux molécules d'eau est observé à 244 ns.

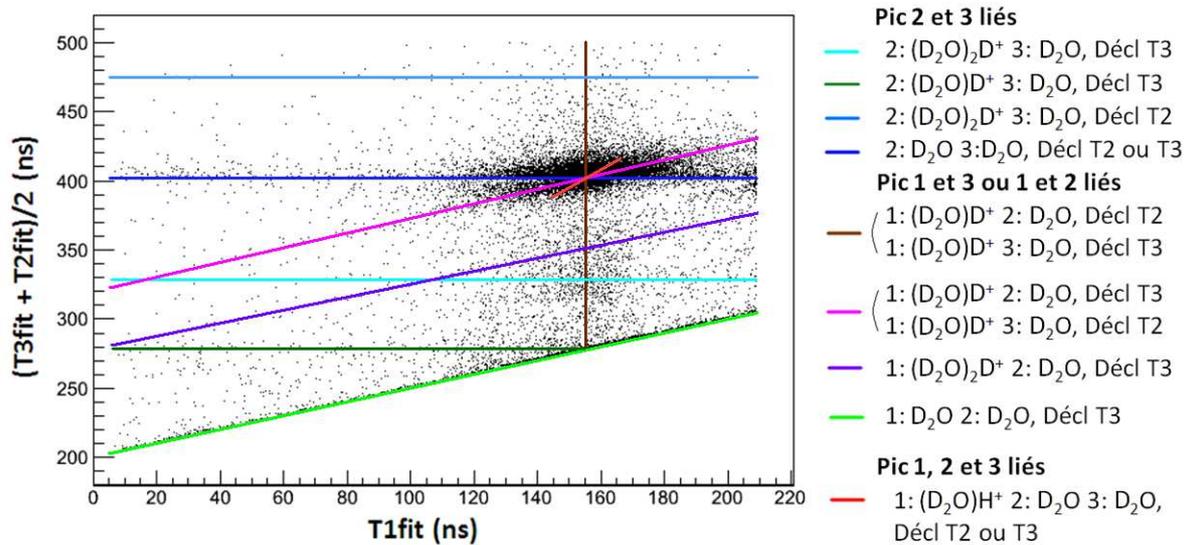


Figure 3.52: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1.

La Figure 3.52 permet de visualiser la corrélation entre la moyenne des temps des deux derniers pics et le temps du pic 1 que l'on peut comparer au diagramme obtenu avec le trimère protoné accéléré à 8kV. On retrouve les mêmes structures qu'auparavant mais décalées à cause de la masse différente. Les droites horizontales se trouvent aux ordonnées $400-0=400$; $400-146/2=327$; $400-244/2=278$; $400+146/2=473$. La droite verticale est située à $400-244=156$. Les trois droites de pente $\frac{1}{2}$ ont pour ordonnée à l'origine : $0+400/2=200$; $146/2+400/2=273$; $244/2+400/2=322$.

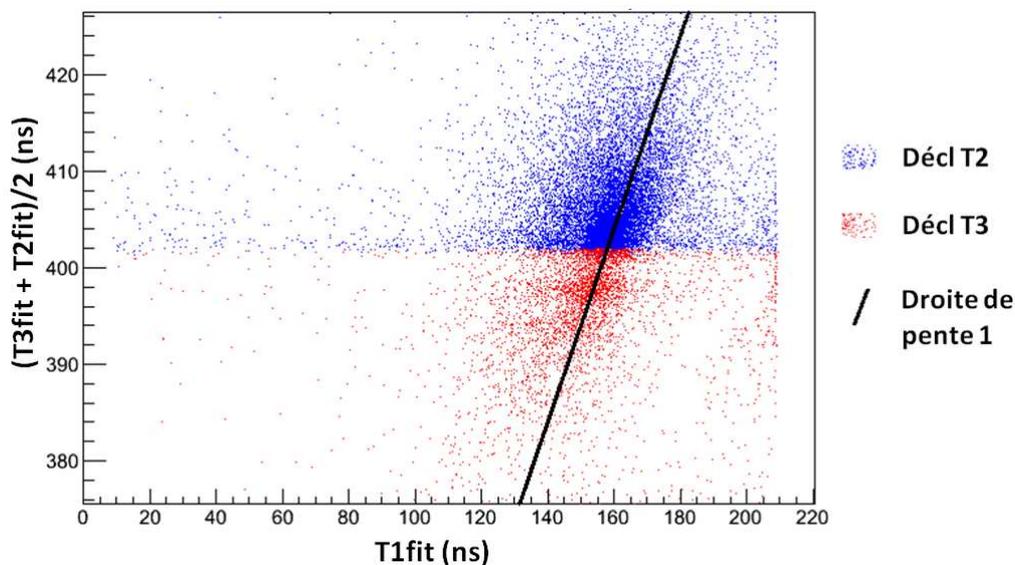


Figure 3.53: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [375,425] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 50ns.

Le zoom sur une moyenne des temps proches du déclenchement (Figure 3.53) montre la même tendance des points à s'aligner sur une droite de pente 1. On remarque une légère

dissymétrie comme pour le cas à 8 kV de tension d'accélération et 150V d'extraction mais moins prononcée.

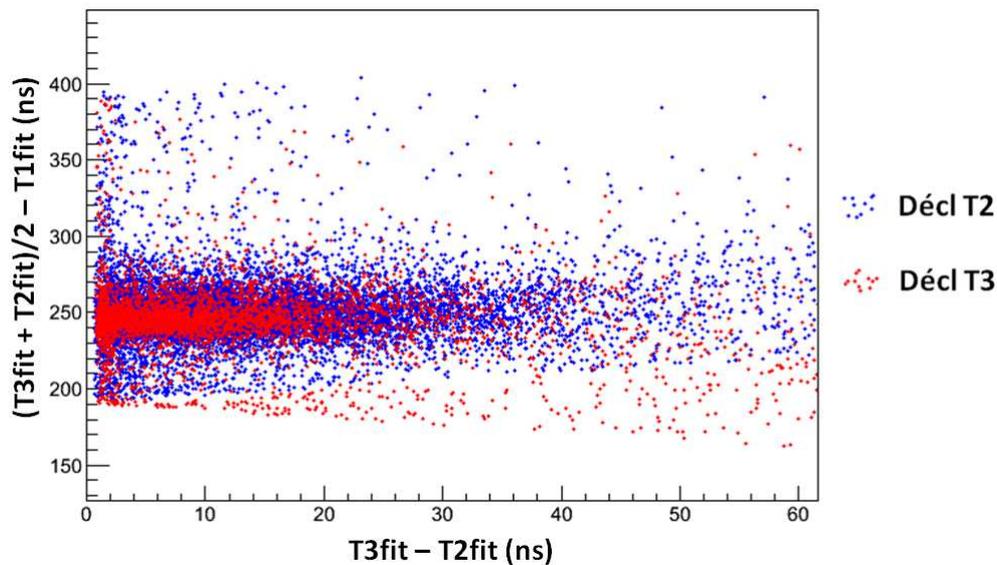


Figure 3.54: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2)<60ns$.

Finalement l'étude de cette dissociation pourra se faire en sélectionnant les évènements pour lesquels $[(T3+T2)/2-T1]$ est proche de 244 ns (Figure 3.55).

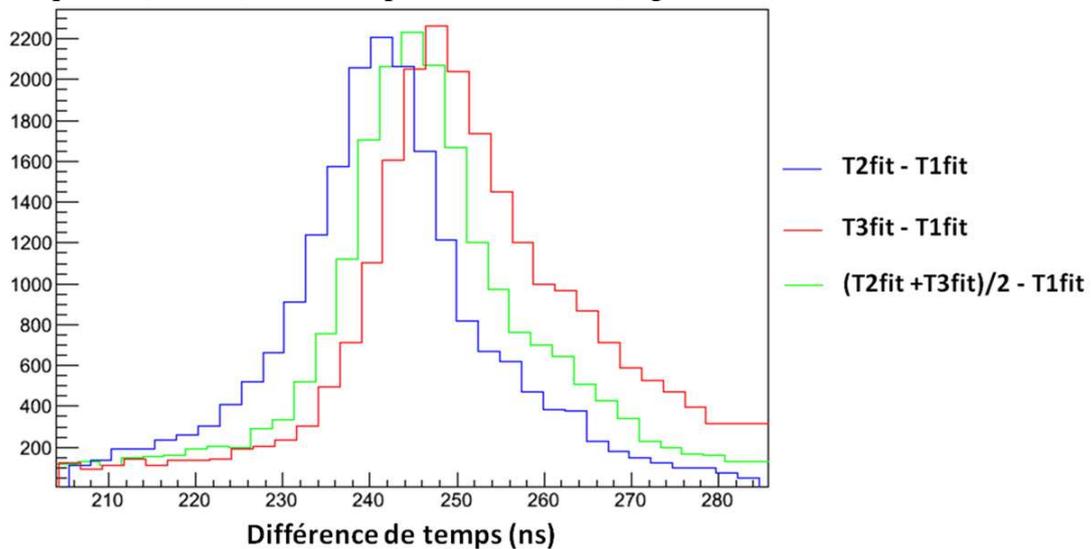


Figure 3.55: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$.

4.2. Dimère protoné

Dans ces expériences, nous étudions la dissociation du dimère d'eau protonée, $H^+(H_2O)_2$, par impact sur une cible d'argon. La fragmentation produit les ions suivants H^+ et $H^+(H_2O)$ et les fragments neutres associés. Les agrégats sont accélérés à 8 kV avec une tension d'extraction de 150V.

Avec cette masse et cette accélération, les valeurs attendues pour les dissociations avec perte de 1 ou 2 molécules d'eau sont respectivement 167 et 733 ns (SIMION[®]). Nous nous intéressons à la voie de dissociation produisant H^+ et 2 molécules d'eau. L'écart ΔT_{2-1} est

prévu à 733 ns et observé à 712 ns. Ce décalage entre simulation et mesure est plus important pour l'ion H^+ car du fait de sa faible masse il est très sensible aux champs électriques et comme nous l'avons déjà mentionné la description de la géométrie sous SIMION® a été simplifiée. Pour observer le canal voulu, nous déclenchons l'ouverture d'une porte de 200 ns pour l'enregistrement de l'événement à 590 ns du premier pic.

Le déclencheur a été fixé à 900 ns donc le premier pic est dans la plupart des cas compris entre 110 et 310 ns. Le nombre de points dans le fichier est fixé à 8000 points soit 1000 ns. Nous ne considérerons bien sûr que les événements de multiplicité égale à 3 comme pour les cas précédents.

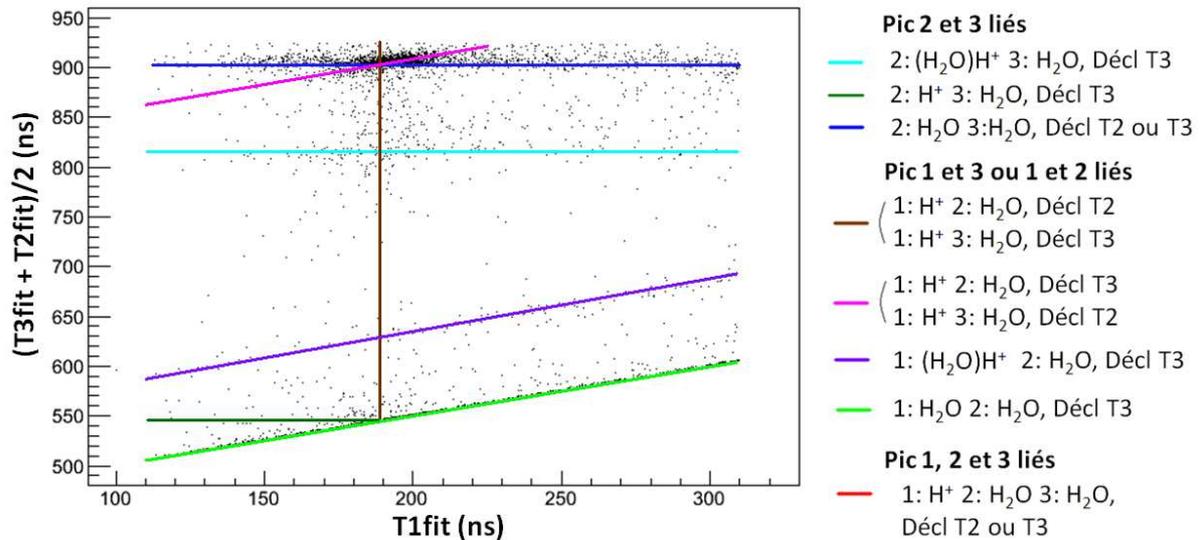


Figure 3.56: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour une multiplicité triple.

La Figure 3.56 permet de visualiser la corrélation entre la moyenne des temps des deux derniers pics et le temps du pic 1 que l'on peut comparer au diagramme obtenu avec le trimère protoné accéléré à 8 kV. On observe les mêmes structures qu'auparavant mais décalées et en moindre nombre du fait de la diminution du nombre de possibilités de dissociation. Les droites horizontales sont situées aux ordonnées $(900-0)=900$; $(900-167/2)=816.5$; $(900 - 712/2)= 544$. Une droite verticale est située à $(900-712)=188$. Les droites de pente $1/2$ ont pour ordonnée à l'origine : $(0+900/2)=450$; $(167/2+900/2)=533.5$; $(712/2+900/2)=806$.

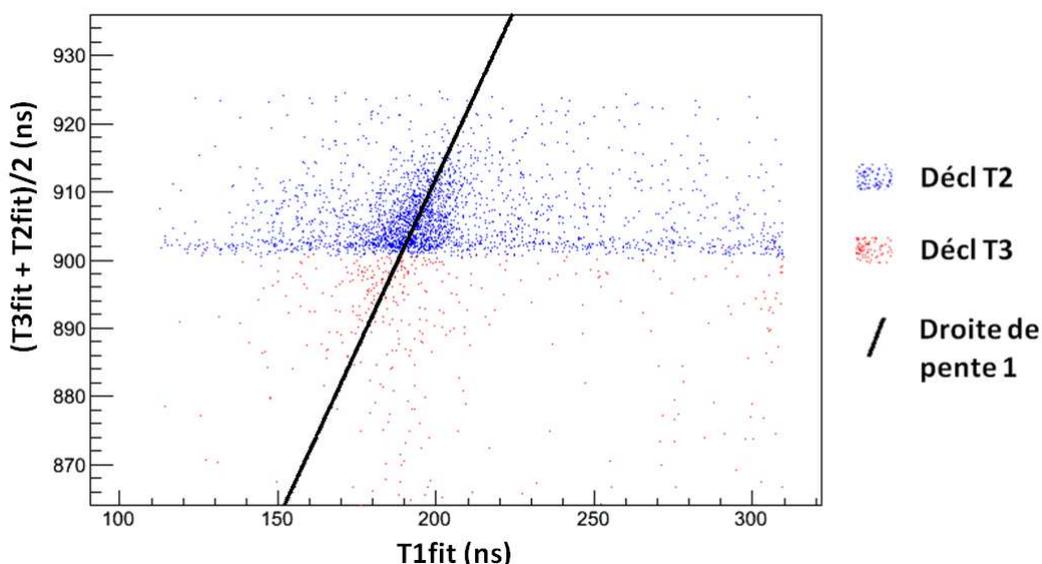


Figure 3.57: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [870,930] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 60 ns.

Le zoom sur une moyenne des temps proches du déclenchement (Figure 3.57) montre la même tendance des points à s'aligner sur une droite de pente 1.

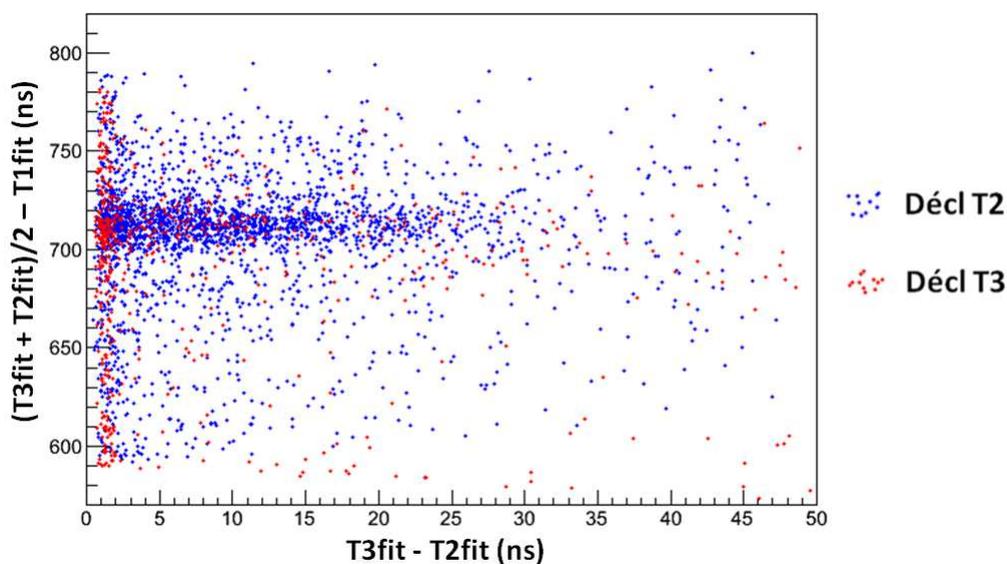


Figure 3.58: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2) < 50$ ns.

Finalement l'étude de la dissociation avec perte de deux molécules d'eau pourra se faire en sélectionnant les évènements pour lesquels $[(T3+T2)/2-T1]$ est proche de 712 ns (Figure 3.59).

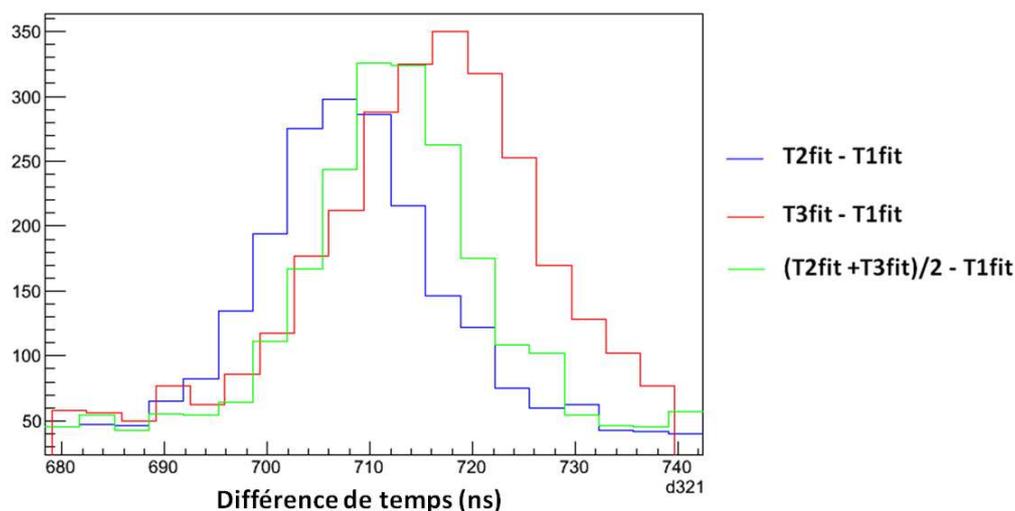


Figure 3.59: Histogramme des différences de temps (T2-T1), (T3-T1) et [(T2+T3)/2-T1].

4.3. Tétramère protoné

Des expériences ont été menées avec des agrégats protonés composés de 4 molécules d'eau, accélérés à 8 kV avec une tension d'extraction de 150V.

Avec cette masse et cette accélération, les valeurs attendues pour les dissociations avec perte de 1, 2, 3 ou 4 molécules d'eau sont 172, 236, 380 et 1192 ns, respectivement (SIMION[®]).

La fenêtre d'Acqiris est prise large (on ne sélectionne pas seulement la dissociation où le fragment $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ est produit) : delay= 100, gate = 400. Le déclencheur est à 600 ns donc le premier pic est dans la plupart des cas compris entre 100 et 500 ns. Le nombre de points dans le fichier est fixé à 5600 points soit 700 ns. Le pic de dissociation avec perte de 1, 2 ou 3 molécules d'eau est situé respectivement à 170, 236 et 376 ns. On s'intéresse à la dissociation avec perte de deux molécules d'eau et ainsi observer les graphes de multiplicité égale à 3 comme dans les cas précédents.

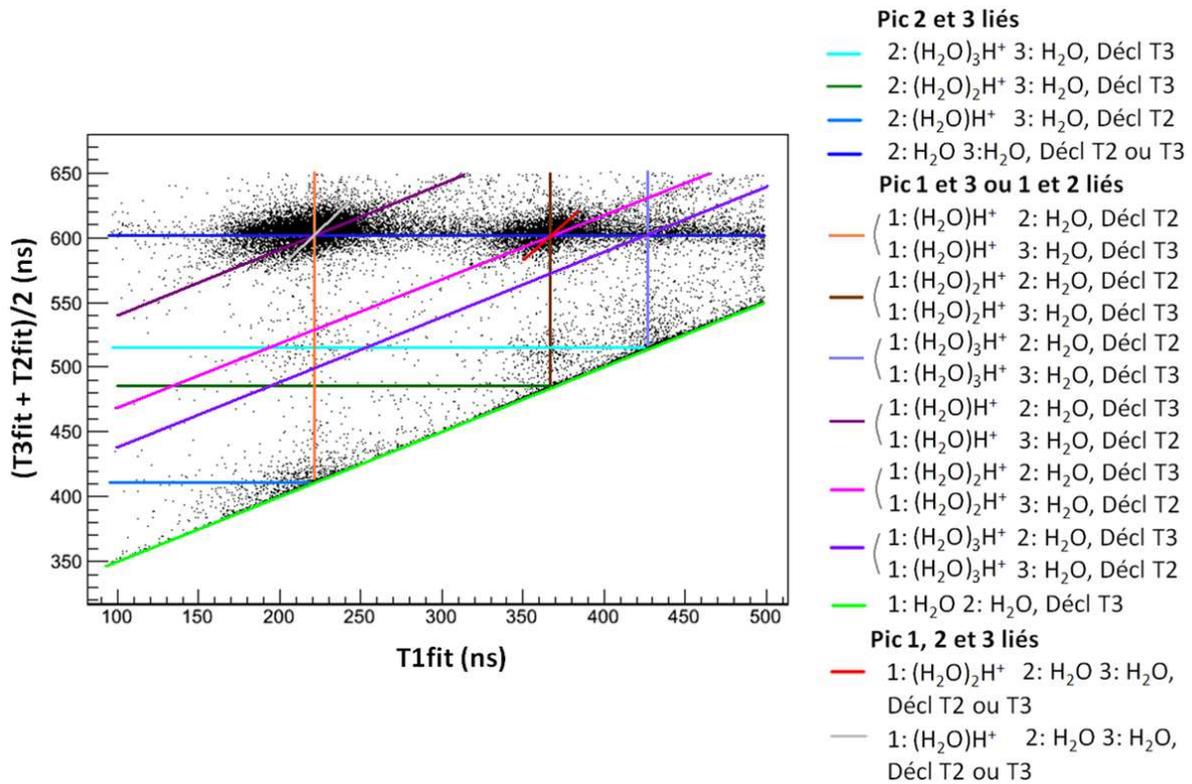


Figure 3.60: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour une multiplicité triple.

La Figure 3.60 permet de visualiser la corrélation entre la moyenne des temps des deux derniers pics et le temps du pic 1 que l'on peut comparer au diagramme obtenu avec le trimère protoné, accéléré à 8kV. On retrouve les mêmes structures qu'auparavant mais décalées et en plus grand nombre du fait de la grande fenêtre d'acquisition. Les droites horizontales se situent aux ordonnées $(600-0)=600$; $(600-172/2)=514$; $(600-236/2)=482$; $(600-380/2)=410$. Les droites verticales sont situées à $(600-380)=220$; $(600-236)=364$; $(600-172)=428$. Les droites de pente $\frac{1}{2}$ ont pour ordonnée à l'origine: $(0+600/2)=300$; $(172/2+600/2)=386$; $(236/2+600/2)=418$; $(380/2+600/2)=490$.

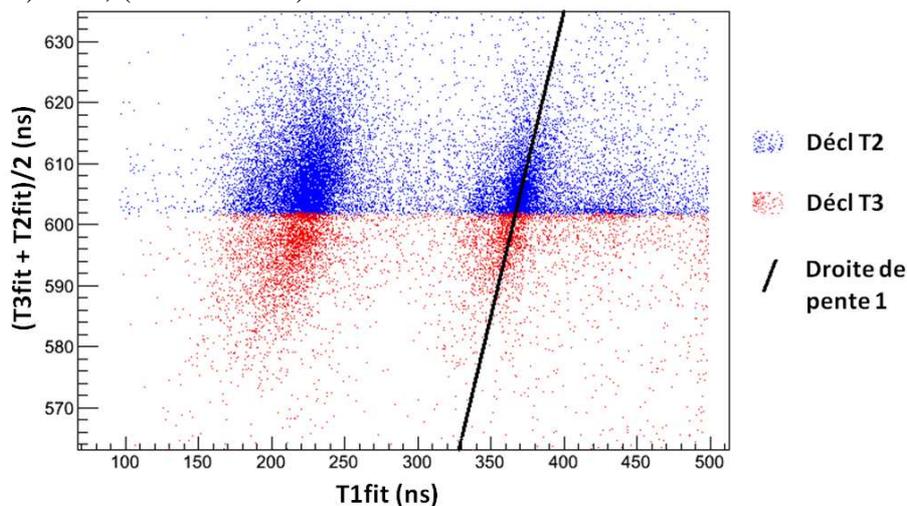


Figure 3.61: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [565,635] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 70ns.

Le zoom sur une moyenne des temps proches du déclenchement (Figure 3.61) montre la même tendance des points à s'aligner sur une droite de pente 1. La dissymétrie déjà remarquée à cette vitesse pour le trimère est visible pour le tétramère également et ce pour les deux dissociations avec perte de deux ou de trois molécules d'eau.

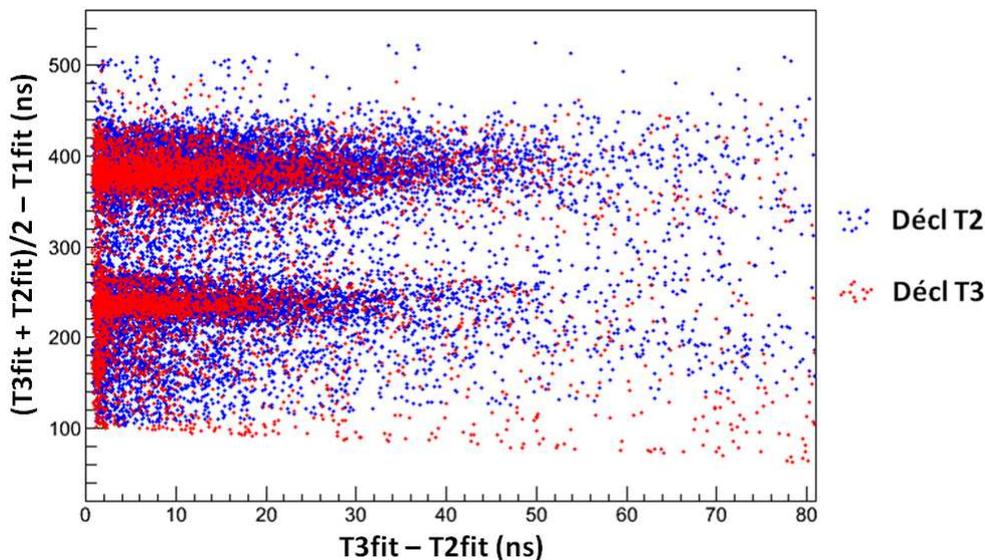


Figure 3.62: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2) < 80$ ns.

Finalement l'étude de la dissociation avec perte de deux molécules d'eau pourra se faire en sélectionnant les événements pour lesquels $[(T3+T2)/2-T1]$ est proche de 236 ns (Figure 3.63).

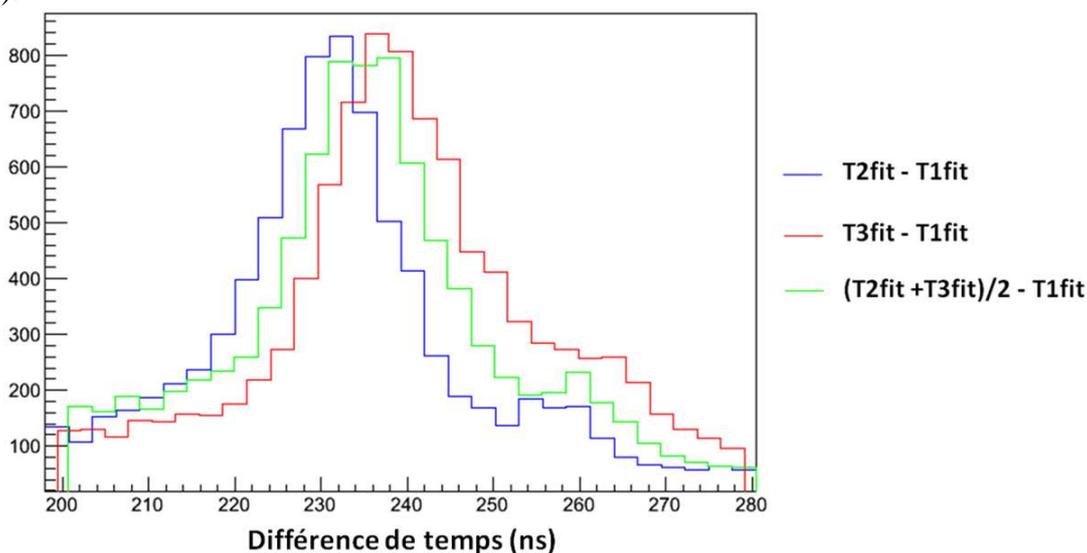


Figure 3.63: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$.

4.4. Pentamère protoné

Des expériences ont été menées avec des agrégats protonés composés de 5 molécules d'eau, accélérés à 8 kV et avec une tension d'extraction de 150V.

Avec cette masse et cette accélération, les valeurs attendues pour les dissociations avec perte de 1, 2, 3, 4 ou 5 molécules d'eau sont respectivement 182, 230, 312, 490 et 1382 ns (SIMION®).

La fenêtre d'Acqiris est prise assez large (on ne sélectionne pas seulement la dissociation où le fragment $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ est produit) : delay= 150, gate = 250. Le déclencheur est à 500 ns donc le premier pic est dans la plupart des cas compris entre 100 et 350 ns. Le nombre de points dans le fichier est fixé à 7200 points soit 900 ns. Le pic de dissociation avec perte de 2 ou 3 molécules d'eau est situé respectivement à 226 et 308 ns. On s'intéresse à la dissociation avec perte de deux molécules d'eau et ainsi observer les graphes de multiplicité égale à 3 comme pour les cas précédents.

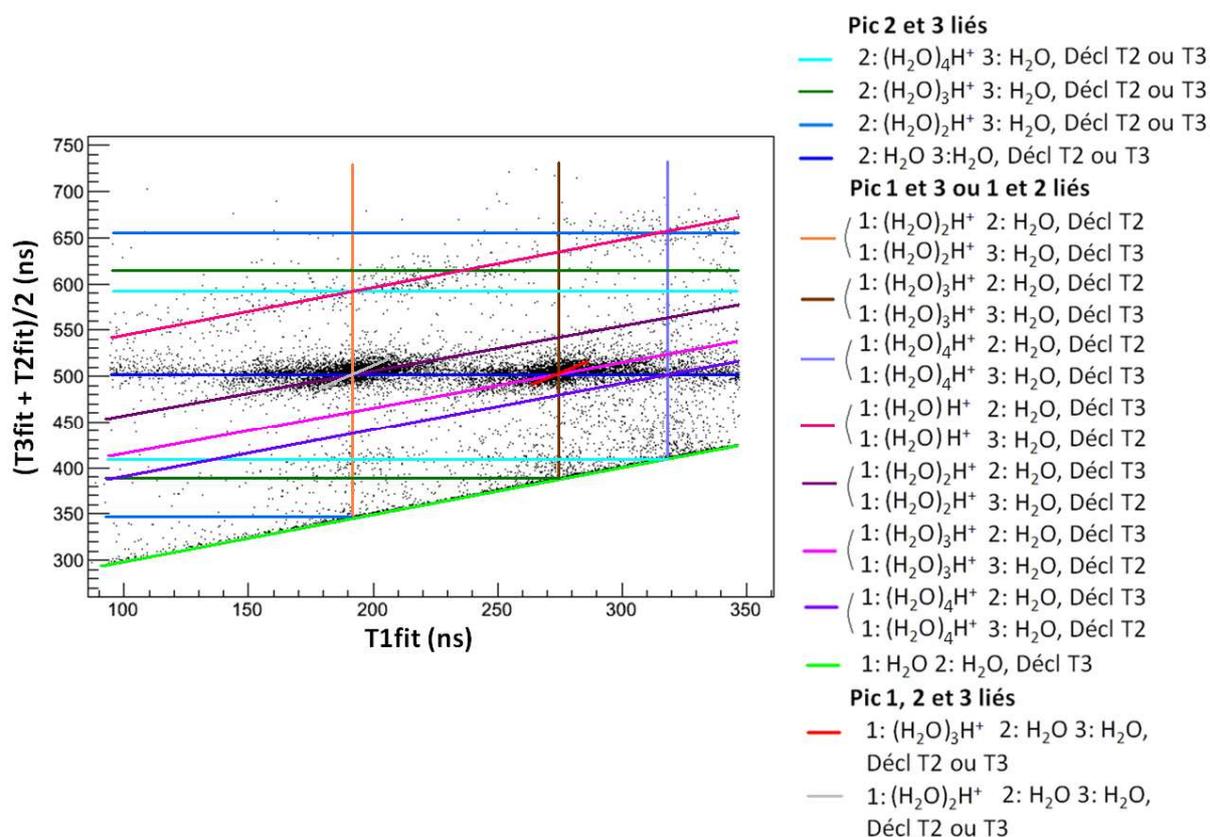


Figure 3.64: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour une multiplicité triple.

La Figure 3.64 permet de visualiser la corrélation entre la moyenne des temps des deux derniers pics et le temps du pic 1 que l'on peut comparer au diagramme obtenu avec le trimère protoné accéléré à 8 kV. On retrouve les mêmes structures qu'auparavant mais décalées et en plus grand nombre du fait de la grande fenêtre prise pour l'acquisition. Les droites horizontales se situent aux ordonnées $(500-0)=500$; $(500-182/2)=409$; $(500-226/2)=387$; $(500-308/2)=346$; $(500+182/2)=591$; $(500+226/2)=613$; $(500+308/2)=654$. Les droites verticales sont situées à $(500-308)=192$; $(500-226)=274$; $(500-182)=318$. Les droites de

pente $\frac{1}{2}$ ont pour ordonnée à l'origine: $(0+500/2)=250$; $(182/2+500/2)=341$;
 $(226/2+500/2)=363$; $(308/2+500/2)=404$; $(490/2+500/2)=495$.

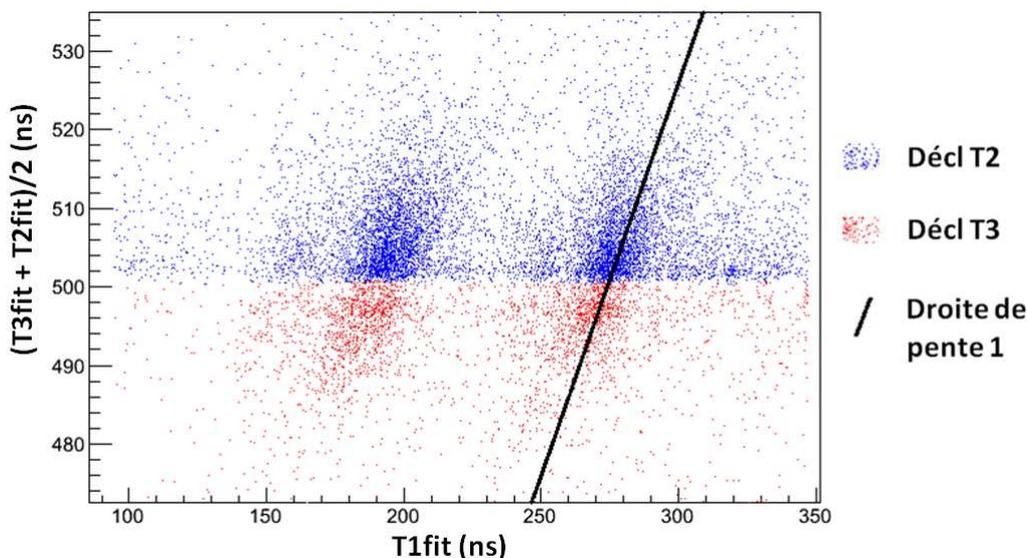


Figure 3.65: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [470,530] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 60ns.

Le zoom sur une moyenne des temps proches du déclenchement (Figure 3.65) montre la même tendance des points à s'aligner sur une droite de pente 1. La dissymétrie déjà remarquée à cette vitesse pour le trimère est visible pour le pentamère également et ce pour les deux dissociations avec perte de deux ou de trois molécules d'eau.

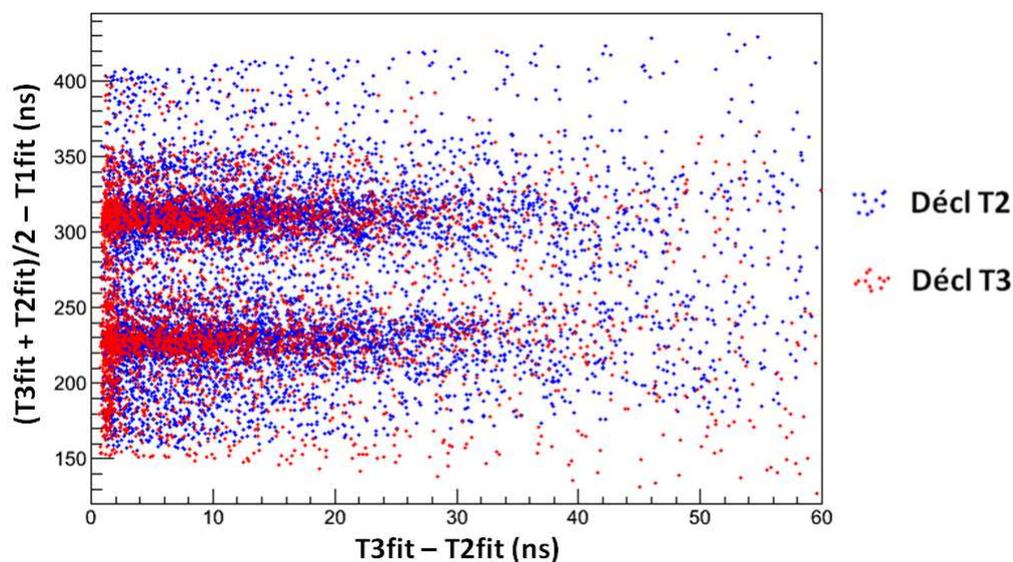


Figure 3.66: Corrélation entre $[(T_3+T_2)/2 - T_1]$ et $(T_3 - T_2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T_3 - T_2) < 60$ ns.

Finalement l'étude de la dissociation avec perte de deux molécules d'eau pourra se faire en sélectionnant les événements pour lesquels $[(T_3+T_2)/2 - T_1]$ est proche de 226 ns (Figure 3.67).

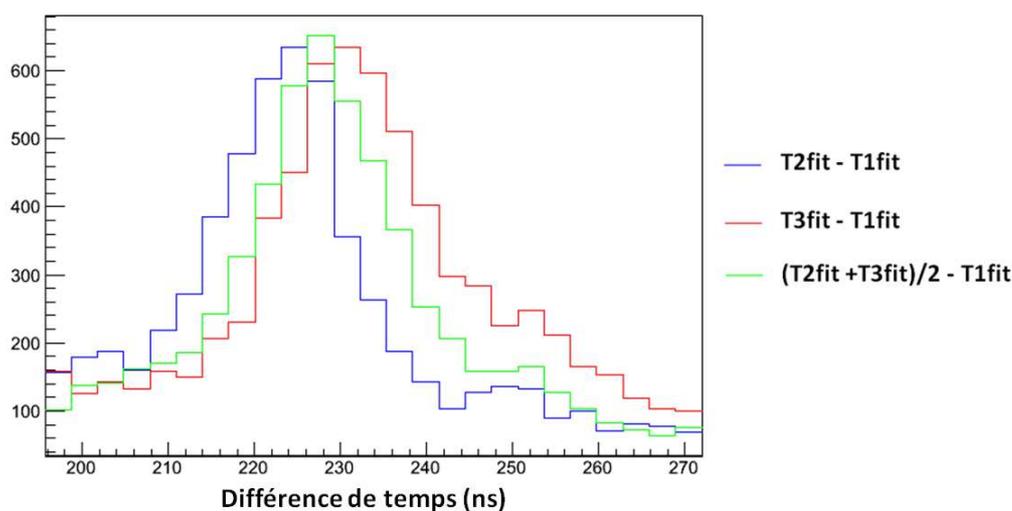


Figure 3.67: Histogramme des différences de temps T2-T1, T3-T1 et (T2+T3)/2-T1.

5. Caractérisation du fragment chargé

Les analyses que nous avons développées nous ont permis de comprendre l'ensemble des évènements enregistrés et cela nous permet maintenant de ne sélectionner que les évènements recherchés. Au vu des différents histogrammes, le mélange d'évènements nous perturbe peu et les fichiers concernés présentent des caractéristiques facilement reconnaissables.

Dans tous les cas observés avec une multiplicité égale à 3, l'histogramme du paramètre $[(T3+T2)/2-T1]$ se place entre les histogrammes des paramètres (T2-T1) et (T3-T1), il est plus symétrique que ces derniers et de largeur sensiblement égale. C'est ce résultat qui nous confirme dans le choix de ce paramètre pour reconnaître le fragment chargé.

Cependant les pics observés pour $[(T3+T2)/2-T1]$ présente dans certaines conditions expérimentales, une asymétrie plus ou moins prononcée caractérisée par un épaulement (trimère protoné et deutéré d'énergie 8 keV pour une extraction de 150V ; tétramère et pentamère 8 keV pour une extraction de 150V). Une étude de l'influence de la tension d'extraction avait été précédemment effectuée dans le cas du pentamère d'eau protoné². Le phénomène se présente sur tous les pics de dissociation (Figure 3.68 gauche). En agrandissant par exemple la région liée à la perte de trois molécules d'eau (Figure 3.68 droite), il apparaît très clairement que le centre du pic est très légèrement décalé vers la droite quand la tension d'extraction augmente et un épaulement est de plus en plus visible.

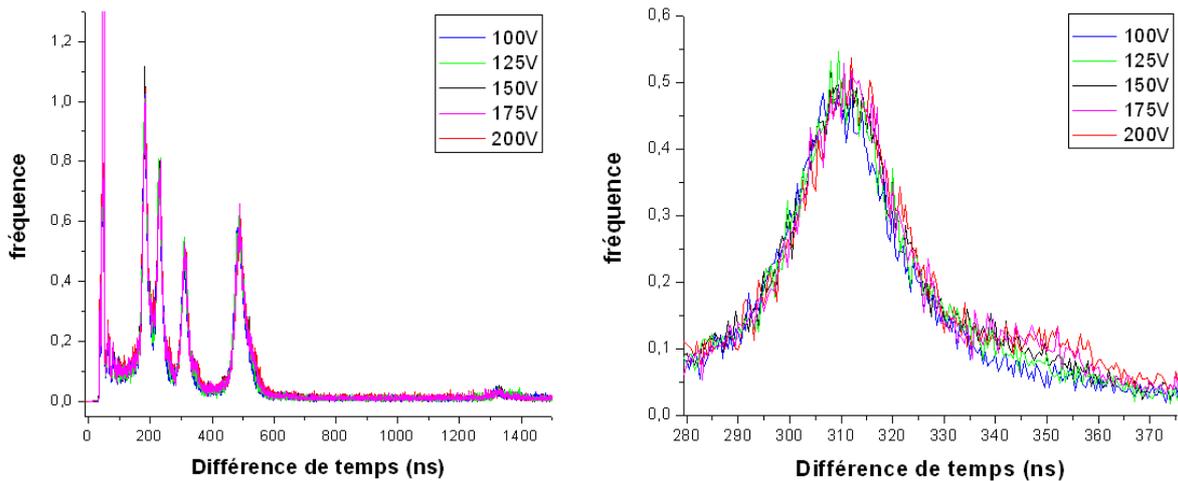


Figure 3.68: Influence de la tension d'extraction sur la forme des pics. Gauche: spectre de dissociation du pentamère à 8keV pour différentes tensions d'extraction. Droite: zoom sur le pic de dissociation avec perte de 3 molécules d'eau.

Toutefois, nous avons vérifié que l'apparition de cet épaulement n'est pas dû à une modification de paramètres expérimentaux (e.g., dérive du champ magnétique, etc ...). En effet, nous pouvons sélectionner exclusivement la région correspondante à l'épaulement. Nous avons vérifié que les épaulements correspondaient à des événements répartis sur toute la durée des acquisitions (Figure 3.69).

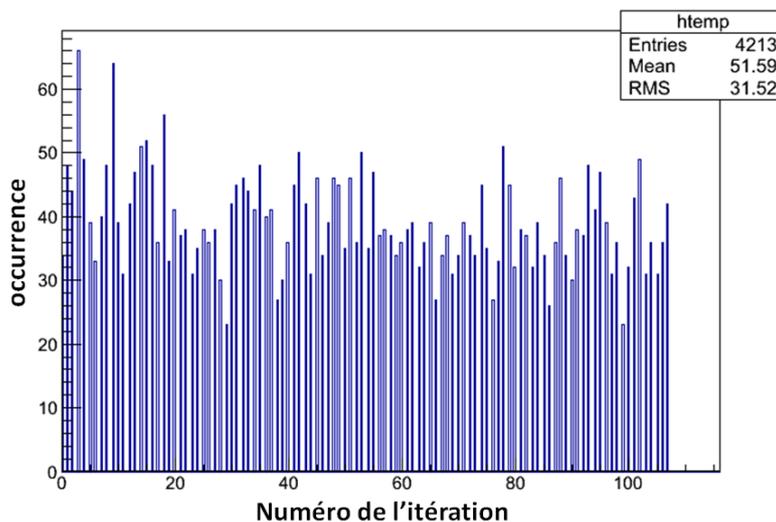


Figure 3.69: Nombre de fichiers dans chaque itération correspondant à des événements dans l'épaulement du pic pour l'expérience du trimère protoné à une énergie incidente de 8 keV et pour une extraction de 150V.

Nous avons cherché à comprendre l'origine de cet épaulement. Sa position semble varier suivant les cas (entre 20 et 30 ns de plus par rapport au pic) mais les écarts ne correspondent pas à un fragment particulier. Néanmoins, nous avons étudié si une dissociation de l'ion parent sur le diaphragme à l'entrée de la zone de collision pouvait en être l'origine. Ce diaphragme est épais et présente donc une surface d'interaction qui pourrait être à l'origine de dissociations observées³. Le tableau 1, ci-dessous, présente les résultats de la simulation

(SIMION[®]) permettant de comparer les différences de temps attendues entre les fragments chargés et neutres selon l'endroit de la collision et compte tenu de la tension d'extraction.

agrégat incident	Energie	tension d'extraction	dt si collision au centre de la zone de collision	dt si collision à l'entrée de la zone de collision	distance entre les deux dt trouvés
(H ₂ O) ₃ H ⁺	8 keV	0 V	269 ns	269 ns	0 ns
(H ₂ O) ₃ H ⁺	8 keV	150 V	273 ns	297 ns	24 ns
(D ₂ O) ₃ D ⁺	9,018 keV	150 V	245 ns	267 ns	22 ns
(H ₂ O) ₄ H ⁺	8 keV	150 V	236 ns	259 ns	23 ns
(H ₂ O) ₅ H ⁺	8 keV	150 V	230 ns	252 ns	22 ns
(H ₂ O) ₂ H ⁺	8 keV	150 V	733 ns	773 ns	50 ns
(H ₂ O) ₃ H ⁺	6 keV	150 V	383 ns	419 ns	36 ns
(H ₂ O) ₃ H ⁺	4 keV	150 V	603 ns	663 ns	60 ns

Tableau 3.1 : Différence de temps trouvée avec SIMION[®] pour la perte de deux molécules d'eau suivant le lieu de la dissociation dans les différents cas étudiés.

Les différences de temps obtenus par la simulation entre l'entrée de la zone de collision et le centre sont compatibles avec le décalage entre le pic de dissociation et son épaulement observés dans les différents cas étudiés précédemment. Tout se passe comme si nous avions un deuxième point source, qui corroborerait avec l'idée évoquée de la dissociation de l'ion parent sur le diaphragme épais. En effet, ce type de processus de SID⁴ (Surface Induced Dissociation) ou Grazing-SID est observé lorsque le faisceau incident est en incidence rasante par rapport à la surface^{3,5}. Par exemple, il a ainsi été observé la perte de molécule du radical méthyl CH₃ lors des expériences de dissociation des ions N(CH₃)₄⁺⁶.

Les cas où l'épaulement n'est pas visible correspondent aux cas où la différence de temps est identique (extraction nulle) ou au cas où la contribution serait situé au delà de la fenêtre d'observation (dimère, trimère à 4 et à 6 keV). Il est possible aussi qu'aux énergies de 4 et 6 keV, les ions d'incidence rasante ait une trajectoire différente. Dans le prochain dispositif, le diaphragme plus fin ne présentera pas autant de surface et devrait moins influencer sur les événements observés.

Toutefois la présence de cet épaulement n'empêche en rien la sélection de la dissociation à l'aide du paramètre [(T3+T2)/2-T1].

6. Interprétation de l'indépendance entre [(T3+T2)/2-T1] et [T3-T2]

Dans l'ensemble des cas étudiés relatifs à la perte de deux molécules d'eau, nous avons observé que le paramètre [(T3+T2)/2-T1] présente une indépendance vis-à-vis du paramètre T3-T2 (e.g., Figure 35). Le premier paramètre nous indique la nature de l'ion fragment et le deuxième, la distribution de l'écart entre les deux fragments neutres. Cette différence de temps neutres doit être liée à l'énergie libérée (KER : Kinetic Energy Released) lors de la dissociation. La fragmentation de l'agrégat parent peut s'opérer via à priori un mécanisme de dissociation directe^{7,8,9,10} produisant simultanément plusieurs fragments. Alternativement, la dissociation moléculaire peut s'opérer via un mécanisme séquentiel^{11,12}. Ce processus consiste

à l'évaporation successive de fragments. Dans le cas d'une dissociation séquentielle un des paramètres important est le temps séparant la perte successive des deux molécules d'eau, ou le temps de vie de système moléculaire métastable. En général, les temps de vie des systèmes moléculaires métastable peut aller de quelques femtosecondes à quelques microsecondes¹³. Les temps de vie typiques des agrégats d'eau électroniquement excités sont dans la gamme de 1.8 fs à 150 fs¹⁴. Il est raisonnable de penser que ceux des agrégats d'eau protonés sont du même ordre de grandeur.

Regardons maintenant si, avec nos conditions expérimentales, c'est-à-dire le cas du trimère à 8 keV avec tension d'extraction de 150V, nous pouvons mettre en évidence ces temps de vie, s'ils existent. Pour cela nous allons effectuer une simulation sous SIMION® dans le cas d'un fragment chargé $H^+(H_2O)_3$, qui perd par évaporation une première molécule d'eau conduisant à la production de l'ion $H^+(H_2O)_2^*$. Ce dernier ensuite se dissocierait dans une deuxième étape via le canal $H^+(H_2O) + H_2O$. Sur la Figure 3.70 sont reportés les résultats de cette simulation permettant d'étudier la variation de l'écart de temps entre les deux fragments neutres, ΔT_{3-2} , en fonction des temps de vie, qui pourront aller a priori, jusqu'à 30 ns (0 ns, 1,5 ns, 3 ns, 4,5 ns, 6 ns, 18 ns et 30 ns). Notons que la seconde dissociation doit se produire dans la zone d'extraction. Dans cette simulation, nous n'avons pas considéré de vitesse additionnelle acquise lors de la deuxième dissociation. Le temps séparant la perte de deux molécules d'eau induit une différence de temps d'arrivée entre les fragments neutres (Figure 3.71 droite). Sur la Figure 3.71 gauche, nous pouvons observer la dépendance entre l'écart entre les deux neutres (T_3-T_2) et les différences de temps (T_2-T_1) (bleu), (T_3-T_1) (rouge) et enfin $[(T_2+T_3)/2-T_1]$ (vert) dans la simulation effectuée. Nous observons une dépendance décroissante assez linéaire entre les deux paramètres considérés.

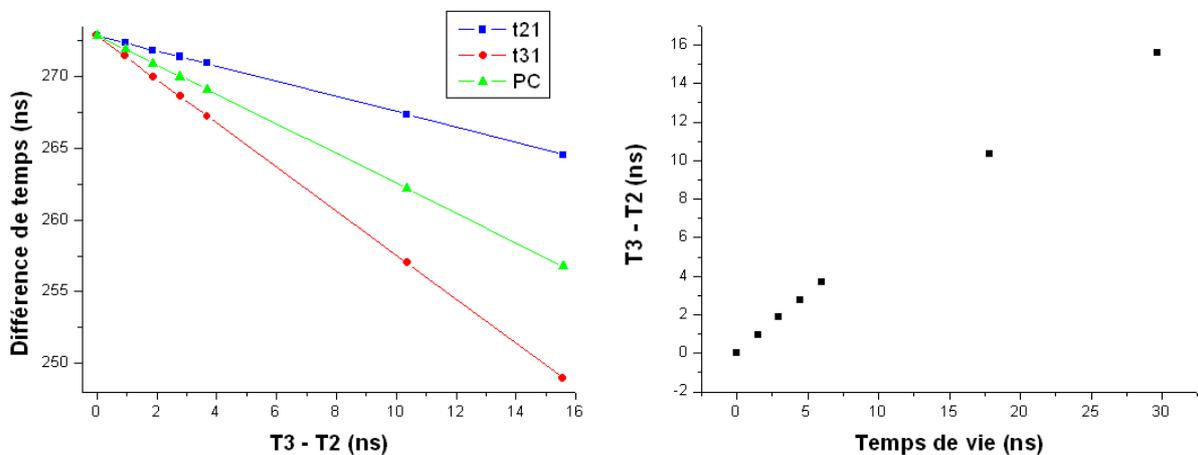


Figure 3.71: Simulation de dissociation séquentielle pour le trimère à une énergie de 8 keV et pour une tension d'extraction de 150 V. Gauche: différences de temps entre les pics 1 et 2 (bleu), entre les pics 1 et 3 (rouge) et entre le pic 1 et la moyenne des pics 2 et 3 (en vert) en fonction de la différence de temps entre les pics 2 et 3. Droite: différence de temps entre les deux fragments neutres en fonction du temps séparant les deux pertes de molécule d'eau.

Dans l'expérience réalisée sur le trimère protoné à une énergie de 8 keV et avec une tension d'extraction de 150 V (Figure 3.42), nous n'observons pas la décroissance du paramètre $[(T_3+T_2)/2-T_1]$ en fonction de (T_3-T_2) prévue par la simulation de dissociation séquentielle. Si la dissociation se fait effectivement de manière séquentielle, alors le temps de

vie doit être très court, typiquement inférieur à 1 ns. Les différences de temps entre les fragments neutres apparaissent principalement dominées par la répartition de l'énergie libérée lors de la dissociation.

Conclusion

La méthode COINTOF permet d'extraire pour chaque évènement, la multiplicité, les temps d'arrivée de chaque fragment et les différences de temps entre fragments. Ces caractéristiques permettent la sélection d'un processus de dissociation spécifique. Nous avons recherché à sélectionner la dissociation de petits agrégats d'eau protonés en un fragment chargé et deux molécules neutres.

L'analyse des corrélations temporelles sur une sélection d'évènements de multiplicité 3 a montré que la majorité des évènements enregistrés correspondent au canal recherché et que les évènements de bruit en faible proportion sont tous identifiables et pour la plupart séparables.

Par ailleurs le diagramme de corrélation du temps d'arrivée du fragment chargé et de la moyenne des temps d'arrivée des neutres présente une droite de pente un. Ainsi c'est la valeur moyenne des temps d'arrivée des neutres qui est utilisé comme référence pour mesurer le temps de vol du chargé. On observe que le temps de vol du chargé ainsi mesuré est indépendant de la différence des temps d'arrivée des fragments neutres. Ce résultat comparé aux simulations effectuées avec le logiciel SIMION[®] montrent que les dissociations se font sur une échelle de temps inférieur à la ns.

Ces résultats sont validés sur des jeux de données indépendants : dissociation du trimère protoné à différentes vitesses avec ou sans tension d'extraction, dissociation du trimère d'eau lourde deutéré, dissociation du dimère, du tétramère et du pentamère protoné. L'ensemble de ces mesures correspondent à des différences de temps variées et conduisent toutes aux mêmes conclusions tant pour la sélection des évènements et l'analyse du bruit que sur le choix du paramètre de sélection du chargé.

Bibliographie du chapitre 3

- ¹ P.H. Dawson, D.J. Douglas, *Studies of the mechanism of collision induced dissociation using a triple quadrupole*, Int. J. Mass Spectrom Ion Proc 47 121 (1983)
- ² C. Zeng, *L'irradiation des nano-particules*, rapport de stage IPNL - IPM (2009)
- ³ H. Winter, *Collisions of atoms and ions with surfaces under grazing incidence*, Phys. Reports 367 387-582 (2002)
- ⁴ V. Grill, J. Shen, C. Evans, R.G. Crooks, *Collisions of ions with surfaces at chemically relevant energies: Instrumentation and phenomena*, Rev. Sci. Instrum. 72 3149 (2001)
- ⁵ H. Junclas et al., *Fragmentation of molecules sliding along surfaces in the speed range above thermal and below Bohr velocity*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 10, 471–482 (1999)
- ⁶ S.H. Yoon et al., *Kinetics of Surface-Induced Dissociation of $N(CH_3)_4^+$ and $N(CD_3)_4^+$ Using Silicon Nanoparticle Assisted Laser Desorption/Ionization and Laser Desorption/Ionization*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 20 957–964 (2009)
- ⁷ C.M. Laperle et al., *Three-Body Dissociation Dynamics of the Low-Lying Rydberg States of H_3 and D_3* , Phys. Rev. Lett. 93 1532021 (2004)
- ⁸ G.S Ondrey, R. Bersohn, *Photodissociation dynamics of 1,3,5 triazine*, J. Phys Chem 81 4517 (1984)
- ⁹ T. Takayanagi, A. Wada, *A close-coupling study of collision-induced dissociation: three-dimensional calculations for the $He+H_2 \rightarrow He+H+H$ reaction*, Chem. Phys. 277 313-323 (2002)
- ¹⁰ A.K. Luong et al, *Three-Body Dissociation Dynamics of Excited States of $O_3(D_2O)$* , J. Phys. Chem. A 103 10237-10243 (1999)
- ¹¹ S. Zamith, P. Labastie, J.M. L'Hermite, *Fragmentation cross sections of protonated water clusters*, J. Chem. Phys. **136**, 214301 (2012)
- ¹² J. Harvey et al, *Dissociation dynamics of fluorinated ethene cations: from time bombs on a molecular level to double-regime dissociators*, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 3935–3948 (2012)
- ¹³ M. Foltin et al, *Slow metastable decay process of $(C_3H_7^+)(C_3H_8)_n$ cluster ions induced by isomerization of the propyl ion*, Phys. Rev. Lett. 68 2019 (1992)
- ¹⁴ H.T. Liu et al, *Ultrafast photo-excitation dynamics in isolated, neutral water clusters*, J. Chem. Phys. **134**, 094305 (2011)

Chapitre 4 : Distribution de la différence de temps de vol des deux molécules d'eau issues de la dissociation induite par collision d'un agrégat d'eau protoné ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=2-5$)

Introduction

Les agrégats d'atomes et de molécules ont une place particulière dans la physique: composés d'un nombre donné de constituants, leur étude se situe à l'interface entre la physique macroscopique, mettant en œuvre les outils de la physique statistique, et la physique des atomes ou des molécules isolées. On distingue habituellement plusieurs familles d'agrégats suivant le type d'interactions mises en jeu entre les constituants: Agrégats ioniques, covalents, métalliques et de Van der Waals¹. Les agrégats de molécules se rangent dans cette dernière catégorie où les constituants sont liés par des interactions dispersives ou dipolaires (permanentes ou induites). Les électrons sont principalement localisés sur les molécules qui constituent l'agrégat.

Les premiers travaux sur les agrégats ont été consacrés à l'étude de leur stabilité et de leur structure. Les propriétés de l'agrégat sont caractérisées par l'étude de la réponse du système à une perturbation donnée. Les différentes méthodes expérimentales se distinguent notamment par les procédés utilisés pour déposer l'énergie dans l'agrégat: absorption de photons, impact électronique, collision avec un atome, ou avec un ion, à basse et à haute vitesse. L'excès d'énergie apporté par ces perturbations se traduit souvent par la fragmentation de l'agrégat: dissociation unimoléculaire séquentielle, fission, multifragmentation, multi-ionisation, dissociation par capture électronique. Du point de vue théorique, le développement des études sur les agrégats est allé de pair avec le développement des méthodes numériques en chimie quantiques: méthodes Hartree-Fock et ses développements, Monte Carlo quantique et méthode de la fonctionnelle de la densité. Ces travaux couvrent l'étude des propriétés structurales (géométries, fréquences de vibration, etc...), énergétiques (énergies de liaison, énergies d'excitation, etc...) et réactionnelles (barrières d'activation, liaisons chimiques, etc...). La dissociation induite par collision a été étudiée sur une grande variété d'agrégats atomiques et moléculaires². L'énergie déposée dans la collision peut induire la perte d'un ou plusieurs constituants de l'agrégat. Les expériences réalisées alors mesurent l'abondance relative du fragment chargé résiduel en fonction de sa masse. Les résultats expérimentaux sont interprétés par le processus d'évaporation séquentielle des constituants dans le cadre du modèle d'évaporation de Klots³.

Les premières expériences d'irradiation d'agrégats moléculaires dans le domaine d'énergie du pic de Bragg ont mis en évidence une grande variété de canaux de fragmentation (multifragmentation)⁴ et montré l'enjeu de la mesure corrélée des fragments neutres et chargés résultant de l'irradiation d'un agrégat^{5,6}. C'est dans cette perspective que le dispositif DIAM associe un faisceau d'agrégats moléculaires sélectionnés en masse, un faisceau de

protons monocinétiques et le détecteur COINTOF. Une phase de test du dispositif de détection a été effectuée en observant la dissociation induite par collision d'agrégats d'eau protonés⁷.

Les petits agrégats d'eau constituent des systèmes modèles abondamment étudiés en raison de leur implication dans de très nombreux processus physico-chimiques. La question de leur structure et de la localisation de la charge est inhérente à toute expérience avec des agrégats chargés. Pour les agrégats d'eau, des questions de structure et de solvation du proton se posent. P. Kebarle et al. furent les premiers à proposer la notation $H^+(H_2O)_n$ plutôt que $H_3O^+(H_2O)_n$ pour les agrégats d'eau de petite taille ($n < 7$). Cette question de la forme de solvation du proton est directement reliée à l'anormale mobilité du proton en solution (cinq fois supérieure à celle de K^+ , sept fois à celle de Na^+). A la fin des années 1990, N. Agmon⁸ proposa un mécanisme mettant en jeu les formes "Eigen" $H_9O_4^+$ (soit H_3O^+ associé à trois molécules d'eau, proposé en 1954 par M. Eigen et al.⁹) et "Zundel" $H_5O_2^+$ (soit H^+ entouré de deux molécules d'eau¹⁰) en se basant sur les résultats expérimentaux accumulés depuis un demi-siècle (notamment sur le fait que la mobilité du proton augmentait avec la température et donc avec la scission du nombre de liaisons hydrogènes). Ces deux structures Eigen et Zundel sont présentées sur la figure 3.1.

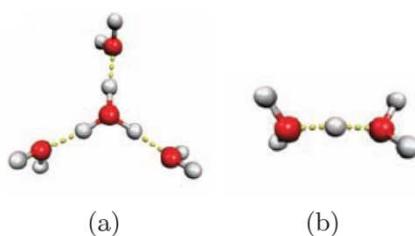


Figure 4.1: (a) Forme Eigen $H_9O_4^+$ (b) Forme Zundel $H_5O_2^+$.

Différents expériences de dissociations induites par collision (CID) sur des agrégats d'eau protonés sélectionnés en masse ont été précédemment effectuées. T.F. Magnera et al.¹¹ ont ainsi déterminé l'énergie libérée par la perte d'une molécule d'eau, mettant en évidence notamment la stabilité de $H^+(H_2O)_{21}$ déjà observé par ailleurs. P.B. Armentrout et al. ont mesuré les différentes sections efficaces (perte de molécules d'eau, transfert de proton. . .) lors de réaction entre des agrégats d'eau $H^+(H_2O)_n$ ($n=1-4$) avec de l'ammoniaque 74 avec xénon pour $n=1-5$ ¹² Toutes ces mesures ont été effectuées à des énergies dans le centre de masse comprises entre 50 meV et 20 eV. Y. Kawai et al. ont mesuré, pour des agrégats protonés composés de deux à six molécules d'eau et à des énergies comprises entre 0.05 et 2 eV dans le centre de masse, les sections efficaces d'incorporation et de dissociation lors de réaction avec l'acétone¹³. Ils ont également effectué des mesures similaires en utilisant le diméthylsulfoxyde (DMSO) à la place de l'acétone¹⁴. S. Tomita et al.¹⁵ ont mesuré quant à eux les sections efficaces de fragmentation pour des agrégats $H^+(H_2O)_n$ ($n=1-100$) sur He et Xe à une énergie du laboratoire de 50 keV. Dernièrement, à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, ont été mesurées les spectres de masse des fragments chargés issus de la dissociation induite par collision d'agrégats de molécules d'eau protonés de taille comprise entre $n=1$ à $n=21$ par collision sur un gaz d'argon⁶.

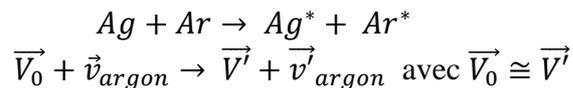
Toutefois dans toutes ces expériences de CID d'agrégats d'eau protonés, les principaux fragments observés sont les ions moléculaires résiduels⁶⁻¹⁶. Ainsi, la dissociation d'agrégats d'eau protonés de petite taille (du dimère au pentamère) est apparue comme une situation test permettant la mise au point de la stratégie d'analyse tout en accédant à des

informations originales sur les fragments neutres issus de la dissociation. C'est l'objet du chapitre présent.

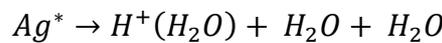
1. Relation entre la différence de temps de vol des fragments neutres et les observables moléculaires

1.1. Différence de temps de vol et différence des vitesses des deux molécules dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat

Dans les expériences que nous avons menées, nous nous sommes particulièrement intéressés à la collision d'un agrégat moléculaire accéléré (Ag) avec un atome d'argon (Ar) (vitesse thermique). Cette collision porte l'agrégat moléculaire dans un état excité (Ag*) induisant la fragmentation de ce dernier:



Dans le chapitre précédent, nous avons montré notre capacité à identifier, parmi un mélange d'événements de dissociation, ceux qui correspondent à ce type de dissociation produisant majoritairement deux molécules d'eau (H₂O) :



Soient $\vec{v}_{chargé}$, \vec{v}_{n1} et \vec{v}_{n2} la vitesse des fragments chargé et neutres dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat. Dans le référentiel du laboratoire par composition des vitesses on a :

$$\vec{V}_{n1} = \vec{v}_{n1} + \vec{V}' \cong \vec{v}_{n1} + \vec{V}_0$$

$$\vec{V}_{n2} = \vec{v}_{n2} + \vec{V}' \cong \vec{v}_{n2} + \vec{V}_0$$

Expérimentalement, nous avons accès à la mesure de la différence de temps de vol des deux fragments neutres issus de la dissociation d'un agrégat donné. Le détecteur est situé à une distance d et la normale au plan de détection est notée \vec{u} . La différence de temps de vol peut donc s'écrire :

$$\Delta t = \frac{d}{\vec{V}_{n1} \cdot \vec{u}} - \frac{d}{\vec{V}_{n2} \cdot \vec{u}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta t \approx \frac{d}{(\vec{V}_0 \cdot \vec{u})^2} \cdot (\vec{V}_{n2} - \vec{V}_{n1}) \cdot \vec{u}$$

$$\langle \Rightarrow \rangle \Delta t \approx \frac{d}{V_0^2} \cdot (\vec{v}_{n2} - \vec{v}_{n1}) \cdot \vec{u}$$

$$\langle \Rightarrow \rangle \Delta t \approx \frac{d}{V_0^2} \cdot \vec{v}_d \cdot \vec{u}$$

Quand on considère la différence de vitesse entre les fragments neutres après la collision dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat, nous pouvons proposer deux hypothèses simples :

- La perte de ces deux molécules d'eau se fait de manière décorrélée c'est-à-dire que les fragments neutres partent avec des vecteurs vitesse formant un angle α quelconque. Nous appellerons ce modèle le modèle sans corrélation entre les directions des vitesses des deux fragments neutres.
- Les fragments neutres partent dans des directions relatives déterminées par la structure de l'agrégat moléculaire au moment de la collision. Leurs vecteurs vitesses forment un angle $\alpha = \alpha_c$. Nous appellerons ce modèle le modèle avec corrélation des directions des vitesses des deux fragments neutres.

1.1.1. Modèle sans corrélation entre les directions des vitesses des deux fragments neutres

Ce modèle fait référence à la dissociation séquentielle des agrégats, interprétée par un modèle statistique. Dans le cas d'une extraction nulle dans le dispositif d'analyse (cf chapitre 1), le temps séparant la perte des molécules d'eau n'a pas d'influence sur les différences de temps observés. Nous exposerons dans un deuxième temps le cas d'une extraction non nulle.

Dans le centre de masse, les vecteurs vitesses des fragments neutres forment un angle quelconque. Soient v_{n1} et v_{n2} les modules des vitesses des neutres 1 et 2, θ_1 et θ_2 les angles de projection sur l'axe x (normale au détecteur) des vitesses des neutres 1 et 2 (sans relation entre eux donc), et v_0 la vitesse initiale de l'agrégat. Compte tenu de l'énergie initiale de l'ion parent (8keV) et de l'énergie typique pour une dissociation ($\sim 4\text{eV}$), nous pouvons négliger le terme lié à la vitesse acquise par les fragments neutres lors de la dissociation, $v_{n1,n2}$ devant la vitesse initiale du parent V_0 , alors dans le référentiel de notre numériseur ADC, nous pouvons exprimer la différence de temps de vol en fonction de la longueur L entre la dissociation et le détecteur:

$$\Delta T_{neutres} \approx \frac{d}{V_0^2} (v_{n1} \cdot \cos \theta_1 - v_{n2} \cdot \cos \theta_2)$$

L'énergie de dissociation associée à la perte de la première molécule est prise ici à 1eV^{17} . Elle correspond en première approximation à la différence d'énergie de formation d'un trimère et celle d'un dimère d'eau protonée. L'évaporation de la deuxième molécule d'eau est un peu plus coûteuse en énergie : 1.45eV^{18} . Ces valeurs nous permettent d'évaluer les modules des vitesses des deux neutres. Le dernier paramètre de notre modèle concerne le temps de vie de l'ion métastable. Ce temps doit être au moins de l'ordre d'un mouvement

intermoléculaire. Une étude de dynamique dans un trimère protoné montre que le mouvement passe par un point « selle » en 80fs ¹⁹(Figure 4.2)

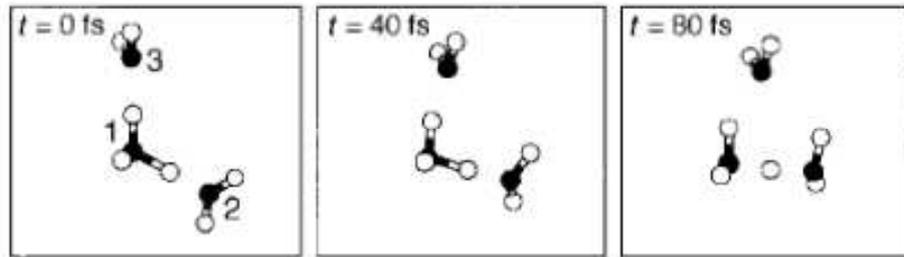


Figure 4.2: mouvement intermoléculaire dans un trimère d'eau protonée ¹⁸.

Dans le principe, le traitement du processus séquentiel se fait en deux étapes. Dans la première étape, l'agrégat perd une molécule d'eau après la collision. Ensuite, l'agrégat de taille n-1 métastable va après un certain temps, perdre la deuxième molécule d'eau.

De la même manière que précédemment, nous allons considérer pour chaque étape, la dissociation dans le référentiel du centre de masse associé avant de faire la composition des vitesses. Notons toutefois que, après l'étape d'évaporation de la première molécule d'eau, l'agrégat de taille n-1 est soumis à un champ électrique si l'extraction est non nulle. De fait pendant le temps de vie de l'ion métastable, il peut acquérir une vitesse obtenu par :

$$q\vec{\epsilon} = m_{n-1} \cdot \frac{d\vec{v}_c}{dt}$$

où m_{n-1} représente la masse de l'agrégat chargé de taille n-1, $\vec{\epsilon}$ le champ électrique appliqué dans la zone et q la charge de l'ion ($q = +1$). Le champ électrique est pris comme colinéaire à la direction de propagation du faisceau d'ions incidents.

La Figure 4.3 présente pour une extraction nulle et une extraction de 300V/cm (champ appliqué dans nos expériences), la distribution de $\Delta T_{neutres}$, simulée avec l'énergie de l'ion incident, $H^+(H_2O)_3$ prise à 4 et à 8kV et un temps de vie de l'ion $H^+(H_2O)_2$ métastable de 80 fs. Nous voyons que le champ d'extraction appliqué dans nos expériences a peu d'influence sur la distribution des $\Delta T_{neutres}$ pour le temps de vie considéré.

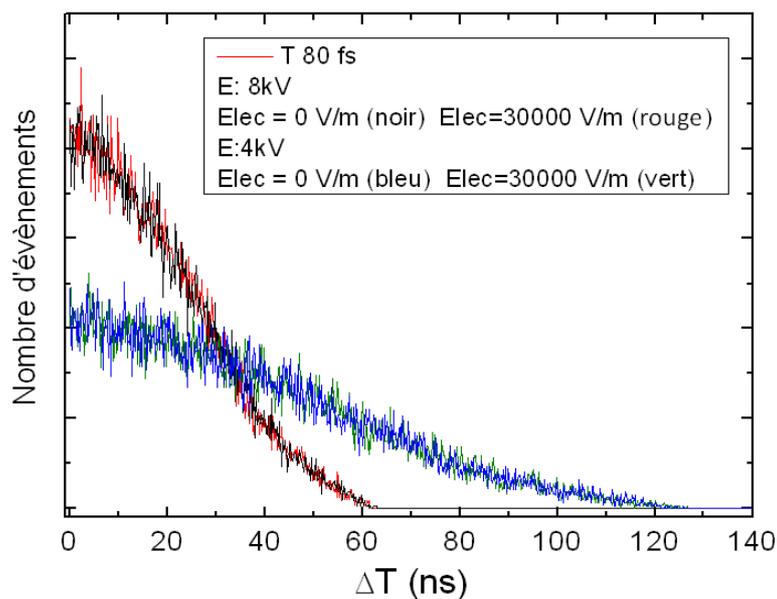


Figure 4.3: Histogramme de $\Delta T_{neutres}$ pour deux valeurs de champs électrique : 0 et 300 V/cm

Toutefois, le temps de vie d'un ion métastable peut aller jusqu'à la microseconde, comme par exemple, l'expulsion d'une molécule de butane, C_4H_{10} , provenant d'un agrégat $(C_4H_{10})C_4H_7^{+20}$ ou de propane, C_3H_8 , dans un agrégat $(C_3H_8)C_3H_7^{+21}$.

Nous allons alors regarder pour différentes valeurs de temps de vie de l'ion métastable, τ . La Figure 4.4 montre cette comparaison. L'énergie de l'ion parent incident est prise à 8keV et le champ électrique à 300V/cm. Pour des valeurs de temps inférieures à 20 ns (rose), nous n'observons pas de différence appréciable dans la distribution des $\Delta T_{neutres}$. Pour une dissociation séquentielle de l'ion $H^+(H_2O)_3$ accéléré à 8kV, si le temps de vie de métastable $H^+(H_2O)_2$ est au moins de l'ordre de 20 ns, nous devrions observer une différence dans les résultats expérimentaux entre un champ d'extraction nul et un champ d'extraction de 300V/cm. En effet, dans ce cas, la courbe en noir de la Figure 4.3 devrait être comparée à la courbe en rose ou bleu de la Figure 4.4.

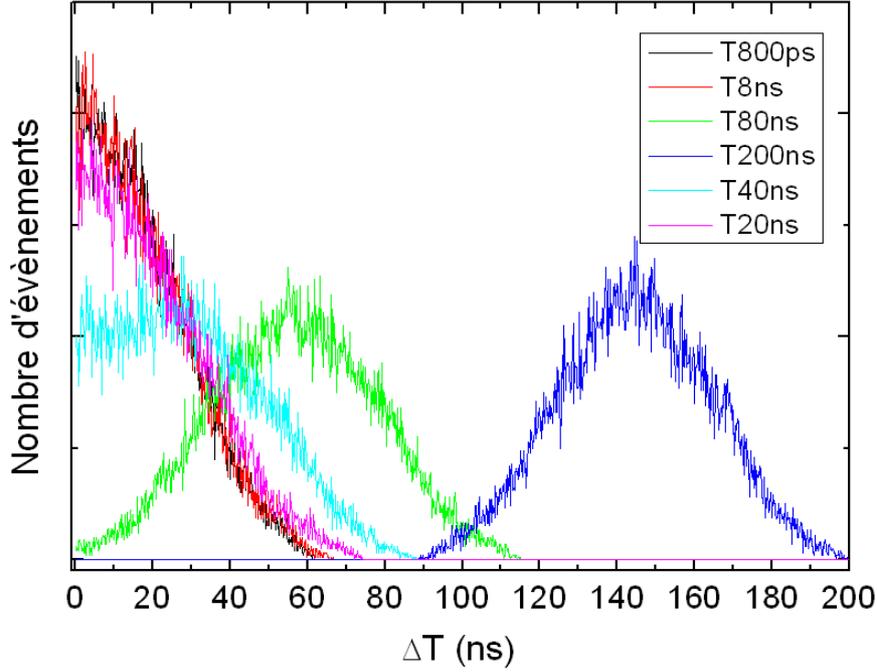


Figure 4.4: Histogramme de $\Delta T_{neutres}$ pour différentes valeurs de temps de vie de l'ion métastable $H^+(H_2O)_2$

1.1.2. Modèle avec corrélation des directions des vitesses des deux fragments neutres

Dans ce modèle, la dissociation est décrite par analogie avec une dissociation moléculaire: suite à la collision, l'agrégat se trouve dans un état électronique dissociatif. Nous ferons l'hypothèse qu'à cet état dissociatif est associé à la fois au module et à la direction de la vitesse de chacun des fragments, un couple $(\vec{v}_{n1}, \vec{v}_{n2})$. Nous avons ainsi un vecteur \vec{v}_d de norme caractéristique de cet état. Pour différentes directions de \vec{v}_d , la distribution des différences de temps est la superposition des projections du vecteur \vec{v}_d sur la normale au plan de détection. L'orientation de l'agrégat autour de son centre de masse étant aléatoire, cette distribution est uniforme avec une valeur maximum ΔT_{max} pour la différence de temps associée à la valeur de la norme du vecteur \vec{v}_d .

Si nous considérons que l'énergie libérée $E_{libérée}$ dans la dissociation se répartit également sur les trois fragments, on peut exprimer ΔT_{max} en fonction de l'énergie de dissociation et de l'angle α , selon l'équation suivante :

$$\Delta T_{max} \approx \frac{d}{V_0^2} \cdot 2 \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 E_{libérée}}{3 m_n}}$$

Avec m_n la masse d'une molécule d'eau.

Comme nous l'avons déjà vu dans les résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent (figure 3.33), la différence de temps maximale observée entre les deux fragments neutres est de l'ordre de 50ns pour la dissociation du trimère d'eau protoné à 8keV. Pour évaluer les ordres de grandeurs, nous pouvons fixer l'angle entre les directions des vitesses à $\alpha = 120^\circ$. L'énergie cinétique libérée correspondant à une différence de temps de 50ns est alors de 4.6 eV.

Il faut noter que l'ordre de grandeur de l'énergie de dissociation est relativement élevé. La valeur (120°) choisie pour l'angle des vitesses correspond à une configuration symétrique. Avec un angle plus élevé, on obtiendrait une vitesse pour les fragments neutres dans le centre de masse plus faible mais l'ordre de grandeur pour l'énergie ne serait pas considérablement modifié.

Ce résultat montre que les valeurs des énergies cinétiques des fragments neutres observées peuvent être de l'ordre de quelques eV. Cette observation suggère l'existence d'un état dissociatif très haut en énergie.

A notre connaissance, il n'existe pas encore d'études théoriques sur les états dissociatifs des petits agrégats d'eau protonés. Toutefois, pour tenter de fixer un ordre de grandeur, nous pouvons nous appuyer sur l'expérience de Castelman²² où est observée la dissociation d'un agrégat d'ammoniac par transfert d'une de ses molécules dans un état dissociatif. Dans notre cas, l'énergie minimum nécessaire à la dissociation de l'ion $H^+(H_2O)$ est de l'ordre de 6 eV²³. L'énergie de liaison de l'agrégat étant de l'ordre de 2 eV, la différence disponible est relativement élevée. Pour les dissociations sélectionnées dans notre expérience, l'ion $H^+(H_2O)$ peut ne pas être dissocié mais seulement mis dans des états d'excitation, états qui nécessairement ont une énergie inférieure. Sans pouvoir se substituer à un calcul quantitatif, ce raisonnement nous amène à penser que l'ordre de grandeur de l'énergie cinétique libérée peut effectivement aller jusqu'à plusieurs eV.

Dans ce contexte, l'observation des résultats obtenus par calcul ab initio sur la surface de potentiel du trimère d'eau protoné²⁴ nous paraît apporter des informations : il a été montré l'existence de 10 états de transition possibles en plus de deux minima locaux, l'état fondamental étant stabilisé à 17499cm^{-1} (ou 2.17 eV : aug-cc-pVTZ).

Les états de transition sont classés en 5 groupes²⁴:

- Inversion de monomère
- Rotation interne
- Flip
- Formation d'une structure en anneau
- Bifurcation

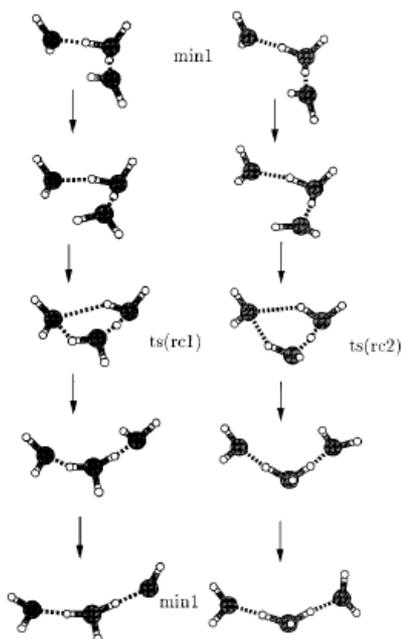


FIG. 6. Ring closure rearrangements of $H_3O_3^+$ corresponding to $ts(rc1)$ (left) and $ts(rc2)$ (right) calculated at the aug-cc-pVDZ/BLYP level.

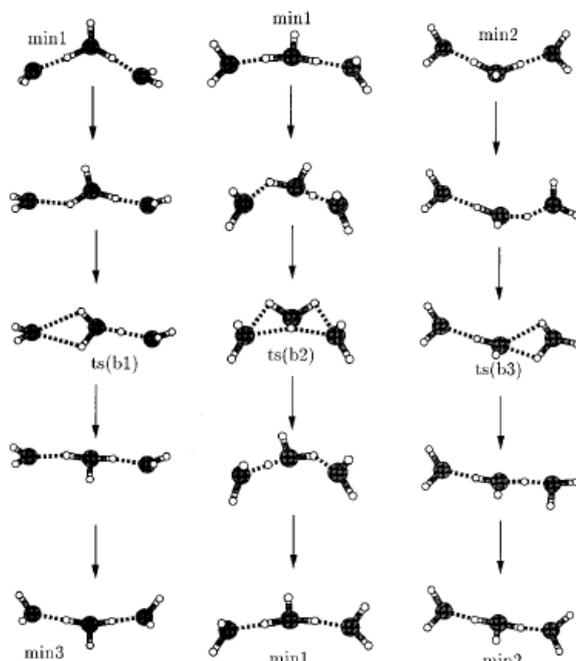


FIG. 7. Pathways of $H_3O_3^+$ involving bifurcated transition states calculated at the aug-cc-pVDZ/BLYP level.

Figure 4.5 : Etats de transition annulaires et de bifurcation²⁷.

Ces différentes conformations (Figure 4.5) donnent une idée des angles possibles. Par exemple, l'état de transition correspondant à la bifurcation $ts(b1)$ présente un angle d'environ 180° entre les 2 molécules d'eau neutre par rapport à $H^+(H_2O)$.

Pour les agrégats plus gros que le trimère on peut s'attendre à un nombre plus grand encore de conformations.

Par contre pour le dimère, il y a beaucoup moins de possibilités. Une étude théorique montre que les états de transitions²⁵ accessibles correspondent à un état d'inversion du monomère, 2 états de rotation et une bifurcation. Pour l'état de bifurcation, le proton se trouve à une des extrémités des molécules d'eau, faisant un angle très faibles entre elle, comme montré sur la figure suivante :

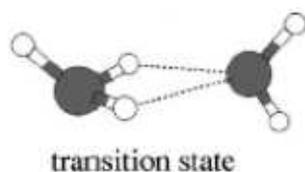


Figure 4.6: Etat de bifurcation.

Ainsi, en l'état actuel des informations disponibles, il n'est pas possible d'associer quantitativement des structures particulières à des valeurs d'énergie de dissociation. Cependant, compte-tenu du nombre de structures de transition observées, on peut s'attendre dans le cadre de ce modèle à la contribution de plusieurs états de dissociation associés chacun à un couple (énergie, angle) et donc une valeur de la norme de \vec{v}_d .

A titre indicatif, la Figure 4.7 présente la distribution obtenue par la superposition des contributions de trois valeurs de la norme de \vec{v}_d associées chacune à une valeur d'énergie libérée et une même valeur d'angle (120°) entre les vitesses. La statistique utilisée, 5000 événements pour chaque valeur de \vec{v}_d est de l'ordre de celle disponible actuellement dans les données.

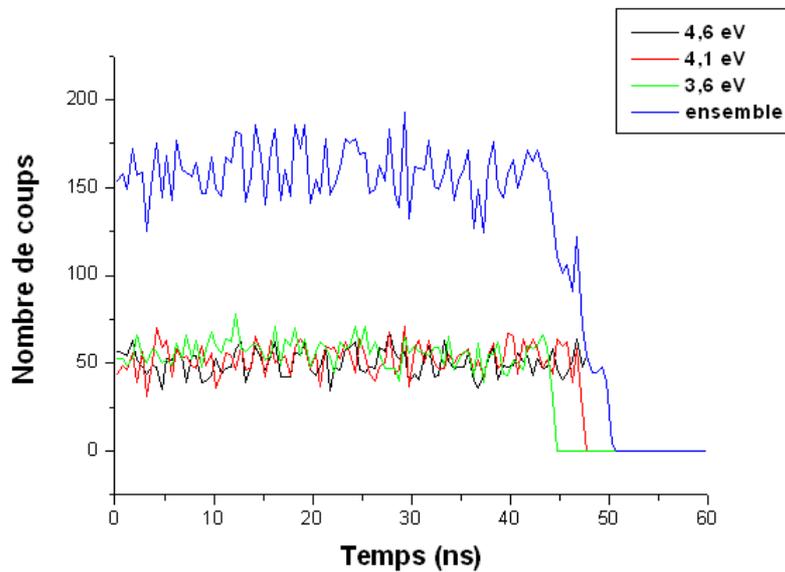


Figure 4.7: Distribution des $\Delta T_{neutres}$ pour un angle de 120° associé à 3 valeurs d'énergie: 3,6eV, 4,1 eV, 4,6eV.

Le bord abrupt des distributions peut aussi être mis en question. Pour fixer les ordres de grandeurs, la Figure 4.8 représente la distribution obtenue pour une énergie fixe et un angle dans la valeur peut fluctuer de $\pm 5^\circ$.

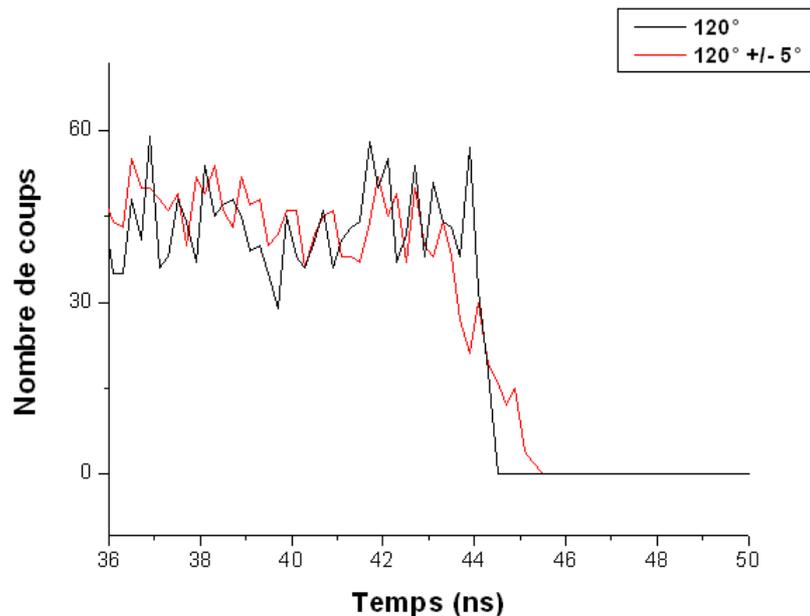


Figure 4.8: fin de la distribution des $\Delta T_{neutres}$ pour un angle de 120° et une énergie de 3,6eV en autorisant une fluctuation d'angle de $\pm 5^\circ$ (rouge) ou non (noir).

La prise en compte de l'incertitude sur l'énergie des agrégats incidents et de celle sur le lieu de collision entraîne également un lissage du bord de la distribution mais faible de l'ordre de 1% du ΔT_{max} .

Les deux modèles simples présentés ici seront utilisés pour discuter les résultats. Ils restent rudimentaires mais permettent de relier les ordres de grandeurs des observables moléculaires aux valeurs de différences de temps observées.

2. Dissociation du trimère protoné

2.1. *Distribution de la différence de temps entre fragments neutres mesurée par la méthode COINTOF*

Reprenons le cas du trimère protoné accéléré à 8kV avec une tension d'extraction nulle. Nous allons étudier les écarts de temps entre les pics 2 et 3, $\Delta T_{3-2} = T_{3fit} - T_{2fit}$, en utilisant plusieurs conditions de tri différentes. Cependant, nous conserverons les conditions minimales suivantes :

- la multiplicité égale à 3
- tous les ajustements ont réussis
- le déclenchement de l'enregistrement s'est fait sur le pic 2 ou 3 et le pic 1 est dans la fenêtre prévu par l'acquisition.

Nous allons d'abord explorer les différentes conditions sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$. Nous rappelons ici que ce paramètre est caractéristique de l'ion fragment.

A l'aide de la Figure 4.9, nous pouvons définir plusieurs coupes plus ou moins contraignantes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$:

C1 prend l'intervalle [264 ; 280] (coupure à mi-hauteur du pic)

C2 [260 ; 285] (quart hauteur)

C3 [255 ; 290] (coupe large)

C4 [230 ; 255] et C5 [290 ; 315] nous permettra d'aller voir les évènements de part et d'autre du pic.

Nous avons vu au chapitre 2 que la résolution pouvait être améliorée aux petits écarts de temps en prenant des ratios d'amplitude proches de 1. Nous définissons donc une condition pour se restreindre aux évènements où le ratio d'amplitude entre les pics 2 et 3 est compris entre 1/3 et 3, nous l'appellerons R3. De plus, nous avons également vu une condition sur l'amplitude minimale (Figure 2.21). Une deuxième condition sur l'amplitude est donc introduite qui doit être supérieur à 7mV, nous l'appellerons la condition A7.

L'objet de cette étude est de s'assurer, à travers ces jeux de coupes, que ce qui est observé n'est pas un artefact instrumental ou inhérent à la méthode de traitement.

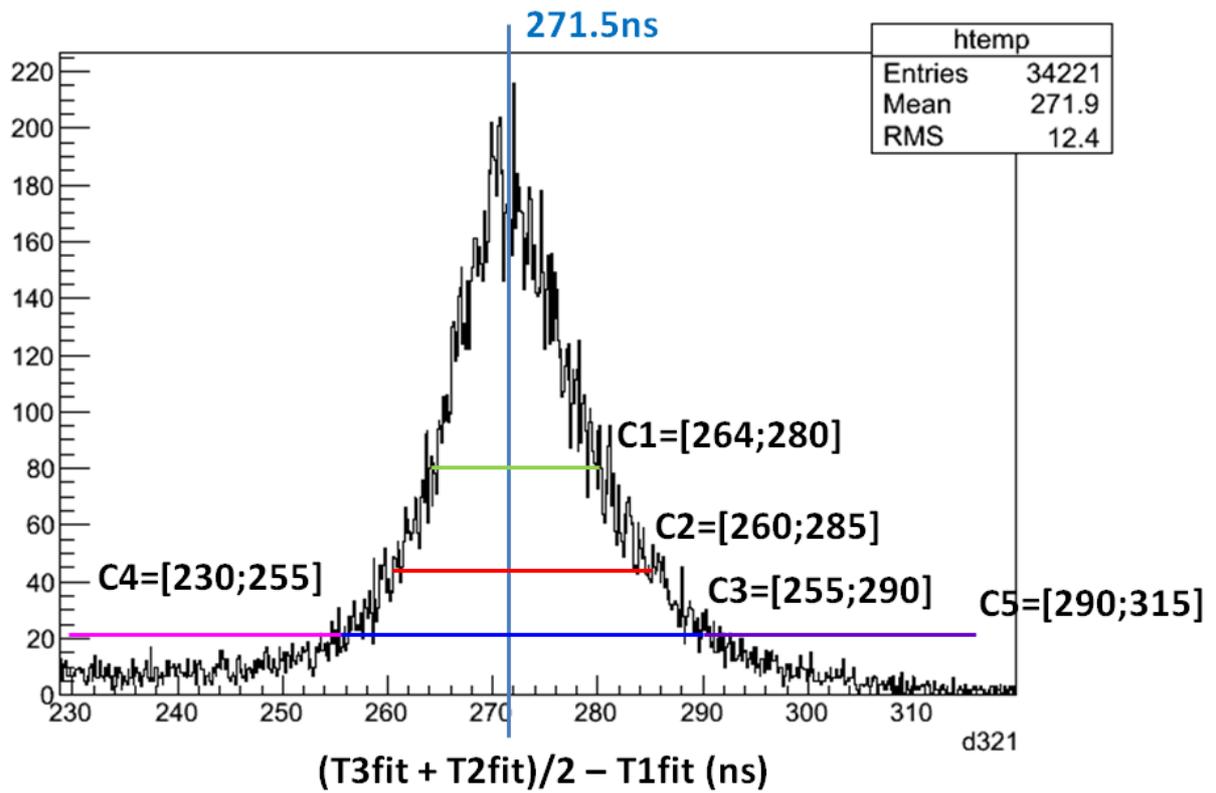


Figure 4.9: Définition des différentes coupes sur le paramètre $(T3+T2)/2-T1$ à l'aide de son histogramme pour le trimère protoné à 8keV extr. 0V.

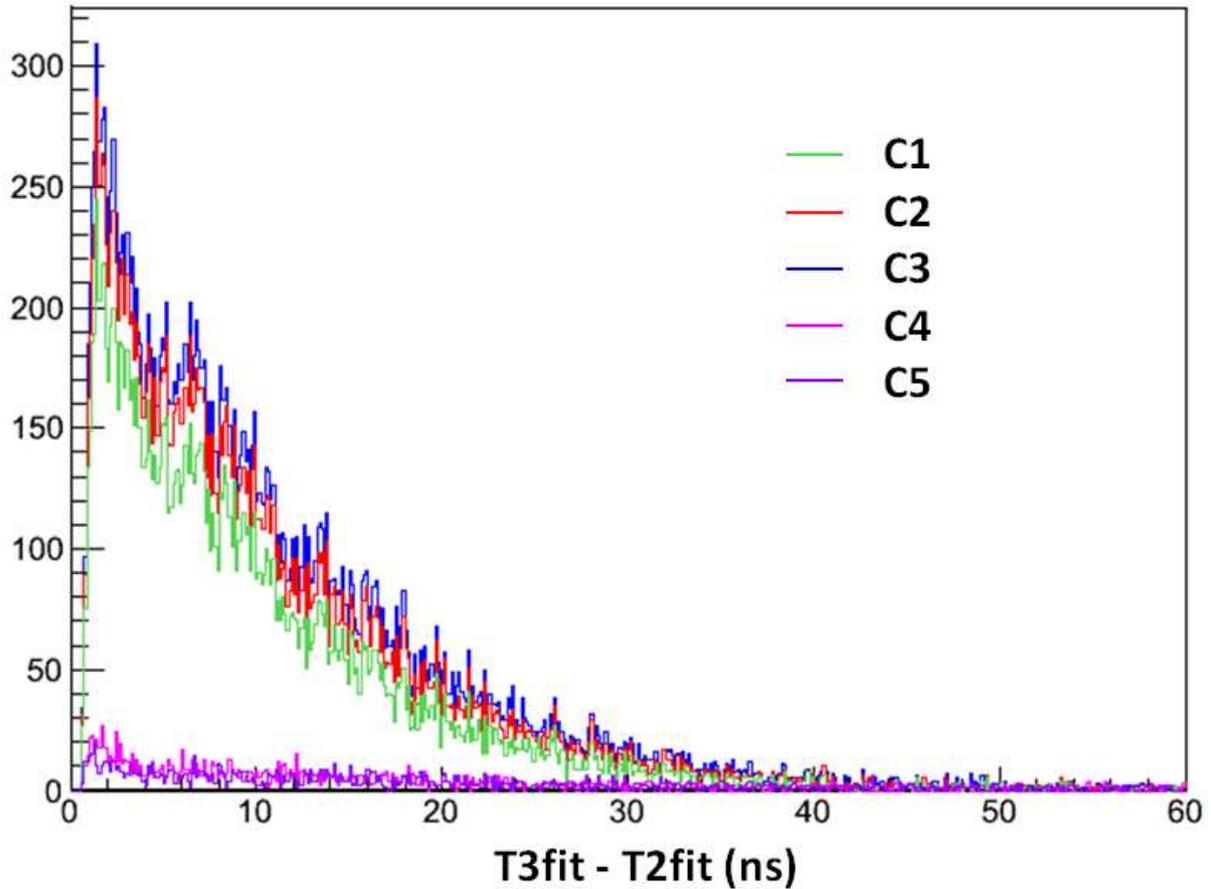


Figure 4.10: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ sur l'intervalle $[0,60]$.

Les résultats des différentes coupes C1-5 sont montrés sur la figure 78. Les distributions des écarts en temps est très similaire pour les coupes C1, C2 et C3 (coupes dans le pic), et n'affecte que la statistique. Il n'y a presque plus d'évènements au-delà d'un écart de 50ns. La Figure 4.11 montre l'histogramme des écarts avec la coupe C3 pour plus de visibilité et la statistique maximale. Une décroissance globale en exponentielle est observée. Cependant, la décroissance n'est pas lisse. On remarque deux épaulements entre 4 et 7 ns et entre 12 et 14 ns. Etant donné la statistique (28396 évènements pour la coupe C3), nous ne pouvons être plus quantitatif. La distribution obtenue a une forme se rapprochant plus du modèle avec corrélation des vecteurs vitesse des fragments neutres que sans corrélation. En prenant à côté du pic (coupe C4 et C5), la statistique est beaucoup plus faible et nous renseigne sur le niveau de bruit, nous le discuterons un peu plus loin.

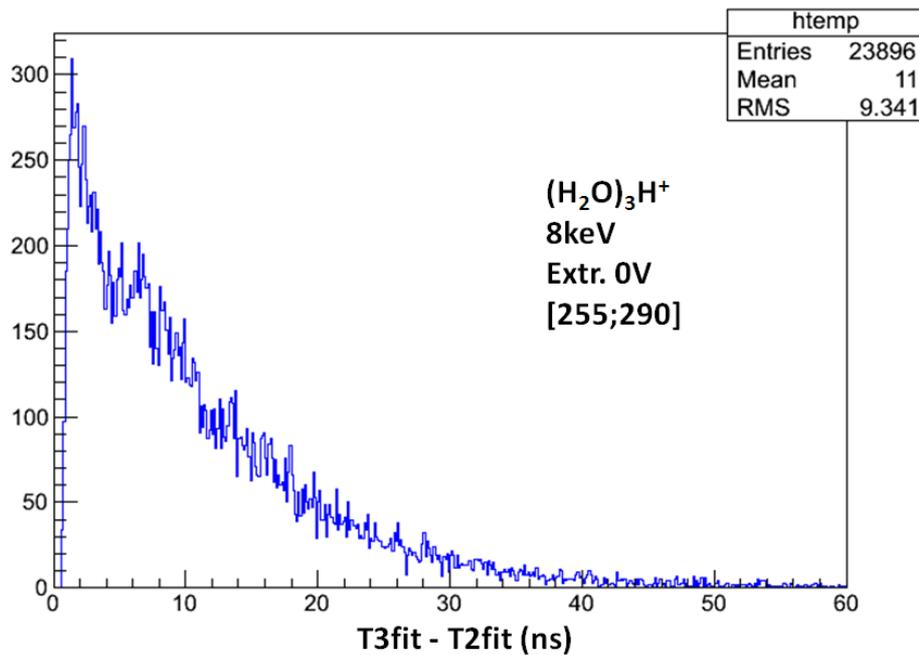


Figure 4.11 : Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour la coupe C3 sur l'intervalle [0,60] et repérage de deux structures entre 4,5 et 6,5ns et entre 12 et 14ns.

L'ajout des conditions R3 présente peu d'influence (Figure 4.12) mis à part diminuer la statistique (d'environ 30%), l'allure reste la même. C'est le résultat attendu car nous avons vu que les grandes différences d'amplitude influençaient surtout les petits écarts (inférieur à 2,5ns) et de manière non systématique.

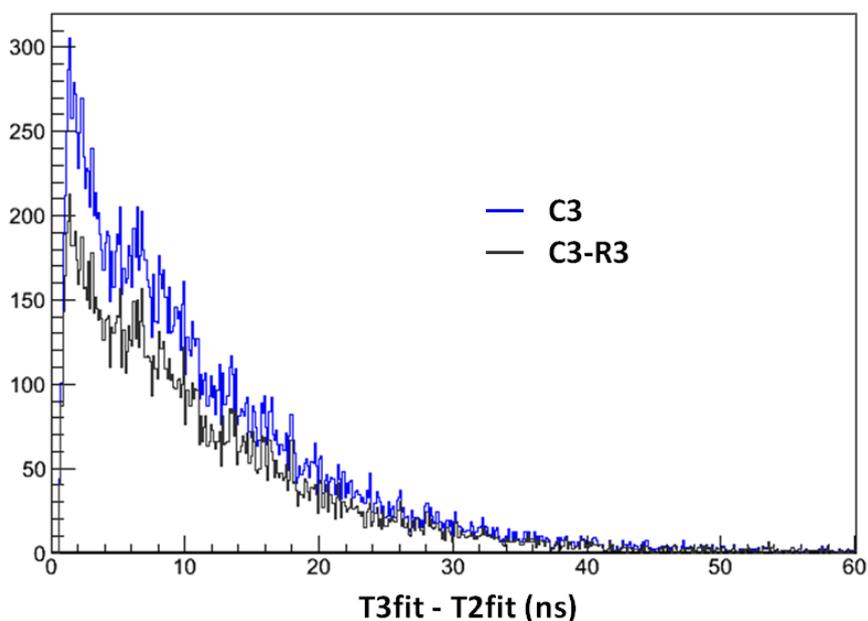


Figure 4.12: Influence de la condition R3.

L'influence d'une condition d'amplitude minimale est explorée en Figure 4.13 et Figure 4.14 pour des valeurs minimales de 7mV (A7), 10mV (A10) et 15mV (A15). La coupe à 7mV semble de peu d'influence. Pour la coupe à 10mV, il semble que les petits écarts en temps

(<4ns) soient plus affectés par ces coupes que les autres. Mais finalement le temps pour lequel la hauteur est divisée par deux est trouvé avec et sans coupe aux alentours de 7.5ns. La différence est plus flagrante pour la coupe à 15mV où le maximum vers les petits ΔT_{3-2} est relativement bien diminué.

Poursuivons ces observations en analysant les écarts en temps en ne considérant que les événements où l'un des pics est petit par exemple en dessous de 10mV (Figure 4.15). En comparant avec les distributions sans conditions, les petits écarts en temps semblent plus affectés par une coupe sur les petites amplitudes. Il apparaît alors que pour des intervalles courts (<4ns) entre deux fragments arrivant sur le détecteur, le deuxième a une amplitude plus faible inférieure au premier. Nous attribuons alors cette observation au fonctionnement des galettes MCP. En effet, le premier impact libère une avalanche d'électrons originaire du signal. Les alimentations haute tension n'ont ensuite pas le temps de compenser la chute de polarisation et du coup le gain est inférieur pour le second impact. Une étude montre que le temps mort d'un canal de galettes MCPs est de l'ordre de la dizaine de 10ms^{26,27}. Comme les 10^5 - 10^6 canaux fonctionnent de manière indépendante, le temps mort effectif estimé est de l'ordre de la dizaine de ns. Cependant cela est dépendant du conditionnement du détecteur. Il est intéressant de noter ici que notre méthode d'analyse (ch.2) nous permet pour la première fois de visualiser le temps mort des galettes multicanaux.

Cette différence de distribution d'amplitude serait alors plus le résultat de la physique du détecteur qu'un artefact de traitement.

Gardons cet élément à l'esprit et dans la suite nous ne conserverons que la condition A7 déterminée lors du test de la méthode d'analyse (chap. 2).

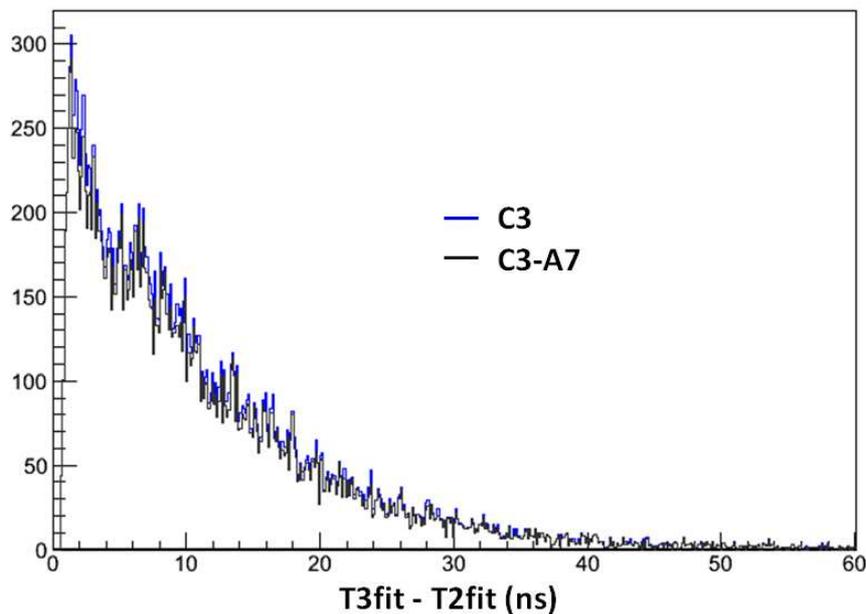


Figure 4.13: Influence de la condition A7.

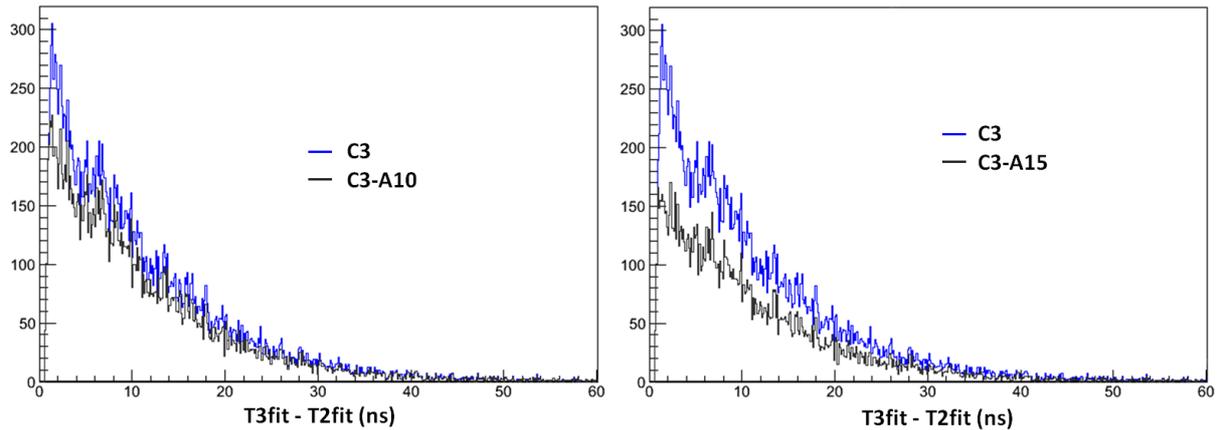


Figure 4.14 : Influence de la condition A10 (gauche) et A15 (droite).

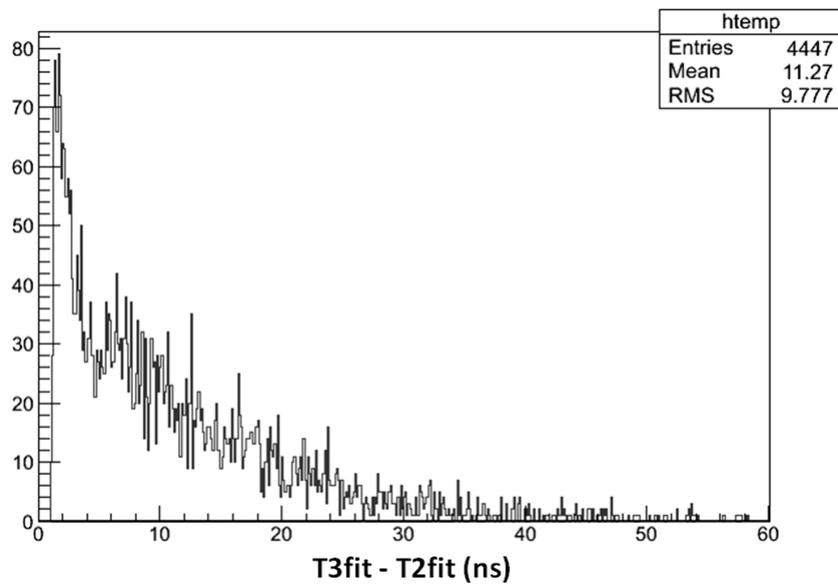


Figure 4.15: Ecart en temps des pics 2 et 3 quand l'un des deux est d'amplitude faible inférieure à 10mV.

Sur la Figure 4.11, nous observons que la distribution ΔT_{3-2} décroît jusqu'à des valeurs autour de 45ns au-delà desquelles elle devient relativement faible. Il devient alors légitime de connaître la limite de cette distribution et donc le seuil du « bruit ». Bien entendu ici, nous appellerons « bruit » tout évènement autre que celui que nous recherchons. Pour cela, nous définissons la coupe $C_{out} = [315;350]$, se trouvant complètement en dehors du pic (cf. Figure 4.9) mais néanmoins de même largeur que la coupe C3 pour les comparaisons. Sur la Figure 4.16 présentant la distribution ΔT_{3-2} obtenue avec la coupe C_{out} , nous observons une allure décroissante mais sans la présence de structures comme sur la Figure 4.11. Cette distribution est relativement uniformément étalée jusqu'à des valeurs de 200ns. Une frontière instrumentale est visible à un écart de 200ns car la fenêtre d'acquisition se termine 200ns après le déclenchement (déclenchement sur T2).

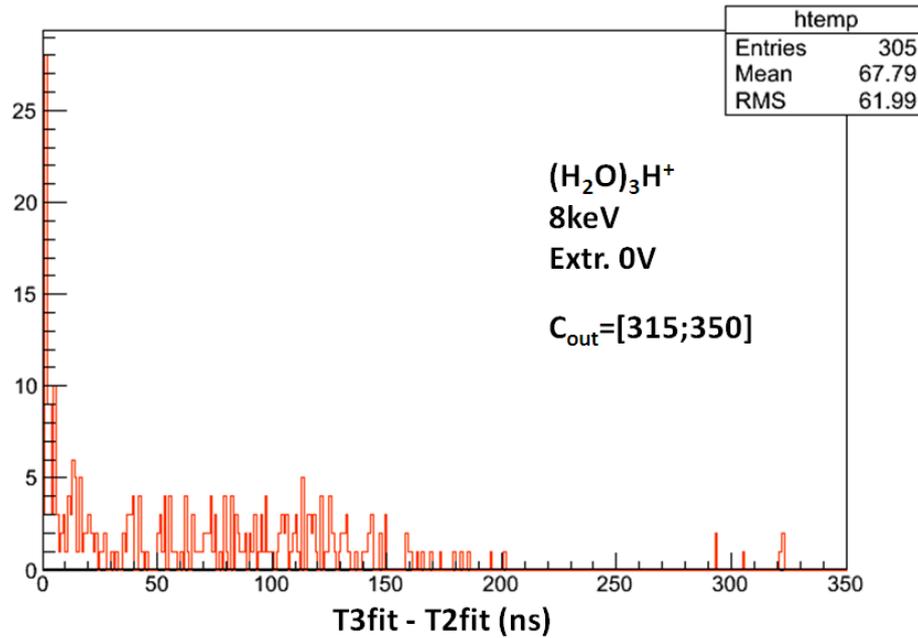


Figure 4.16: Distribution de la différence de temps entre pic 2 et 3 en dehors du pic de dissociation.

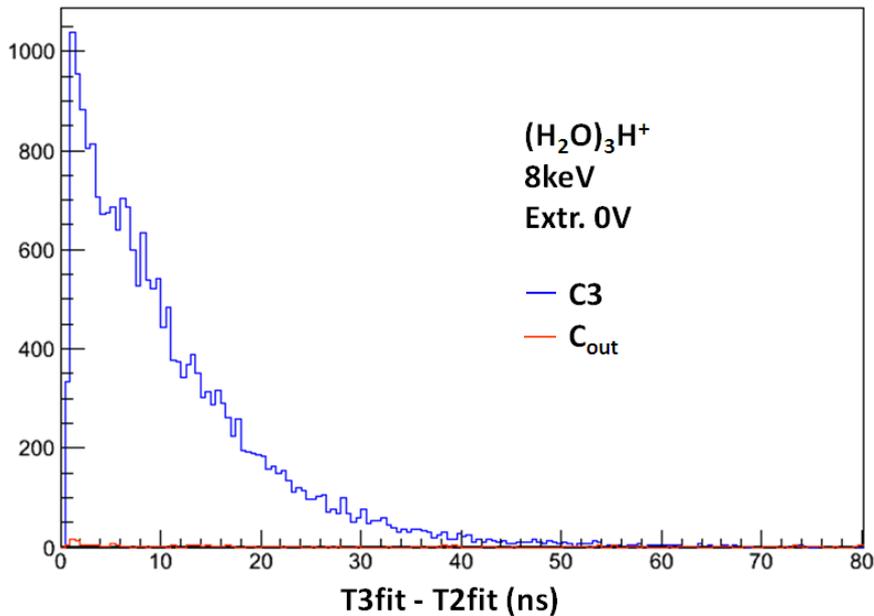


Figure 4.17: Comparaison des distributions de la différence de temps entre pic 2 et 3 pour les coupes C3 (pic) et C_{out} (bruit).

En superposant les distributions obtenus avec les coupes C3 et C_{out} (Figure 4.17), il apparaît que les distributions de l'écart entre deux fragments neutres se rejoignent pour $\Delta T_{3-2} \sim 54\text{ns}$, comme semble le confirmer l'agrandissement montré avec deux binages différents (0,5ns ou 1ns) en Figure 4.18. Dans la figure du haut (binage 0,5ns) on peut interpréter la fin de la courbe en zone de pente différente : une pente abrupte jusqu'à 40ns puis une plus douce après. Dans la figure du bas (binage 1ns), l'agrandissement fait ressortir plusieurs zones en paliers. Les nombres de coups mis en jeu dans cette zone sont faibles et il est donc difficile de discuter quantitativement la distribution. Néanmoins, on voit des structures interprétables par paliers. Grossièrement les différentes zones sont :

au-delà de 66ns, la distribution dans le pic est du même ordre que le bruit, entre 54 et 66ns, la distribution est environ le double du bruit, entre 41 et 54ns, la statistique a doublé par rapport à la zone précédente, entre 36 et 41ns, la statistique double encore. Avant 36ns, la distribution remonte plus abruptement.

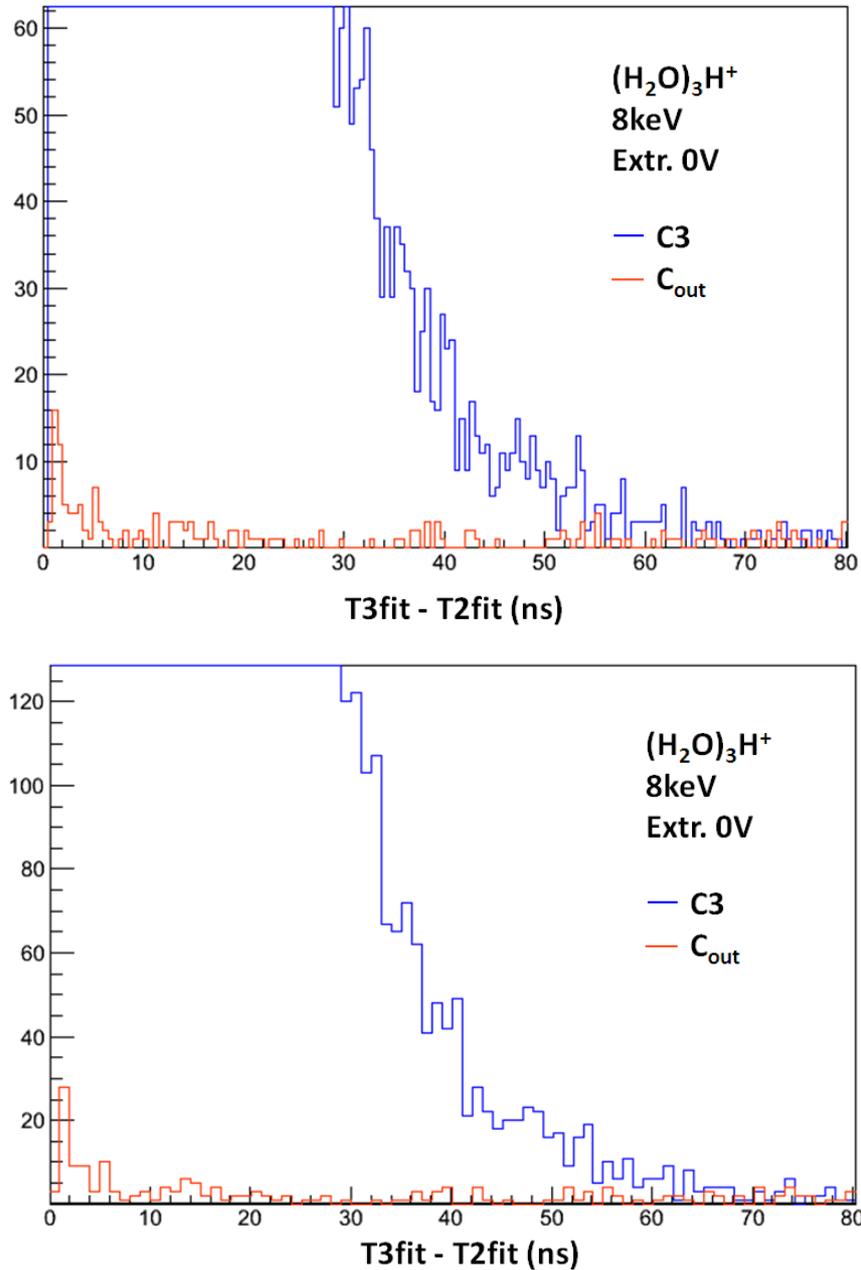


Figure 4.18: Agrandissement de la zone où les distributions obtenus par les coupes C5 et C_{out} se rejoignent pour deux binages différents.

Nous avons vérifié dans les différentes coupes entreprises que les distributions obtenues pour l'écart de temps entre les deux neutres ne contiennent pas a priori d'artefacts expérimentaux. La précision de la méthode d'analyse (chapitre 2) nous permet d'avoir confiance en l'observation de structures. Par ailleurs, la position de la collision peut influencer sur la différence de temps de vol. Elle ne peut varier de plus de 2mm²⁸ ce qui entraîne une

variation sur la différence de temps de 1%. Finalement nous pouvons en conclure qu'avec davantage de statistiques, nous devrions distinguer les structures avec plus d'acuité.

Nous pouvons maintenant voir comment évolue la distribution des écarts de temps entre fragments neutres en fonction des différents paramètres : tension d'extraction, vitesse, taille.

2.2. Variation avec la tension d'extraction

Reprenons l'expérience effectuée avec le trimère protoné accéléré à 8keV à une tension d'extraction de 150V. L'insert dans la Figure 4.19 présente la distribution du paramètre $(T3+T2)/2-T1$. Le pic pour la dissociation avec perte de deux molécules d'eau est observé à un temps légèrement plus grand (comme prévu car le chargé part plus vite). Il est plus large et moins symétrique. Un épaulement est visible à un temps un peu plus grand. Nous définissons les coupes suivantes : C1 [262;284] (mi-hauteur); C2 [257;290] pour la sélection du pic plus large ; C4 [237;257] à gauche du pic et C5 [290-310] pour la sélection de l'épaulement observé à droite du pic.

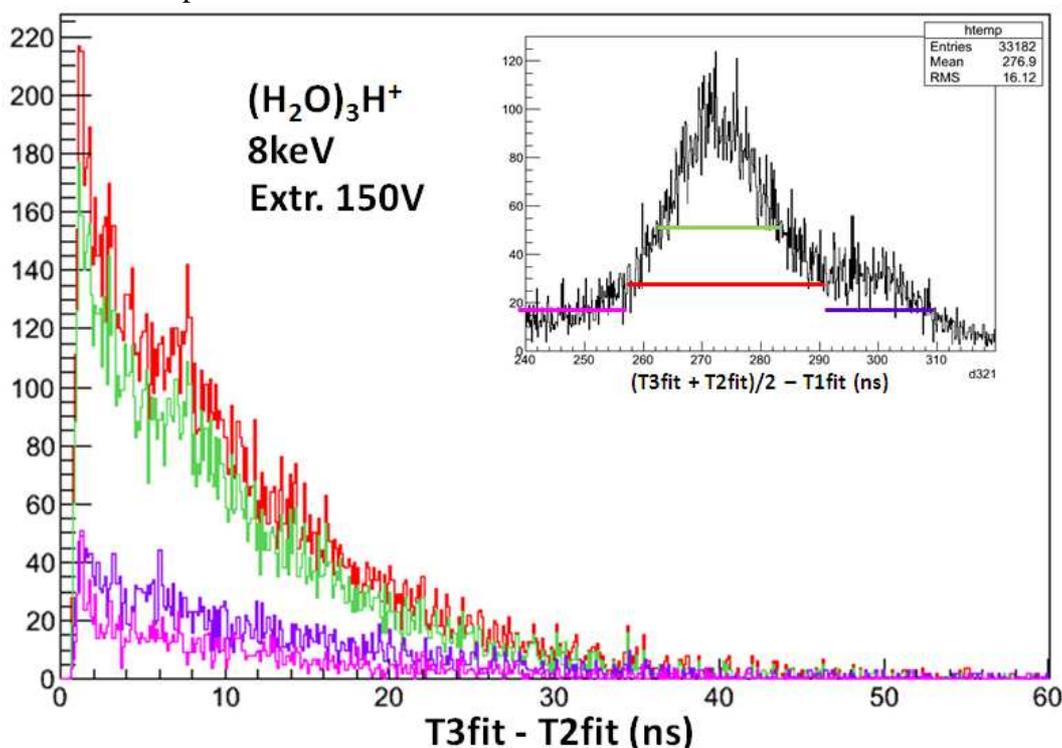


Figure 4.19: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T3+T2)/2-T1$ (insert) pour une énergie de 8keV et une extraction de 150V.

La distribution de l'écart pic 2 pic 3 n'est pas tout à fait la même dans le pic que nous avons attribué à la dissociation avec perte de deux molécules d'eau que dans l'épaulement à sa droite. L'extension semble toutefois identique. Dans l'épaulement (Figure 4.20), la distribution paraît plus lisse mais encore une fois la statistique est faible à côté du pic (4213 événements pour l'épaulement). Pour comparer il est intéressant de prendre un binage plus grand vu les différences de statistique (Figure 4.21). Les formes des distributions sont différentes, la distribution dans l'épaulement semble décalée vers la gauche. Au vues des

distributions et de l'interprétation de l'épaule que l'on a fait à la fin du paragraphe précédent, nous allons donc sélectionner seulement le pic sans son épaule pour l'étude de la dissociation pour que la distribution des écarts entre neutres soit la mieux définie possible. On peut noter que cet épaule est peut-être présent dans l'expérience avec une extraction de 0V mais n'est pas séparé du pic et donc on ne peut s'en affranchir à 0V. Les expériences suivantes ont toutes été effectuées avec une extraction de 150V.

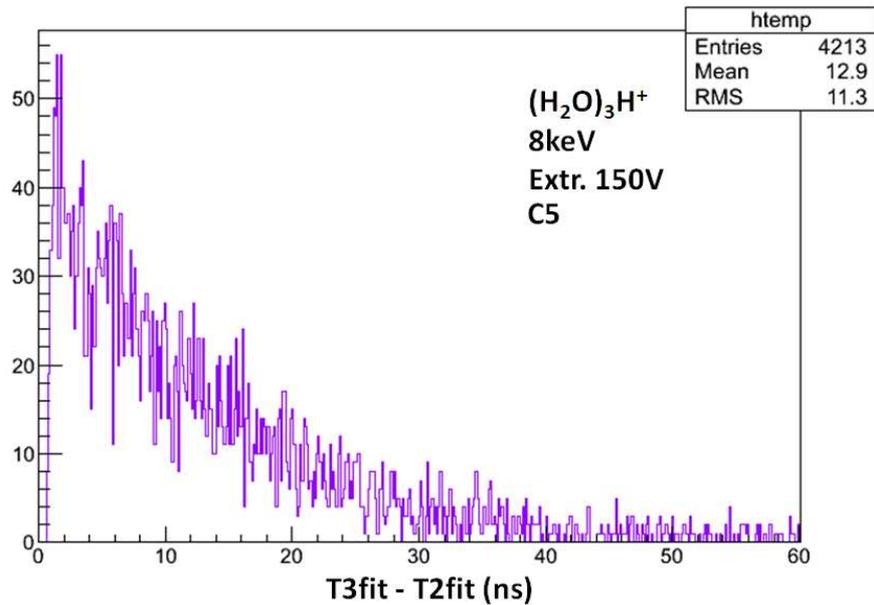


Figure 4.20: Distribution dans l'épaule.

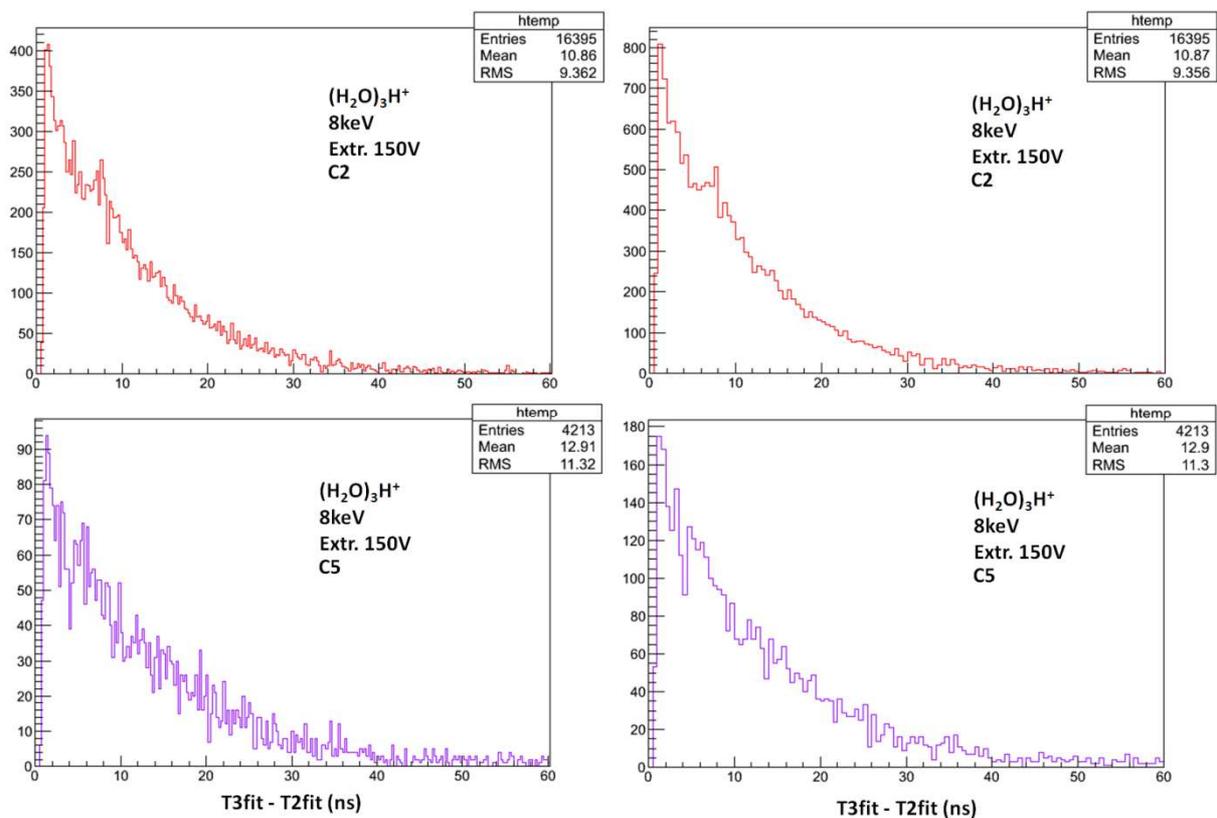


Figure 4.21: Comparaison des distributions dans le pic principal de dissociation (haut) et dans l'épaule (bas) pour des binages de 4pts/ns (gauche) et 2pts/ns (droite).

La Figure 4.22 présente la distribution des neutres dans le pic sélectionné pour l'expérience à 8keV extraction 150V. Deux structures sont visibles entre 5 et 8ns et entre 13 et 14,5ns.

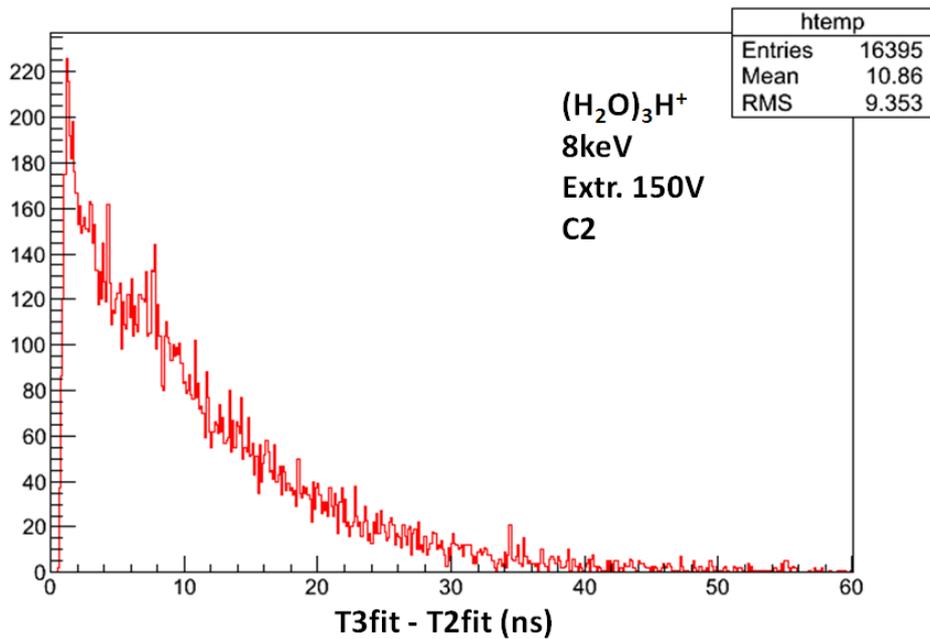


Figure 4.22: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour la coupe C2 sur l'intervalle [0,60].

Nous pouvons comparer les distributions des écarts entre neutres pour une tension d'extraction nulle et une tension d'extraction égale à 150V (Figure 4.23).

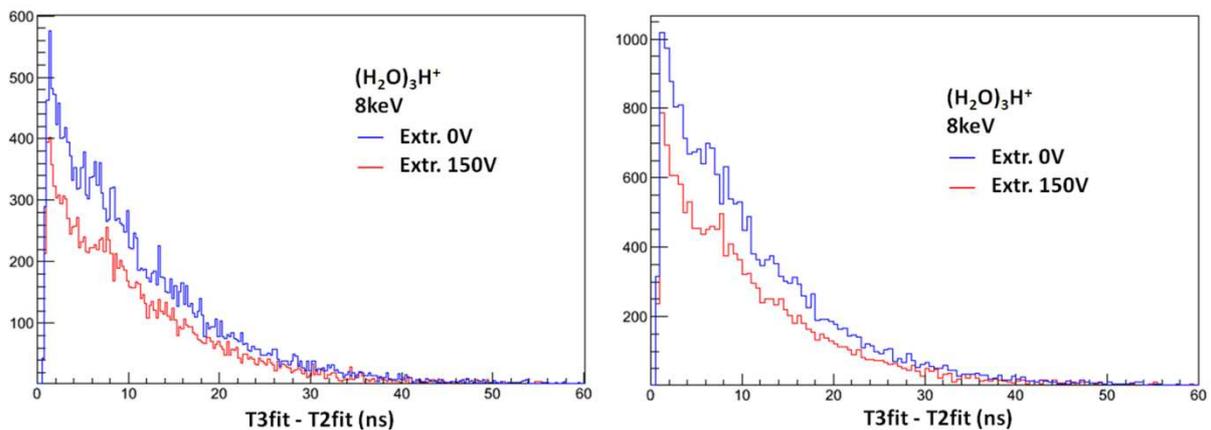


Figure 4.23: Comparaison des écarts entre les pics 2 et 3 pour un trimère accéléré à 8keV et pour 2 valeurs d'extraction différente (0 et 150V) pour deux binages différents.

Pour faciliter la comparaison, les distributions sont normalisées et présentées dans deux binages différents Figure 4.24. Les deux distributions sont très proches l'une de l'autre. Il n'y a pas de différence significative ce qui va dans le sens de la conclusion du chapitre précédent c'est-à-dire un temps de vie court ($<1\text{ns}$) si la dissociation se fait de manière séquentielle. Il semblerait alors que la dissociation se fasse de manière directe. Il est à noter qu'une récente étude sur la dissociation d'agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{30-50}$ et $\text{D}_+(\text{D}_2\text{O})_{5-15}$ propose que pour ces agrégats, la fragmentation se fait de manière séquentielle²⁹ par évaporation de molécule d'eau,

avec des temps caractéristiques de la centaine de femtosecondes. Or dans cette gamme de temps, il est presque certain que la corrélation angulaire entre le premier neutre et le second soit perdue. Toutefois, il n'est pas non plus exclu que l'ion incident puisse être « préparé » dans un état donné. La dissociation peut être ensuite séquentielle mais avec des temps de vie suffisamment courts de manière à conserver néanmoins la totalité ou partiellement la corrélation angulaire.

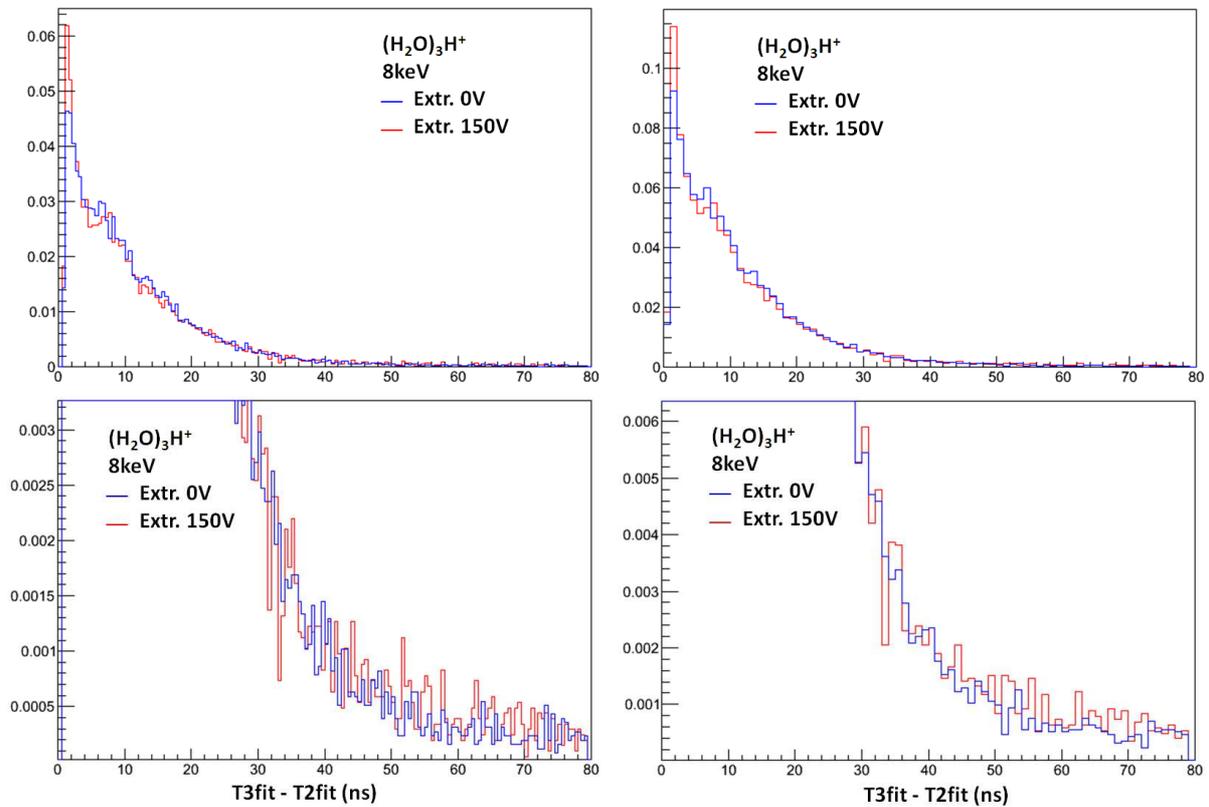


Figure 4.24: Haut: comparaison des distributions des écarts entre neutres pour le trimère protoné à 8keV à une extraction de 0V (bleu) et 150V (rouge) avec deux binages différents. Bas: agrandissement.

Dans tous les cas, des expériences ultérieures tant sur le plan théorique³⁰ qu'expérimentale viendront compléter notre compréhension de la dynamique de fragmentation de ces systèmes. A titre d'exemple, il sera intéressant expérimentalement d'augmenter la tension d'extraction pour accéder à une éventuelle dynamique de la dissociation.

2.3. Variation avec la vitesse

Nous avons fait des expériences sur le trimère protoné à plusieurs vitesses (extraction 150V). Nous allons utiliser les histogrammes de $(T3+T2)/2-T1$ des cas à 6kV pour déterminer les coupes de la même manière qu'au paragraphe précédent.

Pour 6 keV, nous définissons les coupes suivantes : C1 [372;391] (mi-hauteur); C2 [369;398] pour la sélection du pic plus large. Pour 4 keV, nous définissons les coupes suivantes : C1 [585;606] (mi-hauteur); C2 [578;612] pour la sélection du pic plus large.

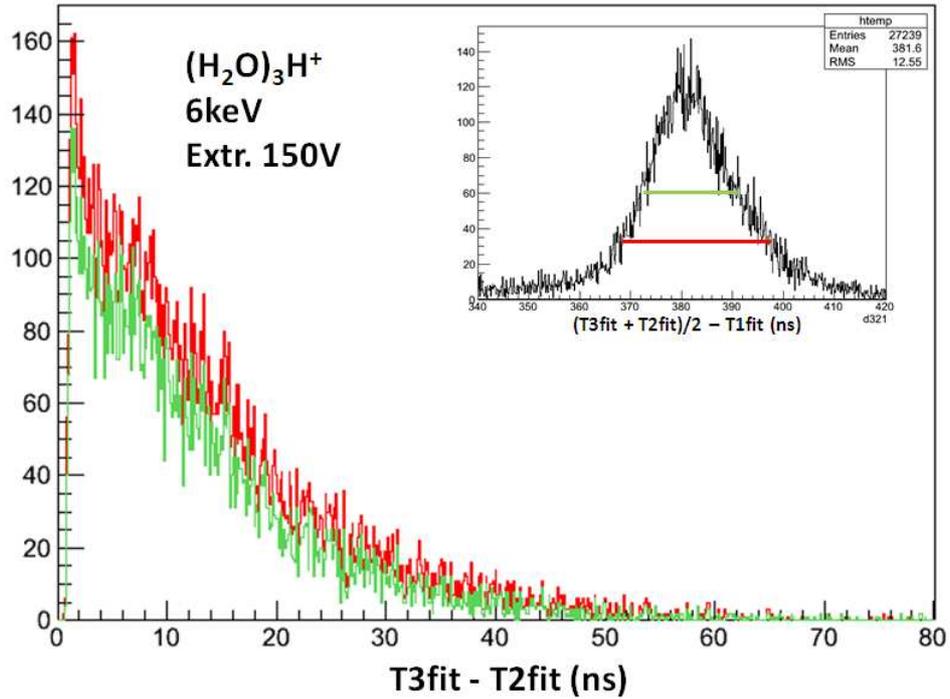


Figure 4.25: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ (insert) pour une énergie de 6keV.

Les distributions des écarts en temps (Figure 4.25) pour une énergie de 6keV est très similaire pour les coupes C1 et C2. Il n'y a presque plus d'évènements au-delà d'un écart de 60ns.

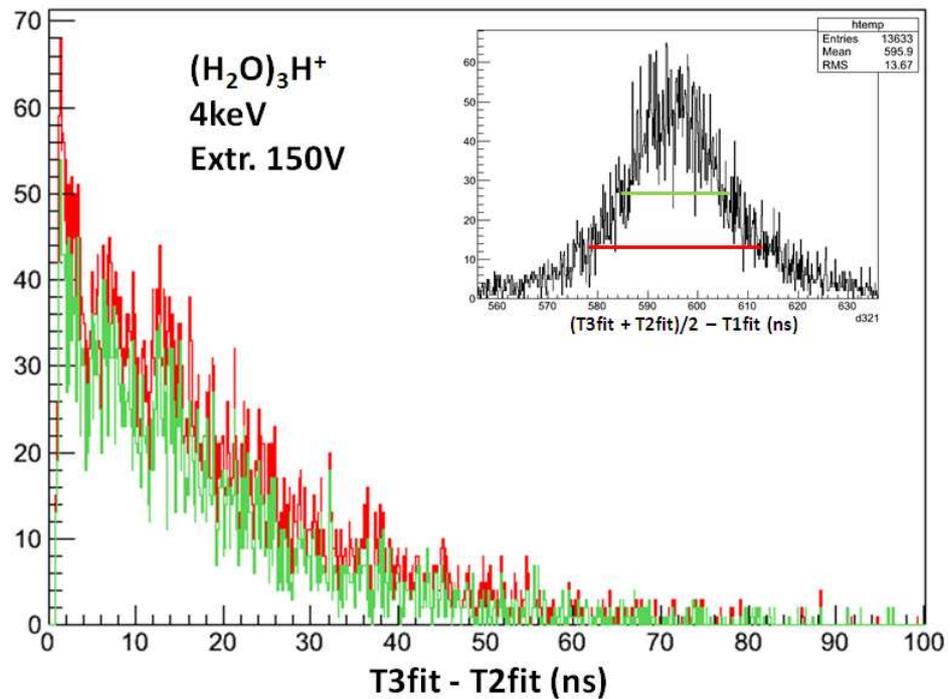


Figure 4.26: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ (insert) pour une énergie de 4keV.

Les distributions des écarts en temps (Figure 4.26) pour une énergie de 4keV est similaire pour les coupes C1 et C2. Il n'y a presque plus d'évènements au-delà d'un écart de 80ns. Nous avons beaucoup moins de statistique pour cette expérience.

Nous pouvons comparer les distributions obtenus pour ces différentes énergies (Figure 4.27).

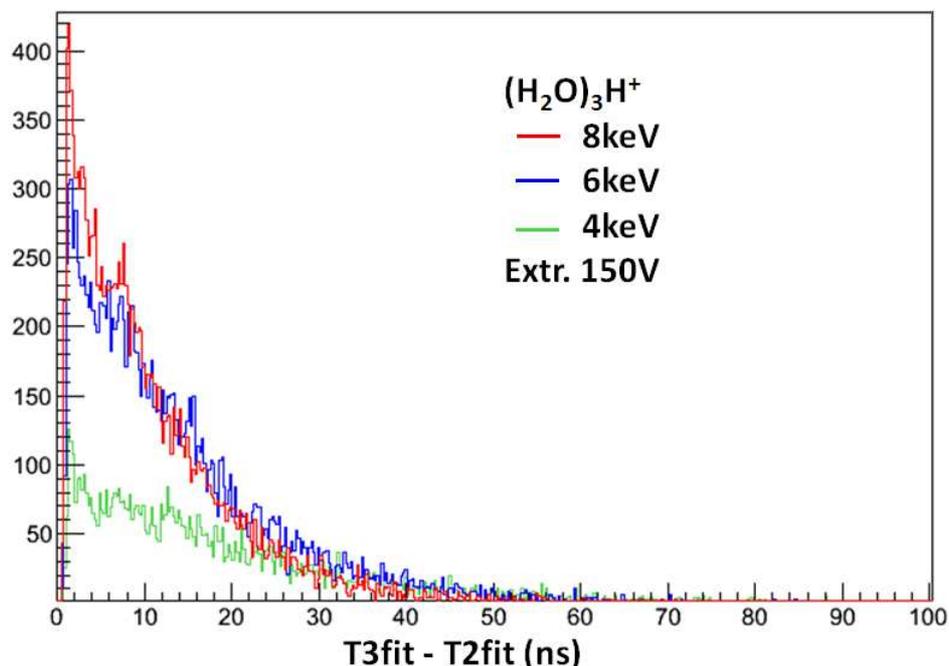


Figure 4.27: Evolution de l'écart en temps entre les pics 2 et 3 en fonction de l'énergie pour une sélection du pic de dissociation par la coupe C2.

Avec une vitesse incidente faible, les neutres ont a priori plus de temps pour se séparer i.e. s'étaler en temps. Les temps sont plus resserrés pour une énergie plus grande. Nous observons que les courbes se croisent. La distribution obtenue à 4keV avec beaucoup moins de statistiques que les deux autres passe au dessus de la courbe à 8keV aux environs de 30ns et au dessus de celle à 6keV aux alentours de 45ns. Les épaulements déjà remarqués ne sont pas aux mêmes endroits dans la distribution pour les différentes vitesses. Cela nous conforte dans l'idée qu'ils ne sont pas le résultat d'un artefact de l'analyse.

Les modèles prévoient tous les deux une dépendance en énergie (plus précisément ΔT proportionnel à $1/v_0^2$) que l'on peut tester. Dans la Figure 4.28, les écarts en temps obtenus à 6 et 8keV ont été multipliés respectivement par 6/4 et 8/4 pour comparer avec le cas à 4keV. Les distributions ont été normalisées par leur nombre d'évènements pour faciliter la comparaison. L'extension de la distribution semble se trouver maintenant au même endroit. Par contre, les structures ne semblent pas correspondre.

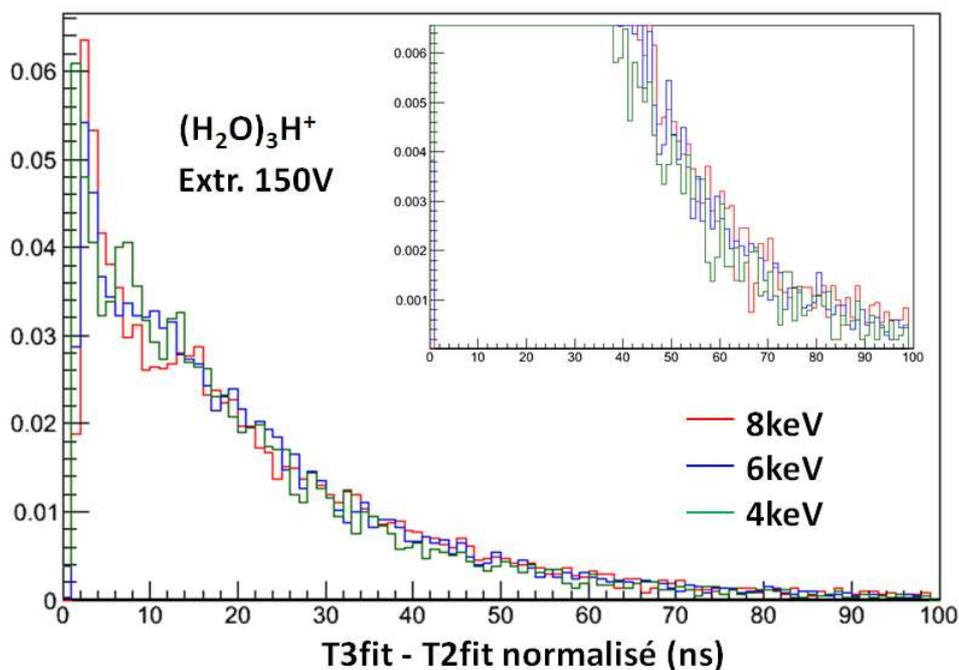


Figure 4.28: Superposition des distributions normalisées en énergie et en statistique pour le trimère protoné à 4, 6 et 8keV. En insert: agrandissement.

Avec la normalisation, les distributions se superposent bien compte tenu de la statistique. Les plus grandes différences s’observent entre 5 et 15ns en écart normalisé.

2.4. Comparaison avec le trimère deutéré

Nous avons fait des expériences sur le trimère deutéré accéléré à la même vitesse que le trimère protoné à 8keV. La tension d’extraction était de 150V pour cette expérience. Nous allons utiliser l’histogramme de $(T3+T2)/2-T1$ (insert Figure 4.29) pour déterminer les coupes $C1=[238;252]$ et $C2=[234;256]$.

La distribution de l’écart entre neutres semble identique pour les deux coupes C1 et C2 à la statistique près.

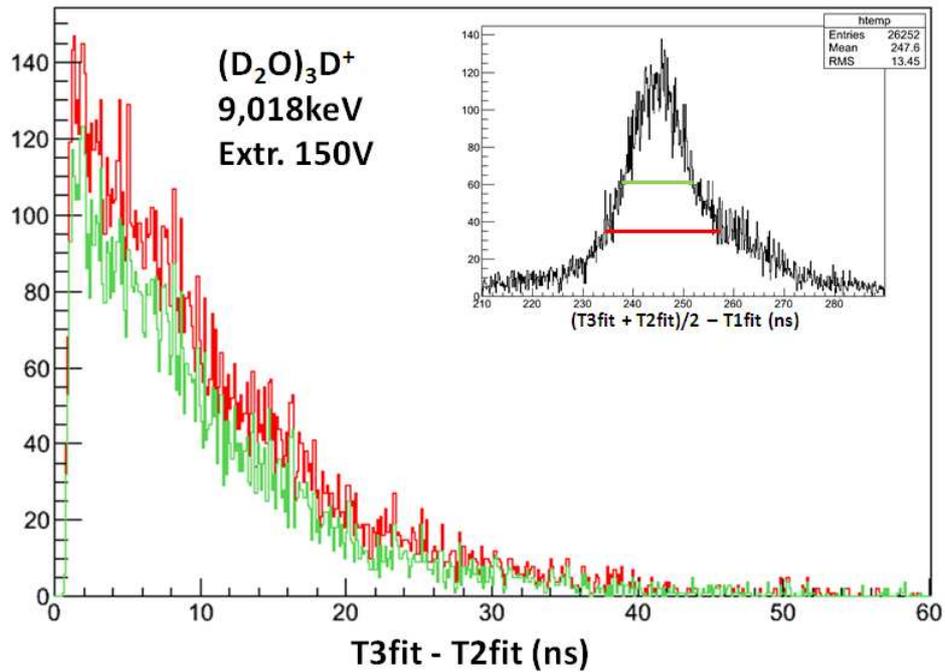


Figure 4.29: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ (insert) pour le trimère deutéré d'eau lourde.

Nous pouvons comparer la distribution dans le pic à celle trouvée avec le trimère protoné à même vitesse pour la même extraction (150V ici).

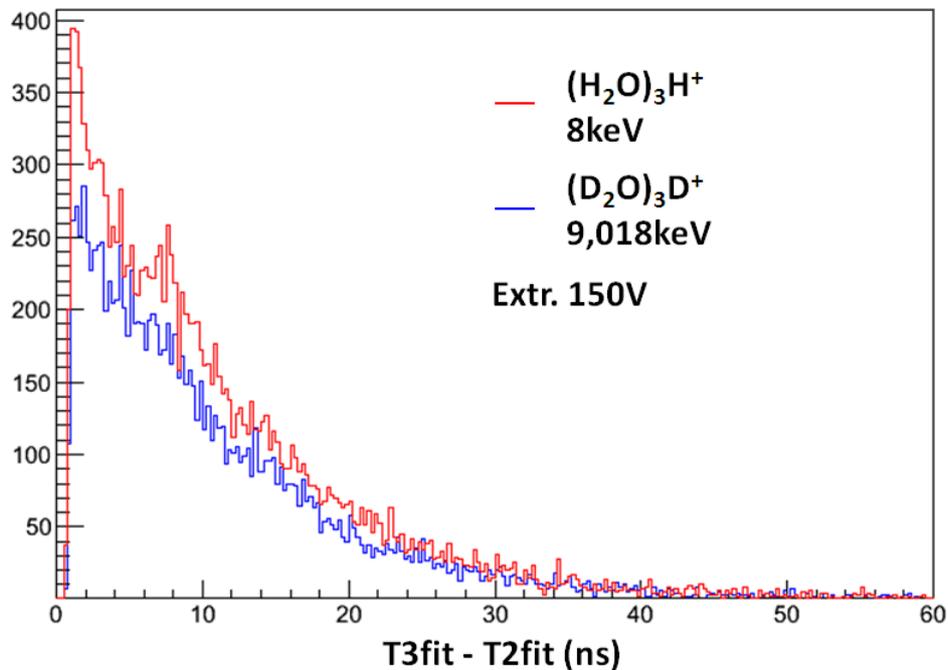


Figure 4.30: Comparaison des distributions de l'écart entre les pics 2 et 3 pour le trimère protoné et le trimère deutéré sur l'intervalle [0;60].

Pour faciliter la comparaison, les distributions sont normalisées en statistique (Figure 4.31).

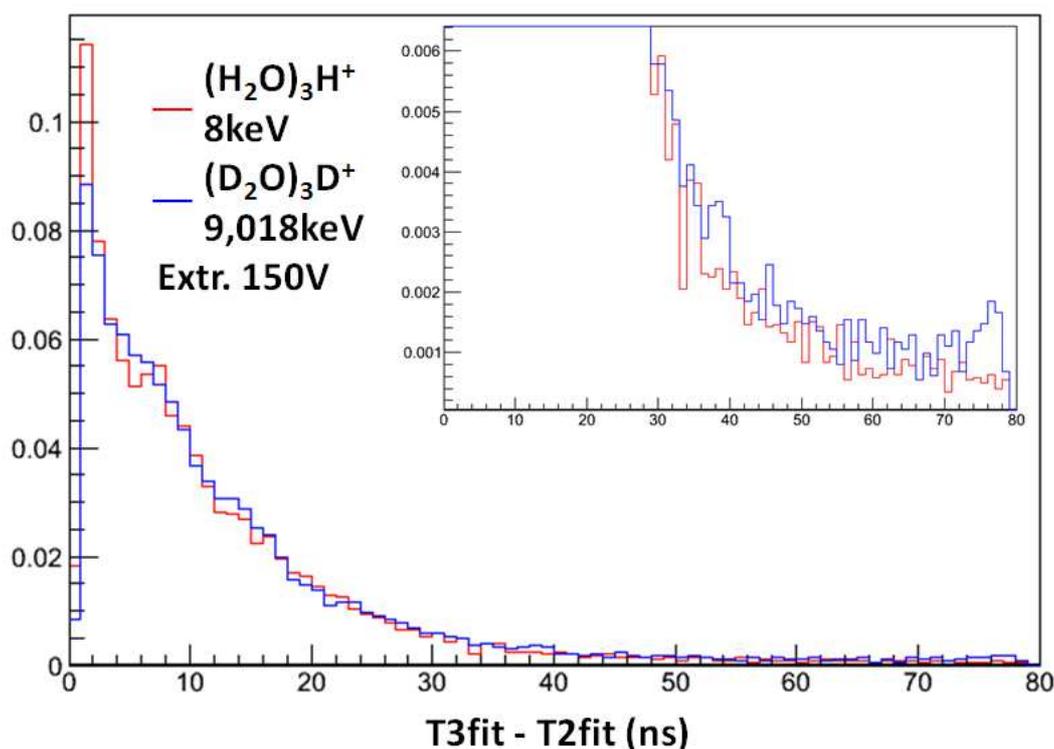


Figure 4.31: Comparaison des distributions normalisées de l'écart entre les pics 2 et 3 pour le trimère protoné et le trimère deutéré sur l'intervalle [0;80]. Insert: agrandissement.

Les distributions se superposent bien. La distribution pour le trimère deutéré semble peut-être légèrement décalée vers la droite (difficile de se prononcer avec la statistique obtenue). Nous comparons deux cas pour lequel la vitesse de l'ion parent est identique mais les masses étant différentes, les niveaux d'énergie de sont probablement pas identiques. Nous avons vu que le modèle de fragmentation directe prévoit une dépendance en racine de l'énergie libérée pour les différences de temps entre neutres. Le décalage à droite de la distribution de neutres pour le trimère deutéré irait dans le sens d'une plus grande énergie libérée lors de sa dissociation.

3. Distributions mesurées pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n=2,4,5$

3.1. Dimère protoné

Nous avons fait des expériences sur le dimère protoné accéléré à 8keV. La tension d'extraction était de 150V pour cette expérience. Nous allons utiliser l'histogramme de $(T_3+T_2)/2-T_1$ (Figure 4.32) pour déterminer les coupes $C1=[704;721]$ et $C2=[700;725]$.

La distribution de l'écart entre neutres semble identique pour les deux coupes $C1$ et $C2$ à la statistique près.

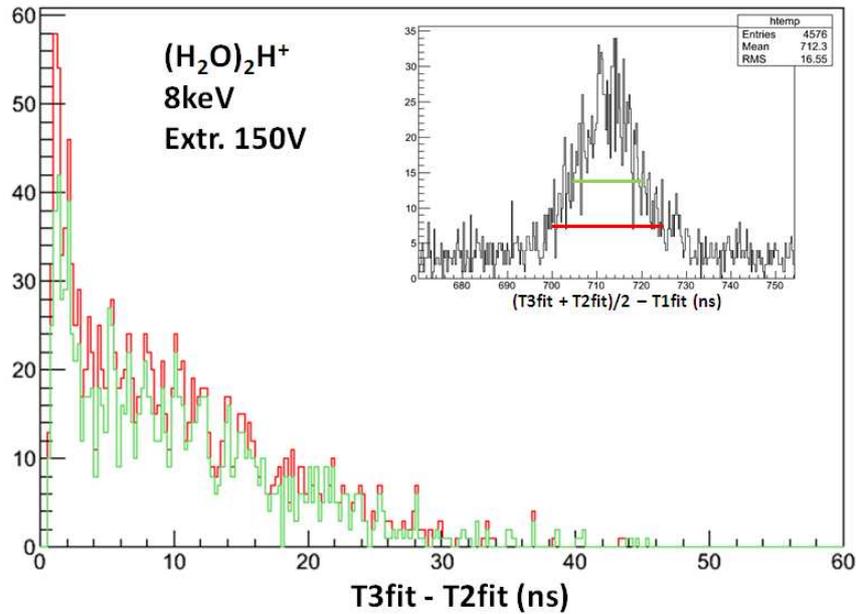


Figure 4.32: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour la coupe C1 (gauche) et C2 (droite) pour le dimère protoné.

La forme de la distribution est sensiblement différente par rapport au trimère vu précédemment. Comme indiqué précédemment, le dimère étant plus petit, il y a moins de conformations possibles pour la dissociation. On peut séparer cette distribution en deux : une contribution forte aux petits ΔT et une autre jusqu'à ΔT_{max} . Une chute abrupte située au petit ΔT pourrait correspondre à une dissociation issue d'une structure du type de celle de l'état de bifurcation (Figure 4.6) et présentant ainsi un angle faible. Pour un angle de 10° , l'énergie correspondant à ΔT_{max} de 3 ns est de 2,4 eV. Pour une dissociation à partir d'une structure proche de celle de l'état fondamental, l'angle serait plus important typiquement 170° . La valeur de ΔT_{max} de 30 ns associée à un angle de 170° correspond à une énergie cinétique libérée de 1,8 eV. Ces ordres de grandeurs ne sont qu'indicatifs et tout à fait préliminaires, la statistique est très faible. Les observations devront être confirmées et précisées par les mesures ultérieures.

3.2. *Tétramère protoné*

Nous avons fait des expériences sur le tétramère protoné accéléré à 8keV. La tension d'extraction était de 150V pour cette expérience. Nous allons utiliser l'histogramme de $(T_3+T_2)/2-T_1$ (Figure 4.33) pour déterminer les coupes C1=[226;244] et C2=[220;250].

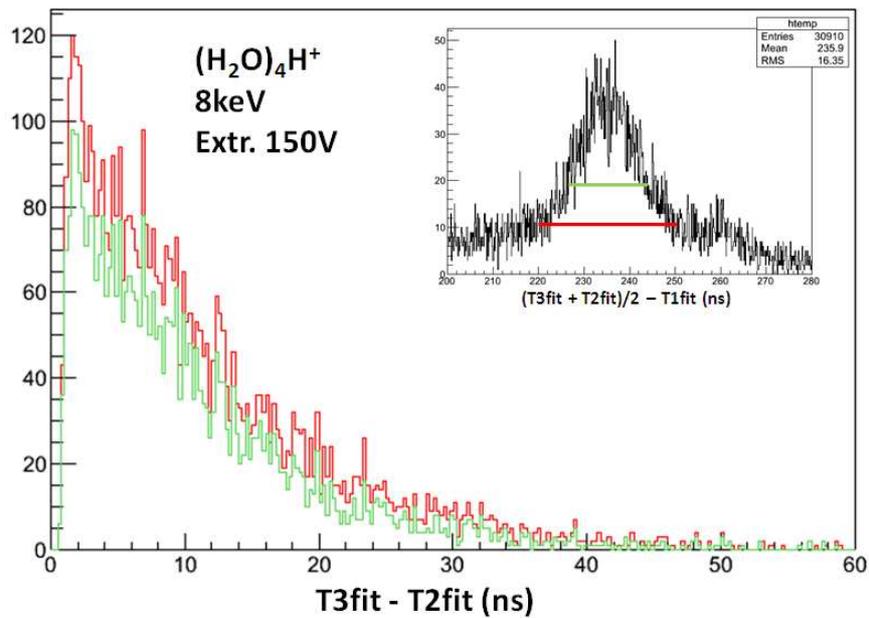


Figure 4.33: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ pour le tétramère protoné.

L'histogramme ressemble à celui du trimère. Il semble présenter des paliers autour de 5ns, 14ns 22ns, 26ns et 34ns.

3.3. Pentamère protoné

Nous avons fait des expériences sur le pentamère protoné accéléré à 8keV. La tension d'extraction était de 150V pour cette expérience. Nous allons utiliser l'histogramme de $(T_3+T_2)/2-T_1$ (Figure 4.33) pour déterminer les coupes C1=[219;237] et C2=[212;244].

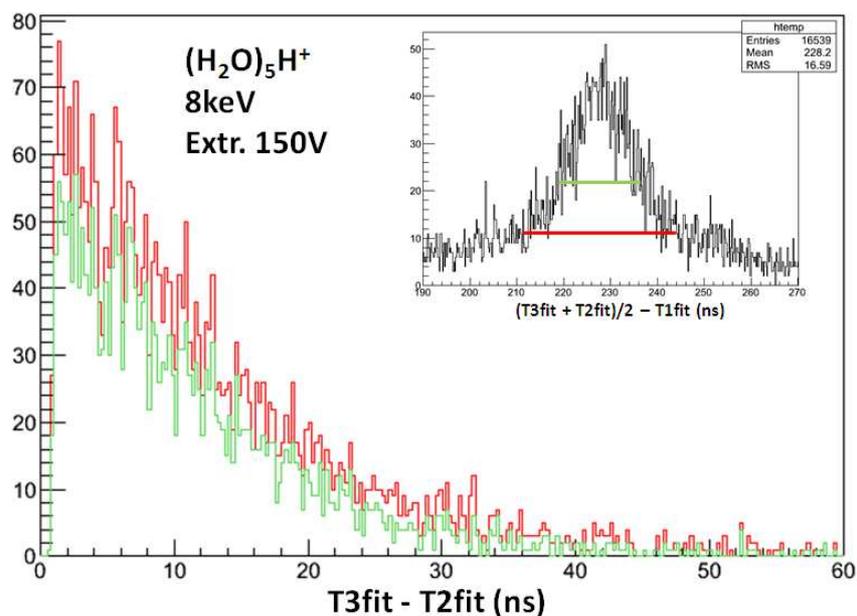


Figure 4.34: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour les coupes C1 (gauche) et C2 (droite) pour le pentamère protoné.

L'histogramme ressemble à celui du trimère. Il semble présenter un pic autour de 6ns mais est globalement plus lisse. Des paliers peu prononcés peuvent être discernés autour de 9ns, 14ns 28ns, 33ns et 44ns.

3.4. Comparaison des distributions mesurées pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n=2,3,4,5$

Pour les comparer, les graphiques sont mis l'un au dessus de l'autre (Figure 4.35) car la superposition ne permet pas la comparaison du fait des grandes différences de statistiques. Nous observons que les distributions ont la même forme globale pour le trimère, le tétramère et le pentamère. Par contre pour le dimère les petits écarts en temps sont très prépondérants et la chute est brutale vers 4ns.

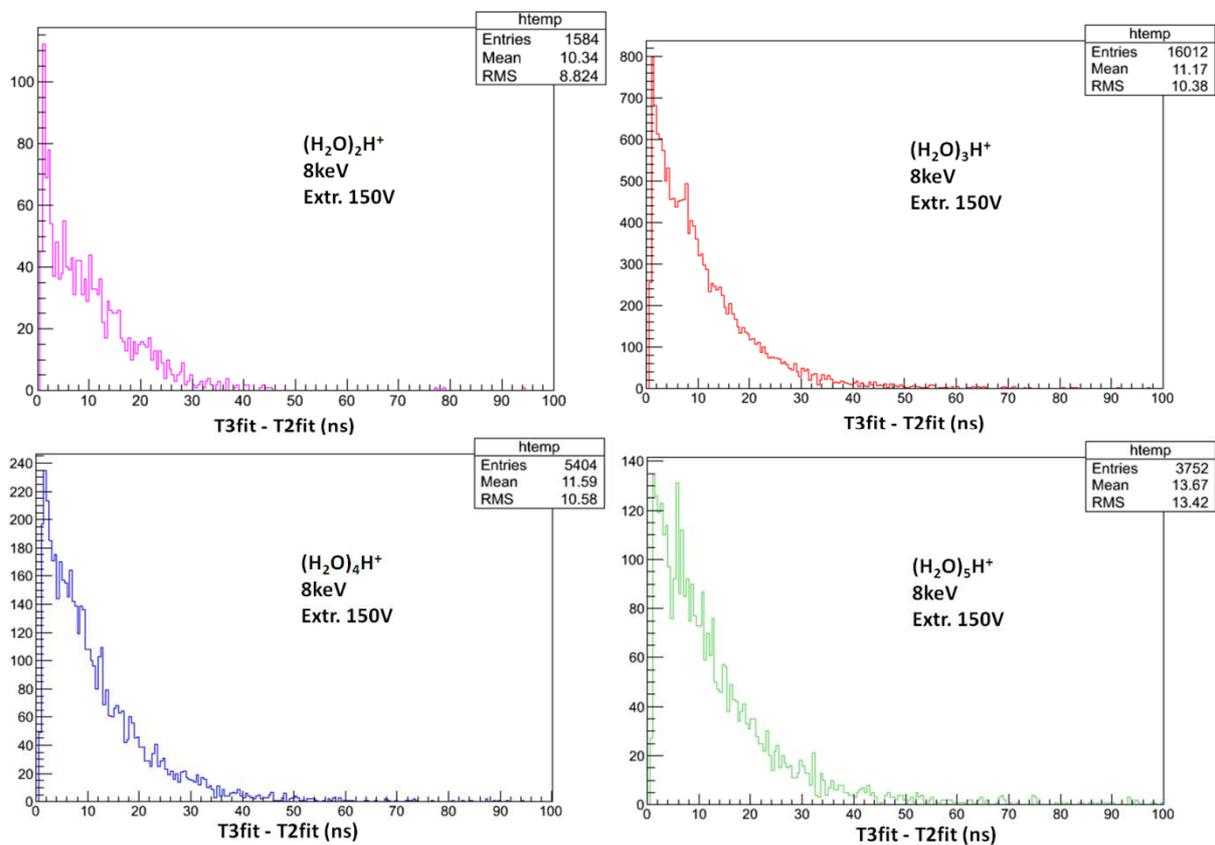


Figure 4.35: Distributions de la différence de temps entre fragments neutres pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n=2,3,4,5$.

En normalisant les écarts en temps par la vitesse au carré de l'agrégat incident et en se ramenant au cas de la vitesse la plus faible (pour le pentamère), on obtient les graphiques de la Figure 4.36. Les facteurs de normalisation de T3-T2 pour le dimère, le trimère et le tétramère sont respectivement de 2,4595 ; 1,6546 ; 1,2466.

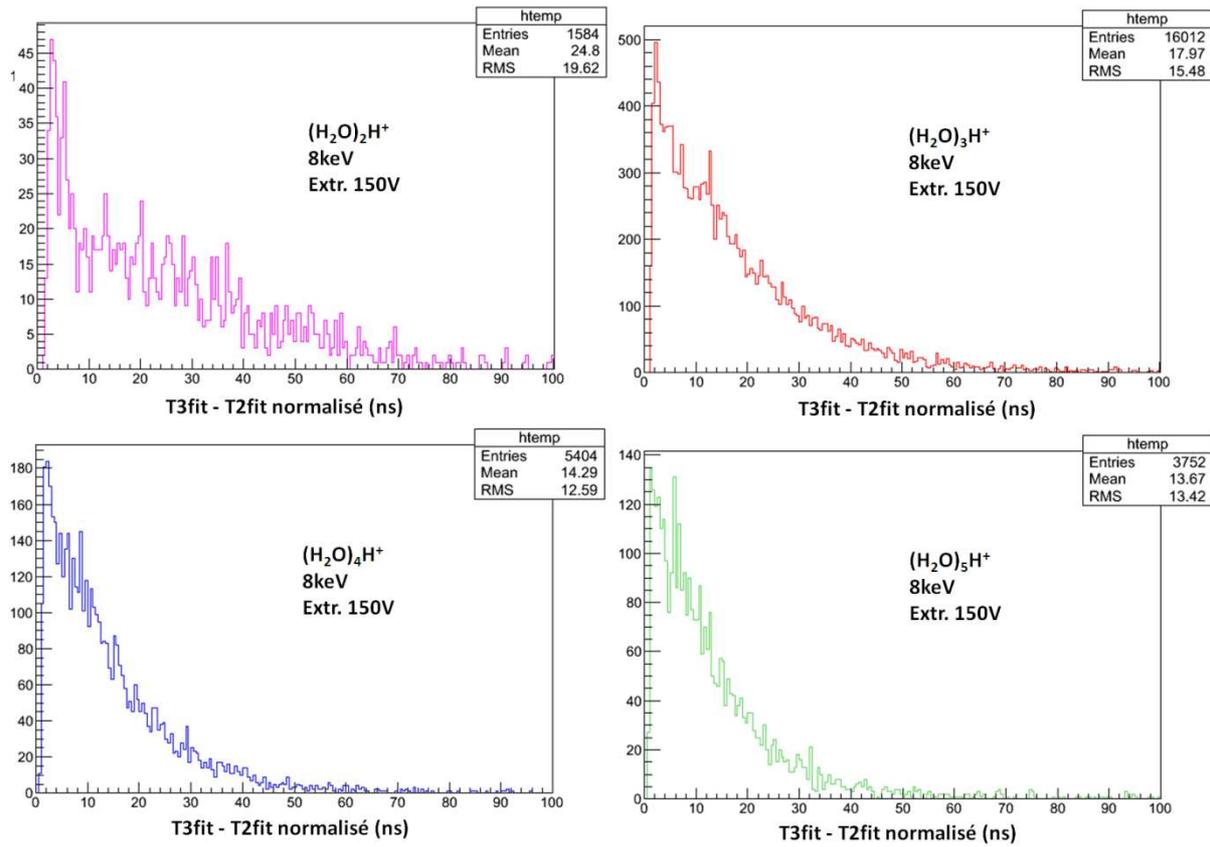


Figure 4.36: Distributions de la différence de temps entre fragments neutres normalisée avec la vitesse de l'agrégat incident pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n=2,3,4,5$.

Pour faciliter la comparaison, nous pouvons les superposer en normalisant les distributions avec le nombre d'événements observés dans chaque cas (

Figure 4.37). Les distributions ne se superposent pas, il y a toujours des croisements des distributions. C'est somme toute assez normal car les niveaux d'énergies des différents agrégats sont a priori différents et de part le nombre croissant de molécule d'eau dans l'agrégat, nous nous attendons à avoir beaucoup plus de niveaux de transitions accessible, ce qui pourrait tendre à brouiller les « sauts », ainsi rendre la distribution de ΔT_{3-2} de plus en plus continue.

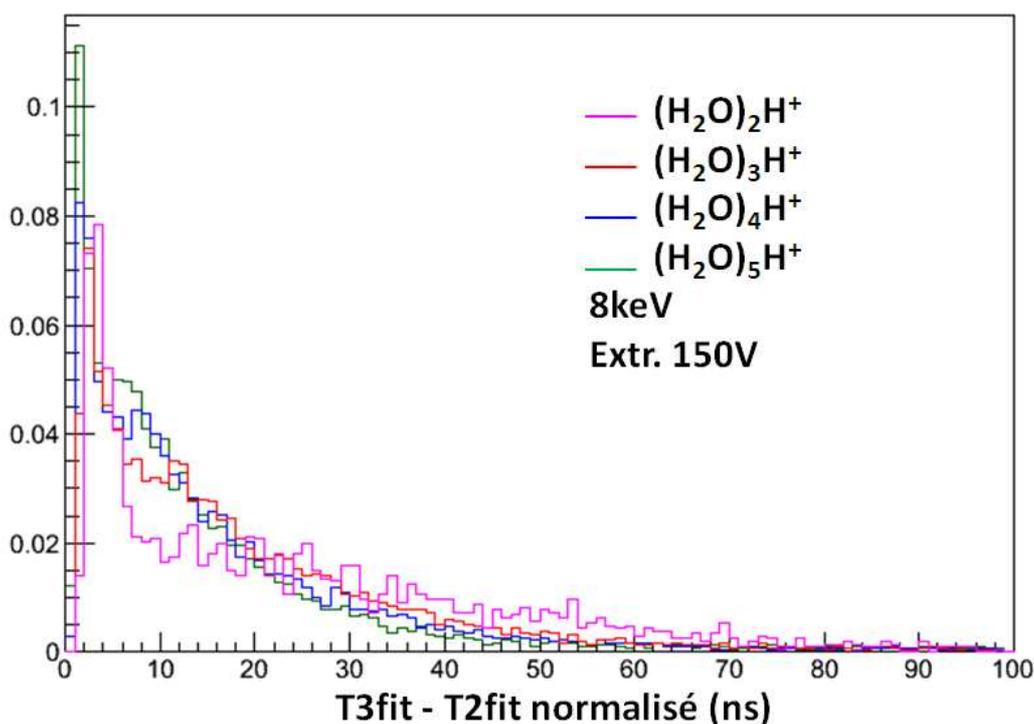


Figure 4.37: comparaison des distributions normalisées.

Conclusion

La méthode COINTOF permet d'extraire la distribution de la différence de tof des fragments neutres issus de la dissociation d'agrégats d'eau protonés. Cette différence de temps mesurée est liée à la différence des vitesses des molécules neutres dans le référentiel du centre de masse après dissociation de l'agrégat.

Deux modèles simples permettent de relier quantitativement cette différence de vitesse à la différence de temps mesurés dans le cadre de l'expérience. Le premier modèle donne la forme de la distribution des différences de temps dans le cas où les directions des vitesses des deux molécules neutres ne seraient pas corrélées. Cette hypothèse s'inspire des dissociations séquentielles observées pour les agrégats. Les distributions sont calculées pour des durées de vie de l'ion métastable entre 80fs et 40ns. Le deuxième modèle fait l'hypothèse d'une corrélation entre les vitesses des fragments neutres (angle et module) et s'appuie sur les différentes conformations mise en évidence par les calculs ab initio.

Les distributions expérimentales mesurées pour le trimère sont étudiées en fonction de différents critères de sélection des évènements : sélection du temps de vol du chargé plus ou moins étroite, rapport d'amplitude des signaux, amplitudes des signaux. L'ensemble de ces études confirment la cohérence des mesures. Le nombre d'évènements décroît quand l'écart entre les neutres augmente. Elle présente des épaulements compatibles avec une dissociation avec corrélation d'angle déterminant une valeur de la différence des vitesses.

Les distributions sont nettement distinctes du bruit et pour le trimère à 8keV, on observe des évènements à des différences de temps jusqu'à environ 50ns ce qui est compatible avec une énergie libérée de 4,6 eV et un angle de 120°. L'ordre de grandeur de cette énergie est important mais reste inférieure à l'énergie nécessaire pour dissocier un constituant moléculaire de l'agrégat.

Les distributions de temps mesurés à différentes vitesses sont en accord quantitatif avec la dépendance attendue en $1/V_0^2$.

Les distributions pour le trimère protoné et trimère d'eau lourde deutéré à même vitesse sont très semblables. La tension d'extraction ne produit pas d'effet significatif. La distribution mesurée pour le dimère est différente de celle mesurée pour le trimère alors que les énergies mises en jeu sont du même ordre. Cela pourrait être associé au fait que le dimère présente beaucoup moins de conformations que le trimère. Pour les plus gros agrégats ($H^+(H_2O)_n$ $n=5$), les distributions mesurées sont beaucoup plus proches de celle observée pour le trimère. Cependant elles ne se superposent pas.

Ces premières observations doivent être confirmées par l'accumulation de nouveaux lots de données comportant une plus grande statistique ce qui permettra d'aller plus loin dans l'interprétation et l'élaboration de modèles plus robustes.

Dans le prochain chapitre, le nouvel analyseur sera présenté. Sa partie linéaire permettra notamment d'augmenter le rapport entre la différence de temps observée et la différence de vitesse des neutres dans le centre de masse.

Bibliographie du chapitre 4

- ¹ Franck Gobet, *Fragmentation de molécules et d'agrégats moléculaires induite par collision avec un atome à haute vitesse (vitesse relative de l'ordre de $c/100$)*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2001)
- ² T.D. Märk and A.W. Castleman, *Experimental studies on cluster ions*, Adv. Atom. Mol. Phys., 20, 65 (1985)
- ³ C.E. Klots, *Evaporation from Small Particles*, J. Phys. Chem., 92, 5864, 1988.
- ⁴ F. Gobet, B.Farizon, M.Farizon, M.J.Gaillard, M.Carré, and T.D.Märk, Phys. Rev. Lett. 86, 4263 (2001)
- ⁵ F.Gobet, B.Farizon, M.Farizon, M.J.Gaillard, J.P.Buchet, M.Carré, P.Scheier, and T.D.Märk, *Cluster multifragmentation and percolation transition: a quantitative comparison for two systems of the same size*, Phys. Rev. A 63, 033202 (2001)
- ⁶ F. Gobet, B.Farizon, M.Farizon, M.J.Gaillard, M.Carré, and T.D.Märk, *Direct evidence for back bending in the caloric curve: negative of specific heat in the hydrogen cluster fragmentation*, Phys.Rev.Lett. 89,183403 (2002)
- ⁷ G. Bruny, *Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès du dispositif DIAM*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2010)
- ⁸ Noam Agmon, *The Grotthuss mechanism*, Chem. Phys. Lett., 244 456 (1995)
- ⁹ M. Eigen et al., *Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1 340 (1954)
- ¹⁰ G. Zundel, *The hydrogen bond : recent developments in theory and experiment*, Eds.North HollandAmsterdam, vol 2 chap 15 (1976)
- ¹¹ T.F. Magnera et al., *The first twenty-eight gas-phase proton hydration energies*, Chem. Phys. Lett., 182 363 (1991)
- ¹² N.F. Dalleska et al., *Stepwise solvation enthalpies of protonated water clusters: Collision induced dissociation as an alternative to equilibrium studies*, J. Am. Chem. Soc., 115 12125 (1993)
- ¹³ Y. Kawai et al., *Reactions of size-selected protonated water clusters $H+(H_2O)_n$ ($n=2-6$) with an acetone molecule in a guided ion beam apparatus*, Int. J. Mass.Spec., 220 375 (2002)
- ¹⁴ Y. Kawai et al., *Reactions of protonated water clusters $H+(H_2O)_n$ ($n=1-6$) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus*, Chem. Phys. Lett., 377 69 (2003)
- ¹⁵ S. Tomita et al., *High energy collisions of protonated water clusters*, Eur. Phys. J.D, 16 119 (2001)
- ¹⁶ P.H. Dawson, D.J. Douglas, *Studies of the mechanism of collision induced dissociation using a triple quadrupole*, Int. J.Mass Spectrom Ion Proc 47 121 (1983)
- ¹⁷ R.Kumar, R.A. Christie, K.D. Jordan, *A Modified MSEVB Force Field for Protonated Water Clusters*, J. Phys Chem B 113 4111 (2009)
- ¹⁸ X. Huang et al., *Ab initio potential energy and dipole moment surfaces for $H_5O_2^+$* , J.Chem.Phys 122 044308 (2005)
- ¹⁹ P.L. Giessler, C. Dellago, D. Chandler, *Chemical dynamics of the protonated water trimer analyzed by transition path sampling*, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 1317 (1999)
- ²⁰ M. Foltin, V. Grill, T Rauth, T.D. Märk, *Isomer-induced metastable decay of $(C_4H_{10})_n C_4H^+_7$ cluster ions*, Int. J. Mass Spectrom Ion Proc. 110 R7 (1991)
- ²¹ M. Foltin, V. grill, T Rauth, W. Hermann T.D. Märk, *Slow Metastable Decay Process of $(C_3H_7^+)$ (C_3HQ), Cluster Ions Induced by Isomerization of the Propyl Ion*, Phys Rev Lett 68 2019 (1992)

-
- ²² S. Wei, J. Purnell, S.A. Buzza, A.W. Castleman, *Ultrafast reaction dynamics of electronically excited state of ammonia clusters*, J. Chem. Phys. 99, 755 (1993)
- ²³ S. Roszak, *An ab initio configuration interaction study of deprotonation and dehydrogenation pathways of the hydronium cation*, Chem. Phys. Lett. 250 187-191 (1996)
- ²⁴ D.J. Wales, *Rearrangements and tunneling splittings of protonated water trimer*, J. Chem. Phys. 111 18 (1999)
- ²⁵ D.J. Wales, *Rearrangements and tunneling splittings of protonated water dimer*, J. Chem. Phys. 110 10403 (1999)
- ²⁶ J.L. Wiza, *Microchannel plate detectors*, Nucl. Instrum. Meth. 162 587 (1979)
- ²⁷ D.C. Anaker, J.L. Erskine, *Analysis of microchannel plate response in relation to pulsed laser time-of-flight photoemission spectroscopy*, Rev. Sci Instrum 62 1246 (1991)
- ²⁸ C. Zeng, *L'irradiation des nano-particules*, rapport de stage IPNL - IPM (2009)
- ²⁹ S. Zamith, P. Labastie, J.M. L'Hermite, *Fragmentation cross sections of protonated water clusters*, J. Chem. Phys. 136 214301 (2012)
- ³⁰ Z.P. Wang et al, *Microscopic studies of atom-water collisions*, Int. J. Mass Spectrom. 285 143 (2009)

Chapitre 5 : Conception du nouvel analyseur à temps de vol

1. Concept du double analyseur à temps de vol

1.1. *Enjeux d'un analyseur à haute résolution en masse*

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré la faisabilité de la technique de spectrométrie de masse COINTOF. Toutefois, le présent analyseur par temps de vol de courte longueur, i.e., 0.20 m, provient d'un ancien dispositif expérimental¹, et de fait, il n'est pas adapté pour les développements du dispositif DIAM. En général, cette relative courte dimension de l'analyseur entraîne des limitations quant à son utilisation : il ne permet pas d'obtenir une résolution correcte en masse pour les fragments chargés. En effet, dans les conditions d'utilisation standard où les fragments sont formés avec peu d'énergie initiale (i.e., $< 10\text{eV}$), une dimension minimale de l'ordre de 0.5 m est requise pour des mesures masses dans cette gamme de masse, comme l'est démontré dans l'article de référence de Wiley-McLaren². Les mesures de masses supérieures nécessitent typiquement un parcours libre de 1 à 2 mètres. Par ailleurs, le présent analyseur est muni d'un détecteur MCPs de diamètre de 20mm, ce qui restreint son angle d'acceptance pour la détection de certains fragments neutres (cf. chap. 1).

La Figure 5.1 représente une simulation de cet analyseur à de temps de vol³. Elle montre la position sur le détecteur MCP en fonction le temps d'arrivée des fragments chargés ou neutres. Les simulations ont été effectuées pour un fragment ayant une énergie initiale de 0.1 eV mais accéléré ensuite à 8 kV. La vitesse initiale du fragment répartie uniformément dans l'espace se traduit par une dispersion spatiale et temporelle sur le plan détecteur MCP. Sur cette figure il est aussi reporté la liste des masses des fragments neutres (correspondant aussi mono-chargés) que nous avons utilisées pour la simulation. Pour les ions, nous observons trois régions 600ns, 750ns et 850ns correspondant aux gammes de masse autour de 16 uma, 26 uma et 41 uma, respectivement. Du fait de la courte distance de vol libre, nous observons un recouvrement des temps d'arrivées ce qui rend les espèces chargés difficilement discernables en masse. Ainsi, il ne nous serait pas possible de reconnaître un fragment chargé correspondant à la molécule d'eau ionisée (H_2O^+) ou à la molécule d'eau protonée ($\text{H}^+\text{H}_2\text{O}$), par exemple. En ce qui concerne la dispersion spatiale des fragments neutres, notre détecteur MCP de 10mm de rayon ne nous permettrait pas d'observer correctement des fragments de masse inférieure à 16 uma. Ces limitations seront d'autant plus cruciales pour des fragments chargés de masses supérieurs ou pour les fragments neutres de vitesse initiale moindre. Enfin, le dispositif actuel ne permet pas l'intégration d'une technique d'imagerie permettant d'observer ces dispersions spatiales des fragments sur le détecteur.

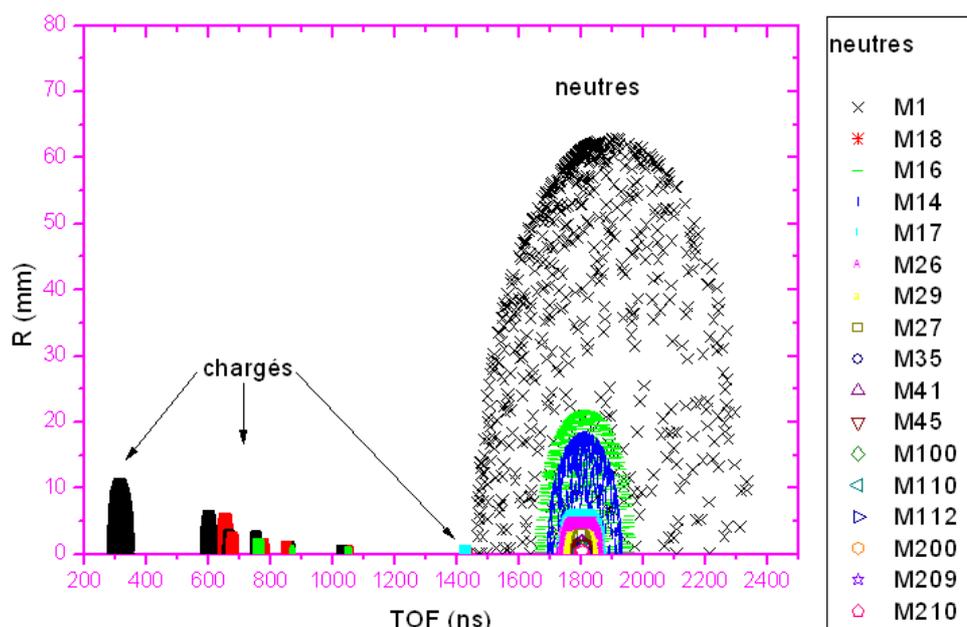


Figure 5.1: Simulation des temps d'arrivée des fragments neutres et chargés ainsi que leurs distributions spatiales.

Il devient ainsi nécessaire de concevoir un autre analyseur à temps de vol, mieux adapté à la détection des fragments chargés avec une bonne résolution pour une grande plage de masses, mais aussi avec un plus grand angle d'ouverture pour une meilleure collection de fragments neutres, ceci afin d'anticiper les nouveaux développements à venir du dispositif DIAM. En effet, un des futurs développements majeurs concerne la mise en place d'un détecteur à position de type delay-line afin de pouvoir accéder à la distribution spatiale des fragments. Cette imagerie moléculaire, nous permettrait extraire des paramètres liés à la dissociation de systèmes moléculaires tels que les énergies de recul, etc... Par ailleurs, à plus long terme, nous souhaiterons intégrer une source de gouttelettes d'hélium dont la taille pourra atteindre un millier de molécules (i.e., > 4000 uma). Le nouvel analyseur doit alors avoir une meilleure résolution notamment pour ces grandes masses.

1.2. Le double analyseur par temps de vol : L/O-TOF

Le nouvel analyseur à temps de vol que nous développons maintenant est une combinaison d'un analyseur à temps de vol linéaire (L-TOF : Linear-Time Of Flight) et orthogonal (O-TOF : Orthogonal Time Of Flight). Le concept du double analyseur provient de la nécessité d'avoir la meilleure résolution en masse sur les fragments chargés et ce dans une large gamme de masse possible mais aussi une bonne imagerie pour les fragments neutres. Il faut aussi noter le besoin de garder la corrélation entre les fragments produits. Or la première condition requiert un temps de vol linéaire de grande longueur et par conséquent la détection des neutres sur un même détecteur MCP exigerait une dimension irraisonnable de celui-ci. Pour pallier à cette contraction, notre choix a été de combiner un analyseur à temps de vol linéaire court et optimisé pour la détection des espèces neutres et d'une déviation des espèces chargées suivi d'un analyseur à long temps de vol . Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, un temps de vol court ne donnera pas nécessairement une bonne résolution en masse pour les fragments chargés mais, néanmoins, l'analyseur donnera une indication pour des gammes de masses auxquelles ils apparaissent. Ainsi une déviation des

ions permettrait de les envoyer dans un analyseur à temps de vol long permettant ainsi une bonne séparation des masses.

Il existe plusieurs techniques expérimentales permettant de séparer fragments chargés et neutres permettant ainsi de réaliser des expériences de coïncidence (électron-ion, ion-ion ou photon-ion)^{4,5}. Une technique récente développée à l'Institut des Sciences Moléculaire d'Orsay⁶ est d'utiliser un déflecteur électrostatique à 45 degrés. Toutefois la gamme de masse des ions fragments accessible par ce type de détecteur est définie par :

$$m_i \geq m_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{E_{inc}}{KER} \cdot a}$$

où a est un paramètre dépendant de la largeur de la fenêtre d'ouverture de l'analyseur et de la distance entrée-sortie de l'ion, E_{inc} l'énergie incidente, KER l'énergie emportée par l'ion et m_0 la masse de l'ion parent. Ainsi pour une valeur d'énergie de l'ion parent (de masse 350 uma) de 5 keV et une valeur de KER typique de 0.1eV, la masse minimale de l'ion fragment observable est de 17.5 uma. Cette masse minimale devient 38 uma, pour une énergie de l'ion parent incident de 2 keV. Cette limitation est une forte contrainte. Ainsi, notre choix s'est porté sur le couplage d'un analyseur à temps de vol linéaire avec un temps de vol orthogonal pour lequel le mode orthogonal fera office de « zoom » dans la gamme de masse des fragments à étudier. Nous discuterons des deux types d'analyseur dans les prochains paragraphes en commençant par l'analyseur orthogonal qui fixe le plus de contrainte.

2. L'analyseur à temps de vol orthogonal

La conception du temps de vol orthogonal est inspirée des travaux de Guilhaus et Dawson liés à la problématique du couplage d'un analyseur à temps de vol avec une source continue d'ions^{7,8}. Le principe de cette méthode est de pulser le faisceau d'ions incidents perpendiculairement à son axe de propagation. De plus, si la dispersion de la vitesse perpendiculaire à la trajectoire du faisceau incident est faible, alors, la dispersion spatiale peut être dans une large mesure. Ainsi, cette technique permet d'obtenir des résolutions en masse $m/\Delta m$ ⁹ d'environ ~5000. De nos jours, l'analyseur à temps de vol orthogonal est utilisé dans beaucoup de spectromètres de masse commerciaux avec une résolution de l'ordre de 10000¹⁰. Toutefois, dans le domaine standard d'utilisation de ce type d'analyseur, le faisceau d'ions initial a une énergie autour de 100 eV. Dans notre cas, cette énergie peut aller au-delà de 10 keV. De ce fait, il faut adapter cette technique à nos besoins : gamme de masse [1-4000] uma et gamme d'énergie [100 eV-10 keV].

Comme pour l'analyseur à temps de vol standard, nous pouvons définir, également 3 zones : extraction, accélération et vol libre. Cette fois-ci, ces zones sont placées dans la direction perpendiculaire à l'axe de faisceau incident (

Figure 5.2). Selon Wiley McLaren ou Dawson-Guilhaus^{11,12}, la distance du plan de focalisation dépend des largeurs des différentes zones et du rapport des champs d'extraction et d'accélération. La relation entre les différentes grandeurs est la suivante :

$$D = 2sk^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k+k^{1/2}} \frac{d}{s} \right)$$
, avec $k = \frac{sE_{extr} + dE_{acc}}{sE_{extr}}$ et s , d , D , E_{extr} et E_{acc} les longueurs des différentes zones et les champs dans ces zones telles que définies dans la Figure 5.2.

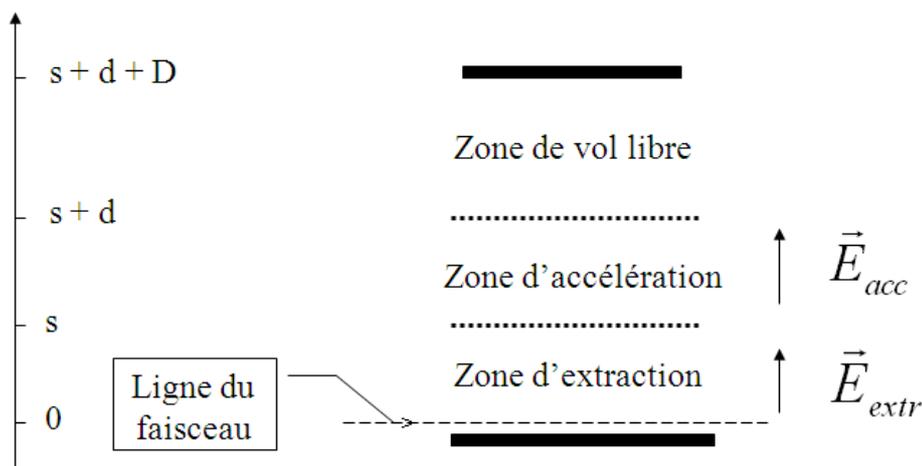


Figure 5.2: Définition des différentes zones dans un TOF orthogonal.

Une des difficultés pour l'étude de la dissociation des agrégats réside dans le fait que les fragments possèdent une énergie cinétique importante dans l'axe du faisceau.

Figure 5.3 représente une première simulation de l'analyseur O-TOF. L'ion incident a une masse de 200 uma et une énergie incidente de 20 keV (limite supérieure en énergie). L'ion incident a un trajet suivant l'axe Ox. Les fragments ioniques sont produits juste avant de rentrer dans la zone d'extraction orthogonale en (0;0). Pour cette simulation, la tension appliquée à l'électrode d'extraction est fixée à 5 kV et la masse des ions fragments varie de 1 à 200 uma.

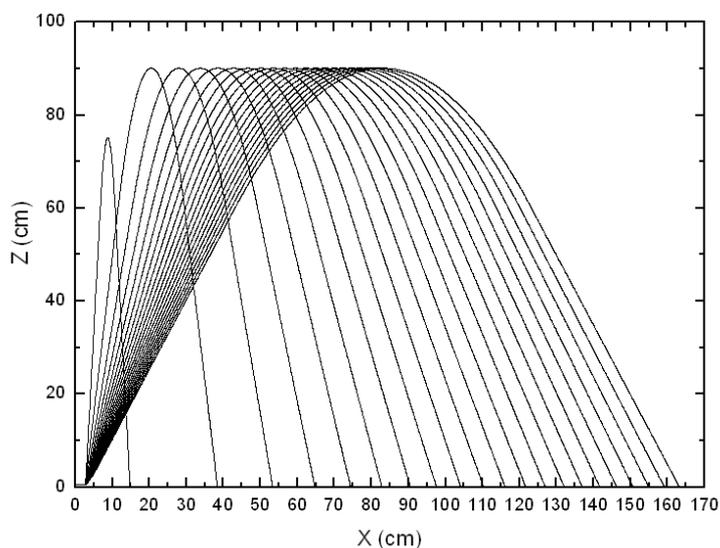


Figure 5.3: Simulation des trajectoires avec une tension d'extraction de 5 kV pour des fragments dont la masse varie de 1 à 200 uma issus de la dissociation d'un ion parent accéléré à 20keV et de masse 200 uma.

Cette figure donne la hauteur maximale du vol libre des ions en fonction de sa position d'arrivée. Nous observons que cette position varie sur une plage de 160 cm. Il est clair que ce

fonctionnement ne permet pas la collection de l'ensemble des ions fragments simplement, à moins de faire varier la position du détecteur dans cette gamme.

Une autre alternative serait de les ralentir suffisamment pour pouvoir les dévier à un angle proche de 90° . Ainsi, nous nous retrouverons dans les conditions standards de l'utilisation du O-TOF. C'est le rôle de l'électrode appelée $V_{analyse}$. Les différentes zones de ce nouveau détecteur sont représentées schématiquement en Figure 5.4. Les tensions à appliquer pour dévier toujours au même angle vers le détecteur MCP dépendent de l'énergie des fragments donc indirectement de leur masse dans le cas de la fragmentation des agrégats accélérés.

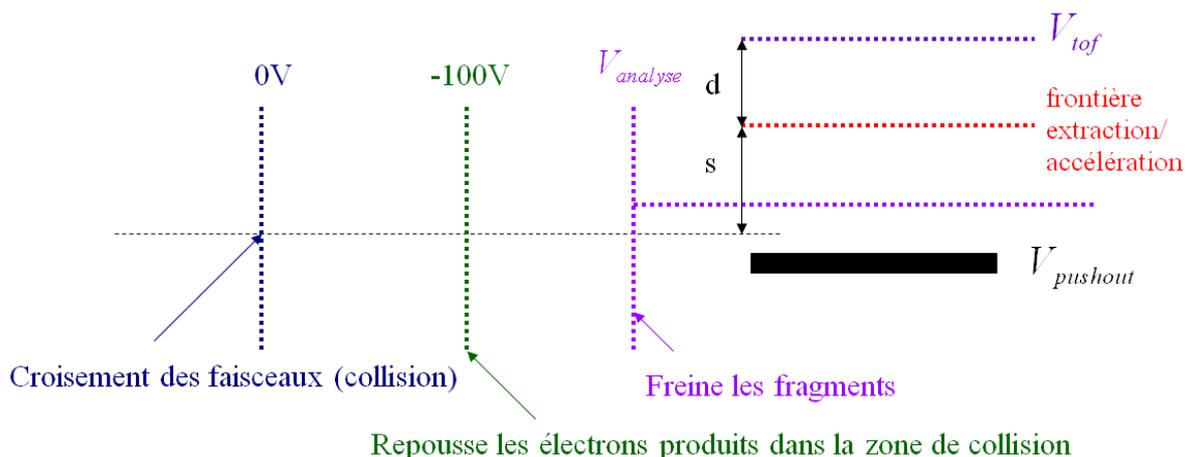


Figure 5.4: Schéma des différents éléments de déviation du TOF.

Comme nous allons le voir dans la suite, cette capacité de ralentir ou d'accélérer les ions incidents permet pour les différents cas (agrégats accélérés jusqu'à 20 keV, gouttes d'hélium/argon sans énergie initiale, dépôt à vitesse nulle d'agrégats accélérés sur une goutte au repos) de les dévier à l'angle voulu.

2.1. Géométrie du O-TOF

Le travail de conception a pu être fait grâce au logiciel SIMION® :

Le logiciel Simion est une réduction des mots « SIMulation » et « ION ». Il s'agit donc d'un logiciel de simulation de vol d'ions ou d'électrons. Simion (version 7.0, développée par D. A. Dahl du Idaho National Laboratory) a été utilisé pour simuler les champs électrostatiques et les trajectoires des ions. Dans un premier temps, la géométrie que l'on veut tester est programmée dans le langage de Simion (fichier .GEM). Ensuite le logiciel calcule le potentiel électrostatique en tout point rendant possible la simulation de trajectoires selon divers paramètres (masse, charge, énergie, incidence). Le paramétrage des tensions peut également être programmé (fichier .PRG). Par exemple, le programme TubePusher.PRG permet de choisir la tension d'analyse, le rapport E_{acc}/E_{extr} , la tension de vol libre et calcule les tensions des autres électrodes en conséquence ce qui est pratique pour étudier les choix des paramètres pour des cas différents.

La géométrie de notre temps de vol orthogonal est représentée sur la figure 4.

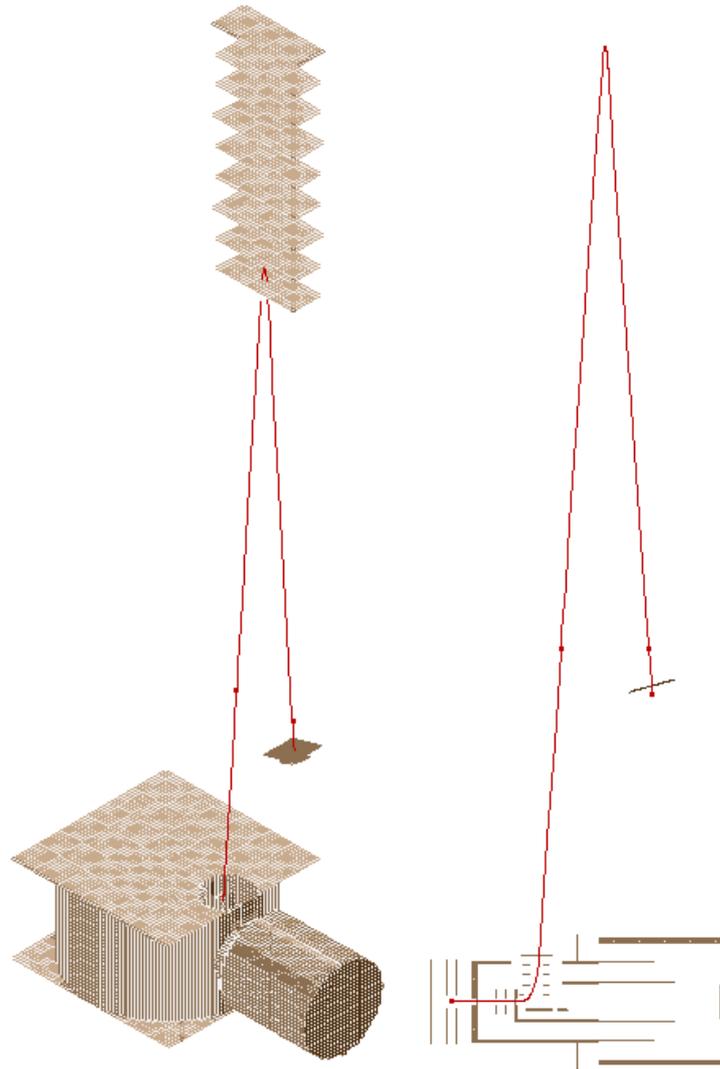


Figure 5.5: Vue d'ensemble et coupe au centre du TOF dans SIMION.

L'angle de déviation vers le temps de vol orthogonal est centré à 86° pour être le plus près possible de 90° tout en ayant la place au niveau du couvercle de la chambre de collision. C'est un angle minimal requis nous permettant mécaniquement d'intégrer dans le futur le dispositif de gouttelettes hélium¹³. Cette différence minimale de 4° peut paraître anodine, mais elle peut être un des paramètres clés de la focalisation du faisceau dans le plan du détecteur¹⁴. La longueur du temps de vol orthogonal est fixée à 2 mètres. C'est un compromis entre angle solide et séparation des masses (longueur de vol libre). Cette longueur est assurée par un système de miroir électrostatique (reflectron) qui permet de réduire l'encombrement. La tension du miroir électrostatique dépendra de l'énergie sélectionnée afin que la longueur de parcours ne dépende pas de l'énergie. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

Nous appliquons une iso-potentielle dans la région du vol libre orthogonal V_{tof} de -3 kV. Cette valeur nous permet d'assurer un champ d'accélération suffisamment conséquent tout en restant correcte au niveau des distances de sécurité de claquage avec le châssis, des passages des tensions et surtout vis-à-vis du détecteur MCP que nous souhaitons polariser aux alentours de -2 kV (-3 kV max).

Les 3 paramètres (s , d , $E_{\text{acc}}/E_{\text{extr}}$) sont déterminés grâce à la condition de focalisation de Wiley-McLaren afin d'avoir une focalisation à 2 m et de pouvoir dévier en douceur dans un premier temps (dans la zone d'extraction) puis accélérer jusqu'à la tension de vol libre V_{tof} (avec comme limite du champ d'accélération 1 kV/mm pour les risques de claquage).

A titre d'exemple d'illustration, nous prenons le cas d'agrégats d'énergie initiale 20 keV. Dans un premier temps, il nous faudra les ralentir avant de les ré-accélérer vers le TOF orthogonal. Cela se traduit en termes de contrainte sur la longueur de la zone d'accélération: sur une distance d la différence de potentiel sera de l'ordre de 23 kV d'où le choix d'une distance d'au moins 23 mm. La hauteur de la chambre étant limitée puisque déjà en place cela laisse pour la distance s un espace d'environ 35 mm. Finalement, après ajustements (marges de sécurité et côté pratique) on aboutit au jeu de paramètres suivants :

$$\begin{aligned}V_{\text{tof}} &= -3 \text{ kV} \\s &= 33 \text{ mm} \\d &= 25 \text{ mm} \\E_{\text{acc}}/E_{\text{extr}} &= 12 \\D &= 1,909 \text{ m}\end{aligned}$$

La Figure 5.5 présente une vue de la géométrie du dispositif défini sous Simion. Le tracé en rouge correspond à la trajectoire d'un fragment chargé d'énergie définie.

Sur la vue en coupe de la Figure 5.5, les fragments neutres ne sont pas déviés et continuent leur chemin jusqu'au MCP linéaire. Seuls les fragments chargés d'une certaine énergie sont déviés dans la partie orthogonale et, après réflexion, atteignent le détecteur MCP orthogonal.

Le MCP orthogonal est incliné à 13.5° par rapport à l'axe du faisceau incident l'horizontal pour une meilleure résolution temporelle. Cet angle a été déterminé semi-empiriquement grâce à des simulations de trajectoires dans SIMION : le plan de focalisation situé à la distance D semble bien indépendant de la masse et de l'énergie pour peu que l'on prenne cette inclinaison. Nous discuterons du choix de cet angle dans la partie suivante.

La déviation dans le plan orthogonal aux ions incident se fait grâce à une électrode, appelée « pusher » (électrode 9 dans la Figure 5.7). Le pusher a la forme d'un cylindre tronqué dans le sens de la hauteur. Cette géométrie permet la focalisation des ions ayant une dispersion spatiale dans la direction horizontale transverse de l'axe du faisceau sur le MCP (Figure 5.6). Des simulations ont permis de fixer le rayon à 25 mm pour focaliser à la distance D choisie.

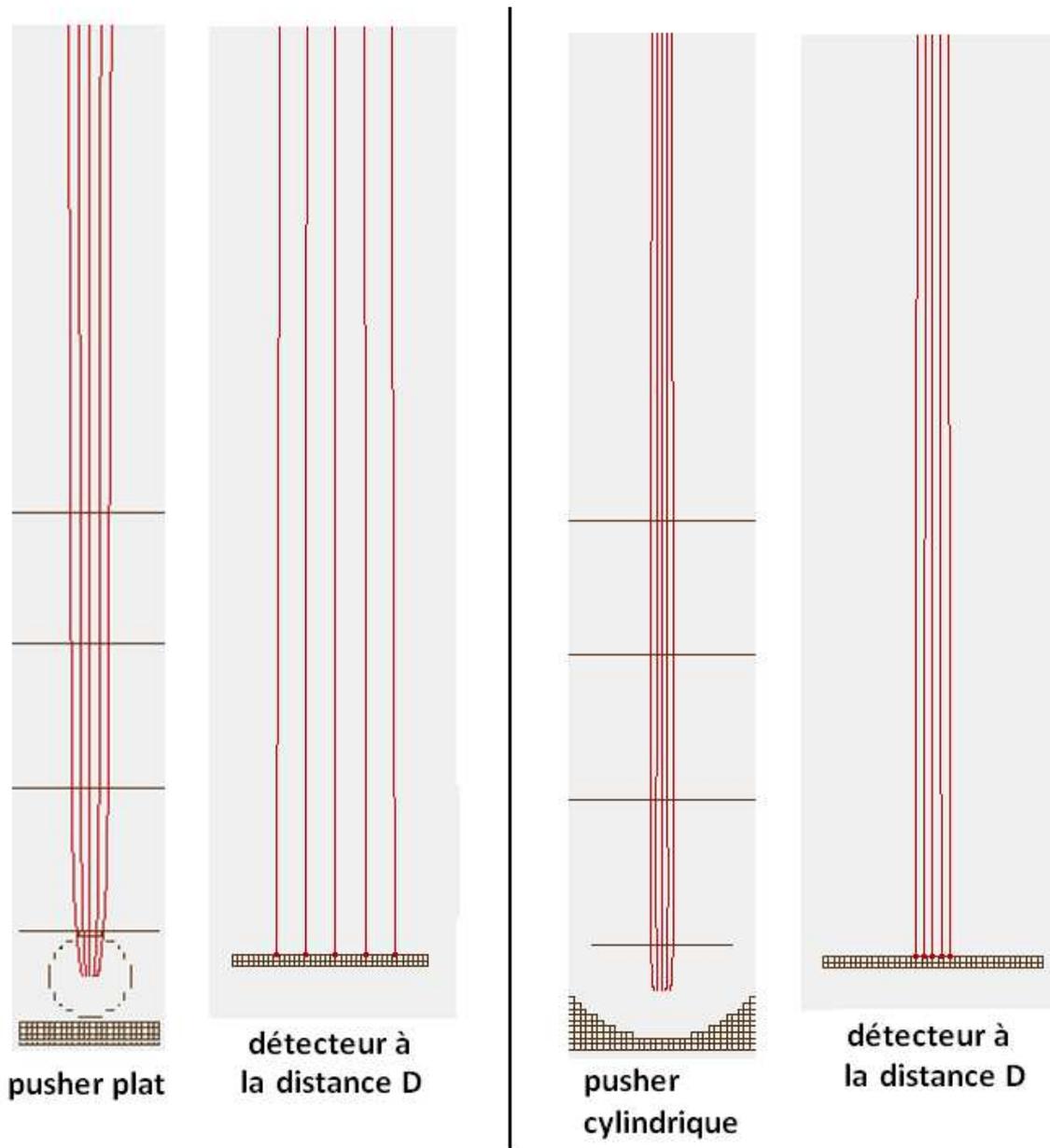


Figure 5.6: Influence de la forme du pusher sur la focalisation transversale du faisceau sur le détecteur: trajectoires au niveau du pusher et sur le détecteur pour des positions initiales transversales de ± 1 mm par rapport au centre.

Un deuxième pusher (électrode 13 dans la Figure 5.7) a été ajouté afin d'empêcher que des particules chargées de plus grande énergie que celle sélectionnée n'arrivent sur le MCP linéaire. Sa forme a été choisie pour que l'angle solide du MCP linéaire ne soit pas diminué par son ajout tout en étant le plus près possible de la ligne de faisceau pour plus d'efficacité. Une tension supérieure de 4 kV par rapport au premier pusher est nécessaire pour assurer qu'aucun fragment chargé n'arrive sur le MCP linéaire.

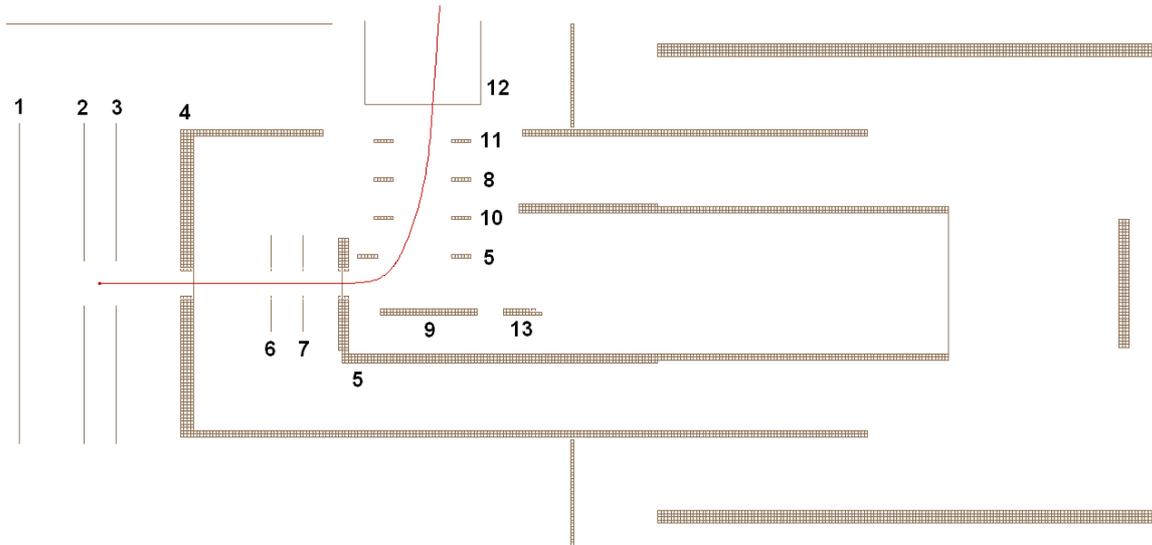


Figure 5.7: Zoom sur l'entrée du TOF. Numérotation des électrodes.

Pour résumer, les relations existant entre les potentiels des différentes électrodes de notre analyseur à temps de vol orthogonal sont les suivantes :

- $V_5 = V_{analyse}$
- $V_6 = (2 \cdot V_4 + V_5)/3$
- $V_7 = (V_5 + V_6)/2$
- $V_8 = (V_5 \cdot R + V_{12})/(R + 1)$
- $V_9 = V_5 + 16/24 \cdot (V_5 - V_8)$
- $V_{10} = (V_5 + V_8)/2$
- $V_{11} = (V_8 + V_{12})/2$
- $V_{12} = V_{tof}$
- $V_{13} = V_9 + 4000$

2.2. Tension d'analyse et réflectron

A l'aide de SIMION, on détermine de manière semi-empirique les tensions à appliquer pour dévier un fragment chargé en fonction de son énergie initiale, i.e. son énergie juste après la collision. Dans la suite, on désignera par E_0 l'énergie du fragment étudié i.e. son énergie cinétique et son énergie potentielle.

En Figure 5.8, le potentiel électrostatique dans le plan vertical le long du faisceau est présenté pour deux tensions d'analyse différentes (donc deux jeux de tensions différents). Le fragment chargé sélectionné a une énergie légèrement supérieure à la tension d'analyse.

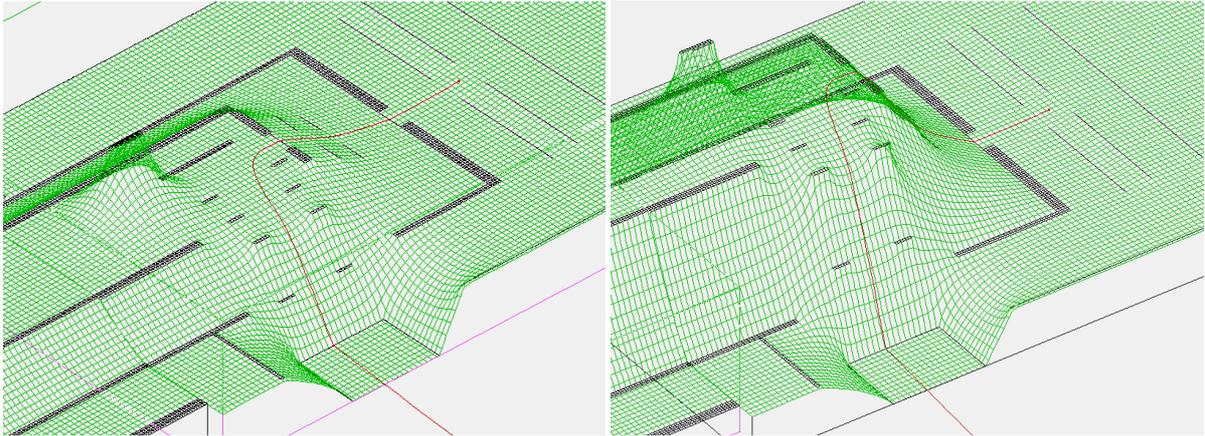


Figure 5.8: Potentiel électrostatique pour 2 tensions d'analyse différentes 2000V et 8000V.

On peut tracer la figure représentant la tension d'analyse en fonction de l'énergie initiale du fragment chargé (Figure 5.9). Cette figure montre une relation entre V_{analyse} et l'énergie du fragment chargé, très bien modélisée par une loi linéaire ($R^2=1$) :

$$V_a = 0,97272 \cdot E_0 - 87,35355$$

L'énergie E_0 du fragment peut s'exprimer en fonction de sa masse, de la masse et de l'énergie du parent :

$$V_a = 0,97272 \cdot m_i \cdot \frac{E_{inc}}{M_p} - 87,35355$$

avec E_0 en eV et V_a en Volts, E_{inc} l'énergie de l'ion précurseur en eV, m_i et M_p les masses de l'ion fragment et précurseur, respectivement, en uma. Ainsi, en appliquant une tension appropriée à l'électrode d'analyse, il est possible de détecter chaque ion fragment.

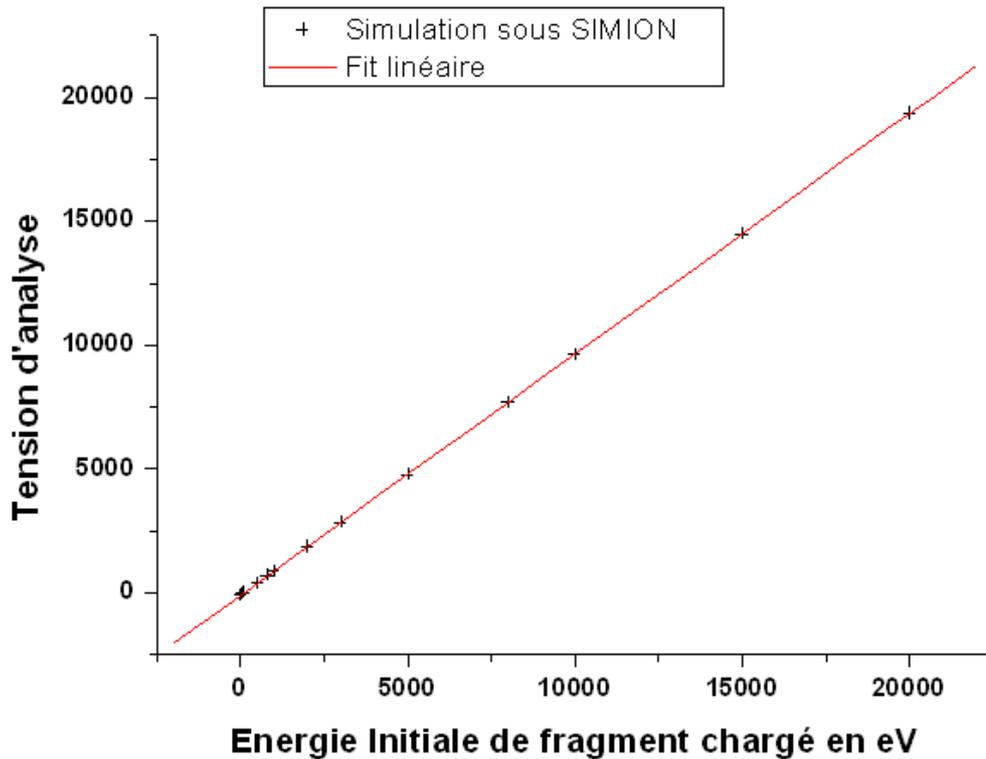


Figure 5.9: Tension d'analyse (en Volt) à appliquer pour dévier à 86° le fragment chargé en fonction de son énergie initiale (en eV). Modèle linéaire: $V_a = 0,97272 \cdot E_0 - 87,35355$. $R^2=1$.

Le réflectron est constitué d'une grille au potentiel V_{tof} suivi d'une électrode qui repousse le fragment chargé. Afin d'avoir toujours la même longueur de parcours (les ions font demi-tour en 30 mm, distance choisie le plus courte possible tout en évitant les claquages i.e. champ limité à 1 kV/mm), le potentiel de l'électrode du réflectron varie en fonction de l'énergie sélectionnée. Ainsi le champ dans le réflectron Ch_R est déterminée par l'équation suivante : $Ch_R = (E_0 + V_{tof}) \cdot \cos(4^\circ) / 30$, soit un champ maximal de 765 V/mm pour une énergie maximale de 20 keV.

2.3. Simulations

Dans les simulations suivantes, nous allons considérer deux fonctionnements possibles de notre analyseur à temps de vol orthogonal. Dans un premier temps, nous allons considérer le cas où l'ion précurseur est accéléré à des tensions supérieures au kV. Ensuite, nous étudierons la situation pour laquelle les ions ont peu d'énergie initiale. Ce cas est similaire à l'utilisation standard de l'O-TOF. Dans la suite, nous définissons les axes pour le temps de vol de la manière suivante : l'axe X est l'axe de propagation du faisceau incident, l'axe Y est l'axe vertical et l'axe Z correspond à l'axe horizontal transversal.

2.3.1. Simulation du parcours des ions lors de la fragmentation d'agrégats accélérés jusqu'à quelques dizaines de keV

Le nano-système, sélectionné en masse et en énergie, se fragmente par collision induite par impact de proton ou sur un atome-cible (jet effusif), au centre de la zone de collision. Dans une situation plus réelle, le faisceau aura une certaine étendue spatiale et une certaine dispersion en énergie. De plus, les divers fragments issus de l'interaction peuvent acquérir une vitesse transverse par rapport à la direction initiale de l'agrégat incident. Ces variations entraînent un étalement des temps d'arrivée sur le détecteur. Cet étalement doit être quantifié pour déterminer une première résolution du nouveau dispositif.

La taille de notre faisceau est de l'ordre de 1 mm, assuré par un ensemble de collimateurs placés en amont. On suppose dans notre simulation une distribution spatiale gaussienne du faisceau que l'on programme sous SIMION (Figure 5.10 à gauche) à l'aide du générateur de nombre aléatoire¹⁵. L'énergie de recul se traduit par une variation de vitesse dans n'importe quelle direction que l'on peut également programmer sous SIMION. Une énergie de recul de 0.1eV est choisie, c'est l'ordre de grandeur de liaison de type Van der Waals¹⁶.

De plus le point de collision peut varier légèrement, nous avons donc fait les simulations avec une variation gaussienne du point de départ en x (étendue 1mm).

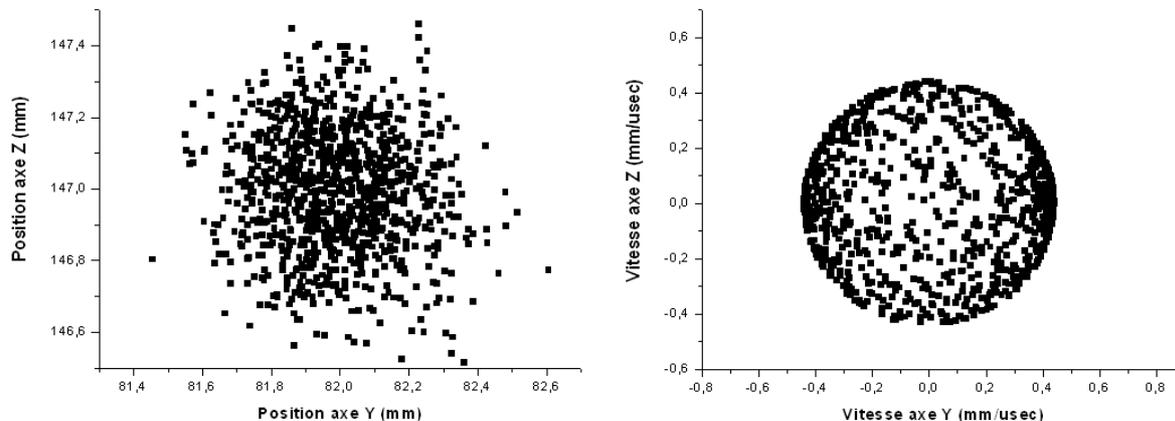


Figure 5.10: A gauche: simulation d'un faisceau gaussien (coupe YZ)(mêmes variations pour la position X). A droite: simulation de l'énergie de recul : composante Y et Z des vitesses (mêmes variations pour la vitesse selon l'axe X).

Les simulations ont été lancées sur le TOF orthogonal sous SIMION.

Dans un premier temps, nous allons regarder l'influence de la position du détecteur sur la dispersion en temps des ions. En Figure 5.11 sont présentés les temps de vol des fragments en fonction de leur position selon l'axe X sur le détecteur pour la masse $M=100$ uma et une énergie de 8 keV pour le fragment chargé et ceci pour des angles différents (13° , 13.5° , 14° et 15°). Chacun des graphes montre deux « traits » assez bien définis correspondant à l'arrivée des ions et une distribution de points entre. Ces deux positions bien définies seront discutées

dans le paragraphe suivant. L'orientation du détecteur à 13.5° est choisie car cet angle minimise la dispersion en temps. Le temps de vol et sa dispersion sont indépendants de la position x sur le détecteur (traits droits) et également indépendants de la position z sur le détecteur. Ces simulations ont également été effectuées pour différentes masses et différentes énergies afin de s'assurer de la constance de l'inclinaison du plan de focalisation.

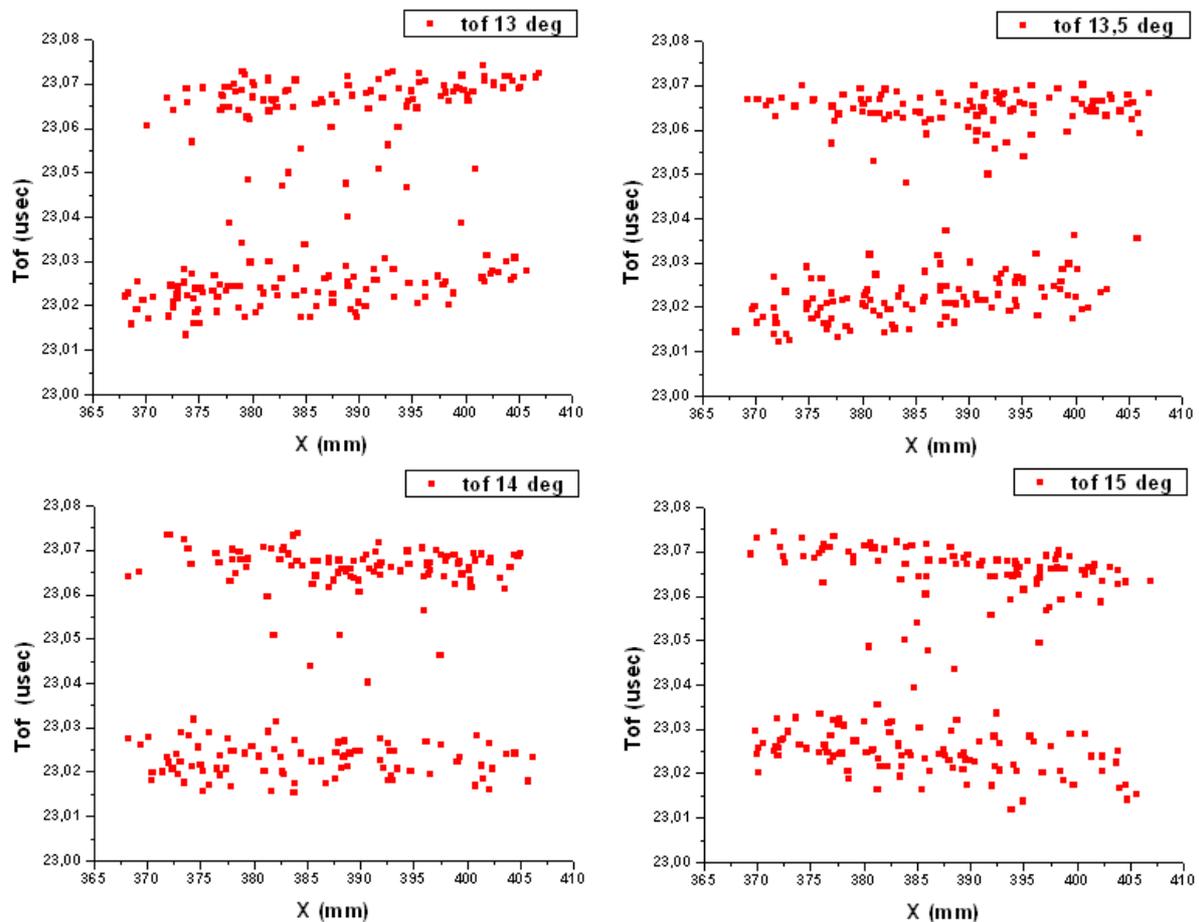


Figure 5.11: Résultats de simulations pour une masse de 200 uma et une énergie de 8 keV pour une orientation du détecteur entre 13 et 15 degrés : Temps de vol en fonction de la position x sur le détecteur.

Pour comprendre l'existence des deux traits, l'observation du temps de vol obtenu en fonction des paramètres initiaux est nécessaire et les graphiques pertinents sont montrés en Figure 5.12. Pour une masse de 200 uma, l'énergie de recul de 0.1 eV correspond à une valeur de vitesse dans le centre de masse de 0.31 mm/usec. En fait la simulation répartit aléatoirement l'énergie de recul dans les 3 dimensions mais les fragments de vitesse élevée selon l'axe Z et/ou l'axe X n'atteignent pas le détecteur (axe Z : étalement latéral plus grand que le diamètre du détecteur ; axe X : énergie trop grande/trop petite pour aller dans le O-TOF). Les fragments arrivant sur le détecteur sont ceux dont l'énergie de recul a majoritairement été affectée à l'axe Y dans un sens ou dans l'autre. Ces deux vitesses possibles donnent les deux traits en temps de vol. La distance en temps entre les deux traits pourra donc permettre la mesure de l'énergie de liaison

Les points entre les deux traits correspondent aux fragments dont la position initiale compense une trop grande vitesse suivant les axes X ou Z permettant une petite vitesse suivant l'axe Y (Figure 5.13).

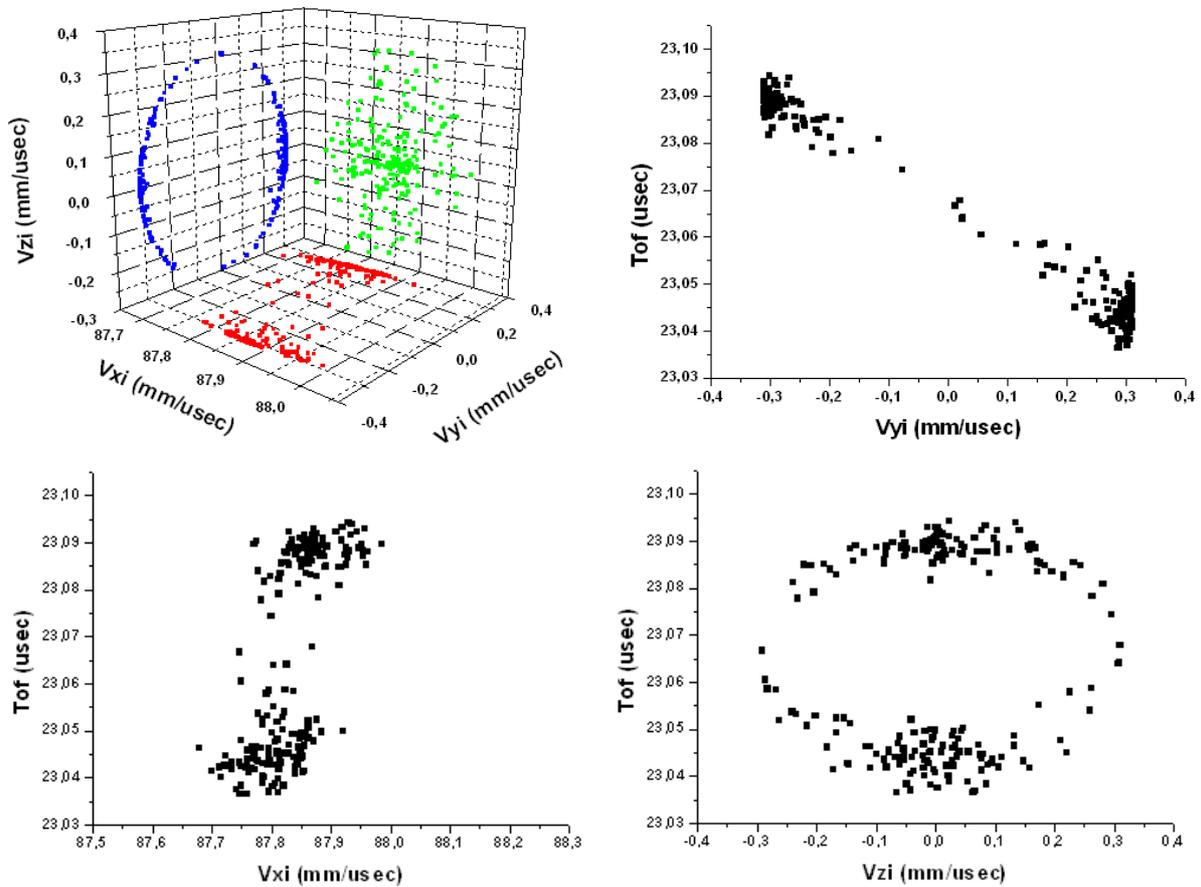


Figure 5.12: En haut à gauche : vitesses initiales des fragments arrivant sur le détecteur. En bas à droite: temps de vol des fragments en fonction de la vitesse initiale suivant l'axe Y, X ou Z.

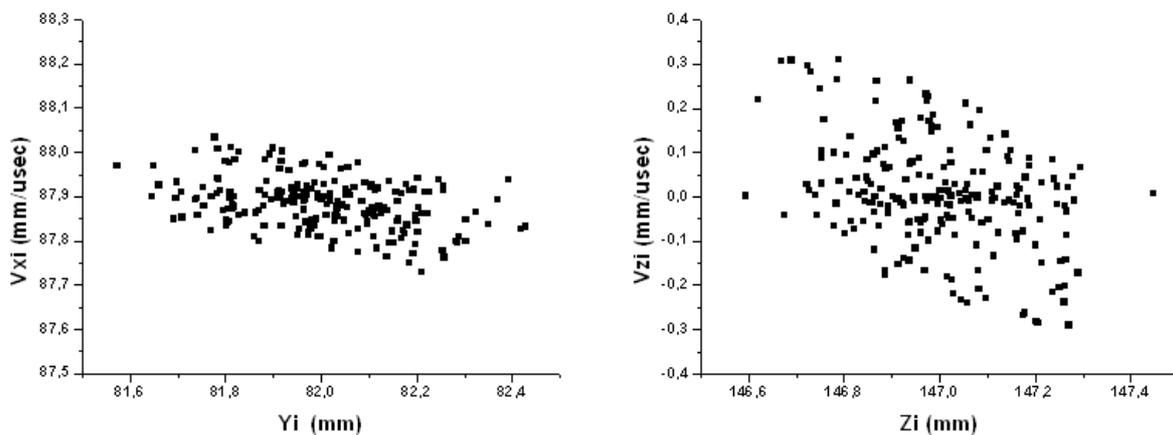


Figure 5.13: Dépendance vitesse/position des fragments arrivant sur le détecteur.

Nous avons précédemment vu que toutes les particules n'atteignaient pas le détecteur, sur des simulations de 1000 projectiles de positions et vitesses initiales aléatoires environ 200 vont finir sur le détecteur. Cette proportion dépend de la valeur de l'énergie de liaison utilisée dans la simulation. En effet plus cette énergie est grande, plus les fragments vont s'étaler et donc la proportion des fragments détectée va diminuer.

A l'aide de simulations sous SIMION, la résolution à énergie fixée de l'O-TOF est estimée à 1/200 (limite de séparation nette à $M=200$, Figure 5.14).

Mais en pratique un ion fragment produit de la dissociation d'un agrégat incident a une énergie dépendant de sa masse ($E_0 = m_i \cdot \frac{E_{inc}}{M_P}$). On ne peut pas avoir deux masses différentes à la même énergie dans le cas de la fragmentation d'agrégats accélérés. Donc le choix de la tension d'analyse sélectionne la masse de l'ion qui va être déviée. Il reste à déterminer la résolution en énergie de l'OTOF. Des simulations de faisceau variant en énergie sont effectuées à tension d'analyse fixée et permettent de déterminer l'acceptance de l'O-TOF en termes de dispersion énergétique. Les fragments entrant dans le TOF orthogonal à $V_{analyse}$ fixée ont une énergie bien définie dont la dispersion augmente avec l'énergie sélectionnée. Pour un fragment à 20 keV, la résolution en énergie est de ± 24 eV et pour un fragment de 1 keV elle est de ± 5 eV. Le cas le moins favorable est pour les grandes masses (limite du TOF) et les grandes énergies (acceptance en énergie plus grande). Un agrégat parent $H^+(H_2O)_{n=10}$, i.e. une masse de 181 uma, accéléré à 20 keV présentera une différence d'énergie entre deux fragments chargés de masses consécutives de 111eV. Cette différence d'énergie est bien supérieure à l'acceptance du OTOF à l'énergie sélectionnée (± 24 eV max).

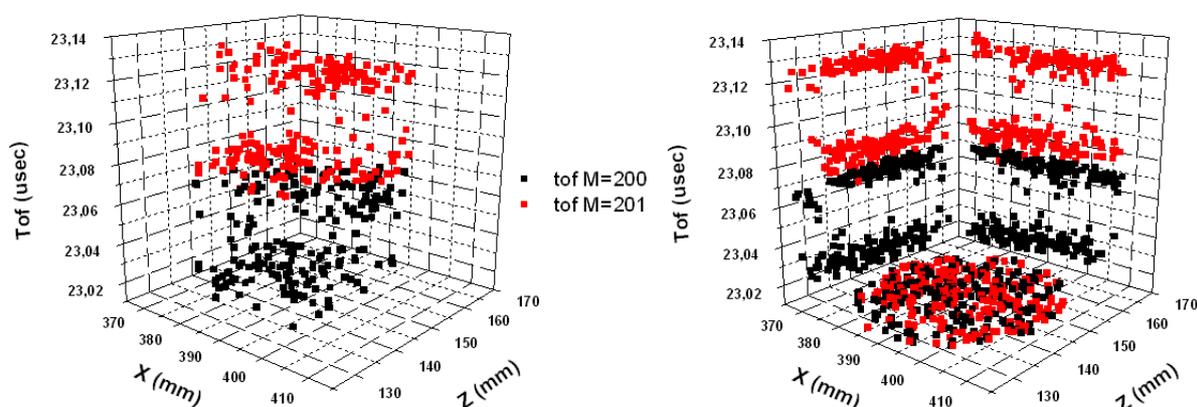


Figure 5.14: Simulation des temps d'arrivée pour 2 masses consécutives $M=200$ uma et $M=201$ uma pour une énergie initiale de 8 keV. A droite: projections dans les différents plans.

Pour les cas d'études envisagées ici, les masses des fragments sont bien séparés grâce à la sélection en énergie avec $V_{analyse}$.

2.3.2. Simulation du parcours des ions lors de l'Irradiation de nanosystèmes moléculaires froids

Le projet ANR COLDIRR (Irradiation de nanosystèmes moléculaires froids) a notamment pour enjeu de déposer les agrégats présélectionnés en masse dans des gouttelettes de gaz rare, plus particulièrement des gouttelettes d'Hélium. L'ensemble sera susceptible d'interagir avec des protons de 20-160 keV. Dans ce cas, les ions parent/fragment auront initialement une énergie cinétique négligeable. Nous nous retrouverons dans ce cas dans les conditions d'utilisation « standard » d'un analyseur à temps de vol orthogonal. La tension d'analyse, V_{analyse} , est alors le même pour tous les ions mais dépend du potentiel du point de collision (principalement les tensions V_2 et V_3 sur la figure 1.7). Afin d'accélérer les fragments de manière plus importante et donc de collecter le plus d'ions possible, le potentiel au point de collision est choisi plus élevé que dans le cas des agrégats pré-accélérés. La tension V_2 est fixée à sa tension maximale de 1 kV, on prend une différence de 400V entre V_2 et V_3 pour dévier les ions dans le O-TOF. Le potentiel au point de collision est alors de 772 V (SIMION). On fixe V_{analyse} et le champ dans le réflectron à l'aide des équations précédemment écrites pour les agrégats en prenant pour E_0 la valeur de 772eV, l'énergie cinétique étant nulle au départ.

Nous souhaitons pouvoir observer une différence de un atome d'hélium soit une différence de masse de 4 uma et ce pour des masses les plus grandes possibles. Sous certaines conditions de préparation, les gouttes d'hélium produites auront une masse de quelques milliers d'uma¹⁷. L'énergie de liaison entre atomes d'hélium dans une goutte est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-4} eV$ ¹⁸. La dispersion spatiale des gouttes au point de collision dans le dispositif est précise au millimètre¹⁹. Des simulations ont donc été effectuées en s'appuyant sur ces ordres de grandeurs. Sur 1000 fragments générés environ 500 entrent dans l'analyseur orthogonal et arrivent sur le détecteur. En Figure 5.15, les temps de vol pour les masses 4000 et 4004 uma (1000 et 1001 atomes d'hélium) sont présentés en fonction de leur point d'impact (simulation SIMION).

La résolution de l'analyseur à temps de vol orthogonal est estimée par simulation à $m/\Delta m = 4600/4$.

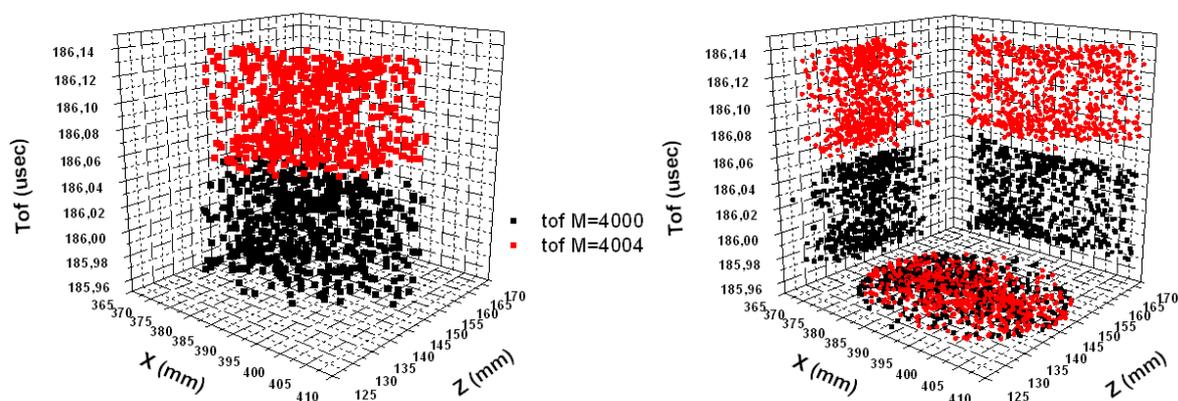


Figure 5.15: Simulation des temps d'arrivée sur le détecteur pour les masses $M=4000$ uma et $M=4004$ uma (différence de 1 atome d'hélium). A droite : projections dans les différents plans.

3. L'analyseur à temps de vol linéaire

Comme nous l'avons mentionné, l'analyseur à temps de vol orthogonal sera utilisé en mode «zoom» pour l'observation des espèces chargés avec une grande résolution. On peut utiliser ce zoom ou pas (mode orthogonal ou mode linéaire). Maintenant, nous allons discuter des performances de l'analyseur à temps de vol qui a déjà été détaillé dans son principe au chapitre 1 du manuscrit.

Dans le mode linéaire, les électrodes 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13 sont au même potentiel qui est le potentiel de vol libre.

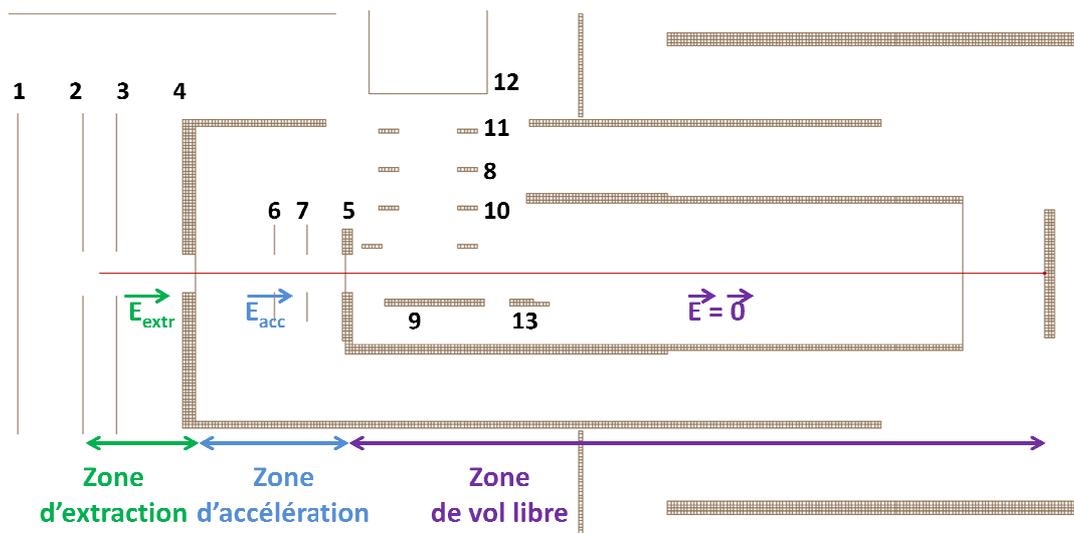


Figure 5.16: les 3 zones du LTOF.

Par rapport à la précédente version du temps de vol linéaire, la largeur de la zone de vol libre est légèrement plus longue (21 cm contre 19 cm pour l'ancien) et nous l'avons complété par un détecteur MCP de plus grand diamètre pour augmenter l'acceptance de l'analyseur, mais aussi pour inclure un dispositif de lignes à retard dans l'objectif d'obtenir la position des particules (cf. paragraphe suivant). Le nouveau détecteur à galette MCP a un diamètre supérieur à l'ancien (40 mm contre 20 mm pour l'ancien) ce qui permettra d'observer une plus grande dispersion latérale. En fait nous avons plus de liberté pour définir les zones, la délimitation proposée à la Figure 5.16 n'est pas unique, nous pourrions définir la zone d'extraction entre les électrodes 2 et 3, la zone d'accélération entre la 3 et la 4 et mettre toutes les autres au même potentiel. La zone de vol libre serait alors de 26 cm, ce qui améliore la résolution en temps entre les fragments neutres. Le choix de la délimitation a été motivé par la présence des grilles qui délimitent bien les différentes zones.

La tension de vol libre est fixée à -1700V sur la face d'entrée du MCP. La résolution pour une énergie initiale des fragments nulle est estimée grâce aux simulations à 1/50 (Figure 5.17).

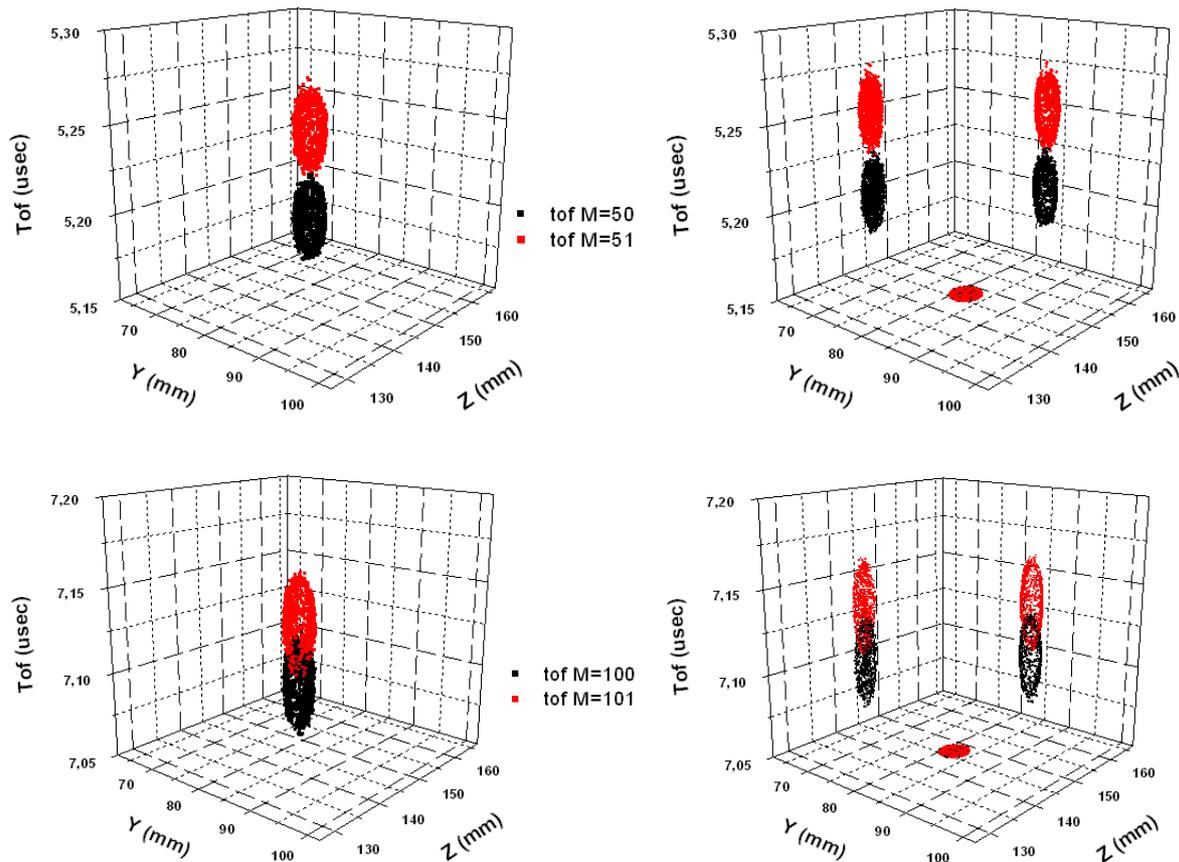


Figure 5.17: Simulations des temps d'arrivée pour 2 masses consécutives 50 et 51 uma puis 100 et 101 uma dans le LTOF pour une énergie initiale nulle. A droite : projections dans les différents plans.

La dispersion latérale des fragments chargés induite par les incertitudes sur la position et les vitesses induites lors de la fragmentation de l'ion parent est de l'ordre de 5mm. On détecte l'ensemble des fragments chargés sur le détecteur MCP linéaire.

Mais dans le cas des agrégats, l'énergie initiale dans la direction du TOF n'est pas nulle. Pour que le détecteur reste au plan de focalisation, il faut recalculer la condition de focalisation (condition sur E_{acc}/E_{extr}) avec cette énergie initiale. La résolution reste du même ordre de grandeur.

4. Réalisation

La géométrie du temps de vol ayant été faite sous SIMION et validée, nous avons entrepris la réalisation pratique et la mise en place de ce nouveau détecteur. Les plans des différentes pièces ont été dessinés par Thierry Dupasquier du bureau d'étude du service Mécanique de l'IPNL à partir de la géométrie définie précédemment (

Figure 5.18). La règle concernant les champs inférieurs à 1 kV/mm avait déjà été prise en compte au moment de la conception sous SIMION et afin de minimiser les claquages, toutes les pointes ont été arrondies. Le corps du temps de vol a été aéré afin de permettre un bon pompage dans l'ensemble de l'analyseur (

Figure 5.19).

Le corps du temps de vol ainsi que la plupart des électrodes ont été réalisés en aluminium, matériau facilement usinable et léger. Pour tenir les différentes électrodes, des supports en céramique adaptés au vide (MACOR) ont été façonnés.

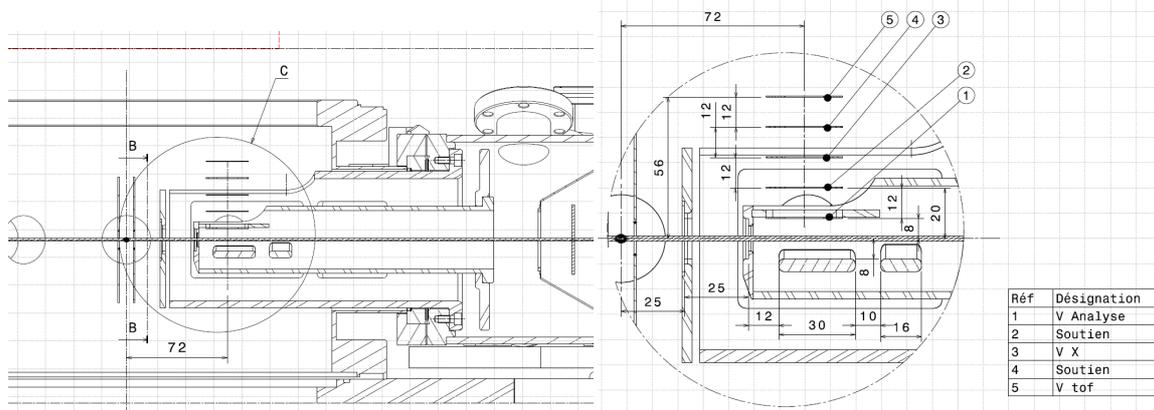


Figure 5.18: Plan technique du TOF.



Figure 5.19: vue du détecteur à intégrer dans la chambre de collision.

Dans notre logiciel de conception, nous avons défini comme grille des électrodes idéales d'épaisseur nulle et de transparence totale. Ces grilles sont importantes car elles délimitent les différentes zones qui permettent de focaliser dans le plan du détecteur. Afin de se rapprocher le plus possible de ce cas idéal, l'utilisation de plans de fils a été préférée à celle de grilles afin de maximiser le coefficient de transmission des ions. Le W-Rh permet d'avoir

des fils solides résistants aux radiations et relativement souple. Ils sont dorés pour permettre une bonne soudure. Ils sont soudés sur des plaques « de circuit imprimé ». Ces plaques en époxy sont assez rigides et couvertes de cuivre qui permet la soudure. L'espacement des fils a été fixé à 1 mm. La fabrication a été confiée à l'IPN d'Orsay. En

Figure 5.20, on observe la finesse des fils utilisés pour l'entrée de l'analyseur à temps de vol.

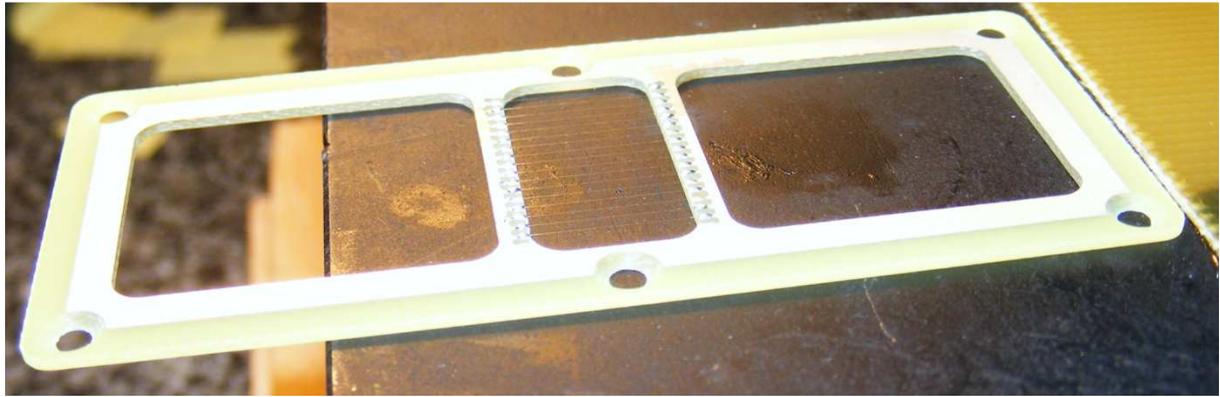


Figure 5.20: Photographie de la grille d'entrée du TOF tissée avec des fils dorés de diamètre 5 microns.



Figure 5.21: vue de dessus du corps du TOF.

Pour amener les tensions à chaque électrode, des gaines et perles en céramique isolante d'épaisseur adaptée entourent les fils de cuivre de leur électrode jusqu'à leur point de passage du vide à l'extérieur. Ces passages de tensions ont été soudés sur une plaque en inox en respectant les distances nécessaires pour éviter les claquages.

Suivant le mode de fonctionnement, la tension appliquée peut venir d'une alimentation différente. Chaque alimentation est pilotée en tension par l'opérateur via l'ordinateur de commande. Les interfaces ont été programmées sous LabView®. Deux fonctionnements peuvent être choisis : mode linéaire ou mode orthogonal. Les relations entre les différentes tensions sont intégrées aux programmes permettant par exemple le calcul de toutes les

tensions à partir de la tension d'analyse dans le mode orthogonal. Le programme permet la montée progressive de toutes les tensions afin d'éviter les claquages.

5. Imagerie

Le nouveau détecteur utilisé dans l'expérience est constitué de deux galettes à micro-canaux (MCP, Hamamatsu Photonics) de diamètre 40 mm suivies d'une anode « ligne à retard » (Roendek) permettant la détermination de la position des fragments (Figure 5.22).

Le montage du détecteur est réalisé dans une salle blanche en surpression. En effet, les galettes ainsi que la ligne à retard sont des éléments fragiles nécessitant d'opérer en environnement contrôlé.



Figure 5.22: Gauche: ligne à retard de Roendek. Droite: Assemblage MCP Hamamatsu.

La photographie de l'assemblage est donnée en Figure 5.23. Le tout se fixe sur une bride mécanique ultravide munie de 12 passages de tensions. Nous en utilisons 8 pour les fils (2 pour chacune des 4 extrémités), 2 pour les galettes (front et back) et une pour le support.



Figure 5.23: Gauche: les MCP de Hamamatsu dans l'assemblage Roendek. Droite: l'ensemble monté sur la ligne à retard.

L'anode à fils est constituée de deux fils enroulés de façon à réaliser un réseau horizontal et un réseau vertical. Ainsi le pulse d'électrons issu du MCP produit un signal pouvant être observé aux quatre extrémités des deux fils : deux extrémités correspondant au réseau horizontal, et deux autres au réseau vertical (Figure 5.24). Les signaux obtenus aux

extrémités de chaque fil sont appelés dans la suite les signaux DLA (pour Delay Line Anode). La position (x, y) est obtenue en effectuant la soustraction des temps deux à deux²⁰ (ex : bleu-mauve et vert-marron).

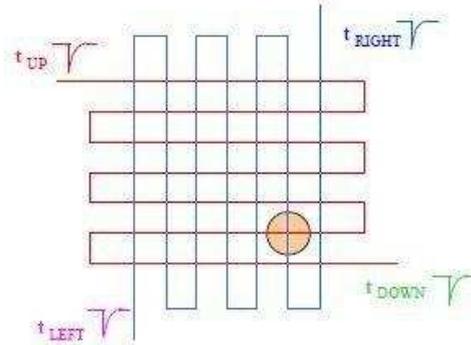


Figure 5.24: Vue schématique de la ligne à retard.

Un exemple typique de signaux observés aux quatre extrémités des fils pour la détection d'une particule unique est présenté dans la (Figure 5.25). Les signaux sont envoyés dans un TDC (Time to Digital Converter) qui permet de mesurer les temps d'arrivée des pics avec une précision de 25ps (la chaîne d'acquisition sera discutée plus en détail dans le paragraphe suivant). Les différences de temps d'arrivées de ces signaux permettent de mesurer la position de l'impact d'électron et par conséquent, la position de l'impact du fragment sur le détecteur.

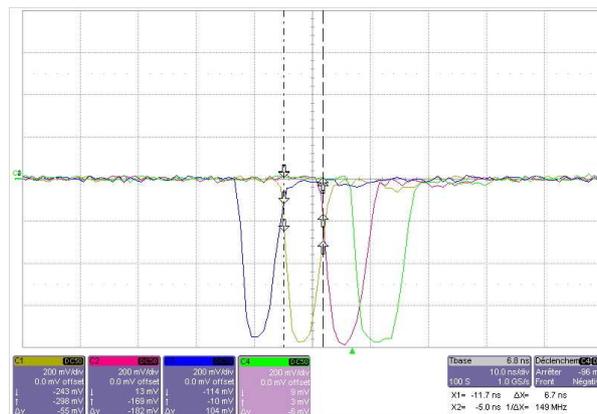


Figure 5.25: Vue à l'oscilloscope des signaux de la ligne à retard après passage dans un discriminateur.

La position de la particule détectée est codée par la différence de temps entre les signaux des extrémités des fils pour chaque dimension indépendamment. La vitesse de propagation du signal le long de la ligne est proche de celle de la lumière dans le vide. On peut définir une vitesse perpendiculaire du signal donné par l'espacement des boucles de fils (0,5mm) et le temps mis par le signal pour se propager le long d'une boucle. Pour notre anode, la notice indique que ce temps est d'environ 0.73ns ce qui donne une vitesse perpendiculaire $v_{\perp} = 6,85 \cdot 10^5 \text{ m/s} = 0,685 \text{ mm/ns}$.

La différence de temps d'arrivée des signaux aux extrémités de chaque ligne à retard est proportionnelle à la position sur le MCP dans la dimension correspondante : $X = (x_1 - x_2) \cdot v_{\perp}$ et $Y = (y_1 - y_2) \cdot v_{\perp}$ avec x_1, x_2, y_1, y_2 les temps donnés par le TDC pour chaque extrémités de la ligne à retard et X et Y les coordonnées de la particule.

La Figure 5.26 présente les événements enregistrés lors d'une expérience sans faisceau. Ces événements de bruit correspondent à des micro-claquages répartis sur la galette. Leur répartition est homogène et nous donne l'indication de la taille de la surface active du détecteur en échelle de temps soit environ $60,5 \pm 1,0$ ns (les galettes sont données pour une zone active de 42mm de diamètre). Grâce à ces données, on obtient le coefficient de conversion α entre l'échelle en temps et l'échelle en distance. Il est estimé à $\alpha \sim \frac{4,2}{6,05} = 0,69 \pm 0,01$ mm/ns, on retrouve ainsi le coefficient donné par la notice Roentdek.

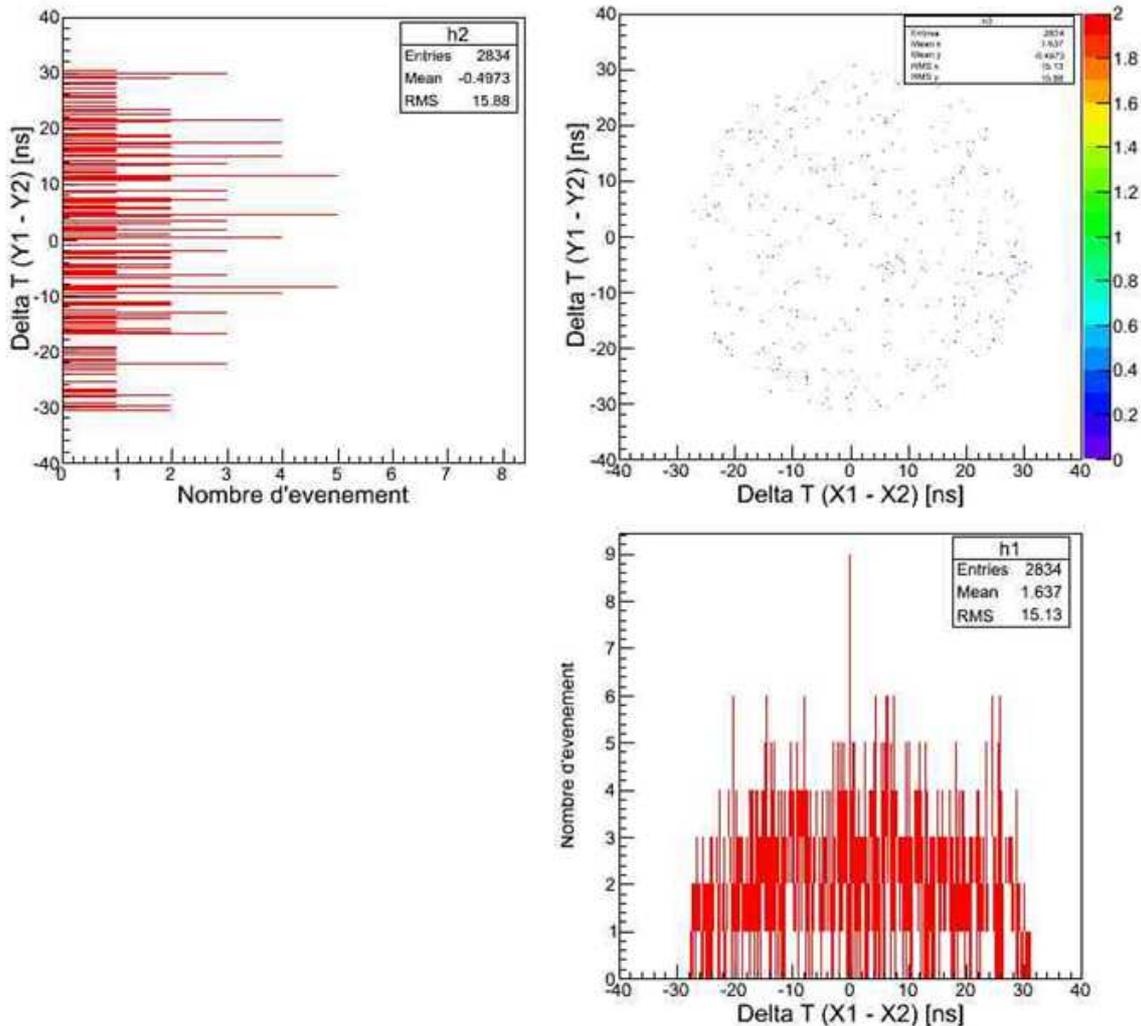


Figure 5.26: Vue 2D des événements de bruit sur la galette MCP.

La Figure 5.27 représente les événements correspondant à l'impact d'un faisceau d'ion H_3O^+ sur le détecteur à travers un collimateur d'environ 1 mm de diamètre. La forme du faisceau n'est pas circulaire, il semble « coupé ». Les dimensions de la tâche de faisceau sur le détecteur est de 2 ns en y et 2.5 ns en x soit 1,4 mm et 1,7 mm en utilisant le facteur de conversion. Au cours de cette expérience préliminaire, on observe que le faisceau n'est pas centré sur le détecteur. Avec cette méthode d'imagerie, après optimisation de l'alignement de la voie de faisceau après la sélection en masse, nous allons pouvoir accéder aux positions des différents fragments avec précision et étudier les processus impliqués lors de la fragmentation d'agrégats d'eau ou d'agrégats mixtes eau – pyridne.

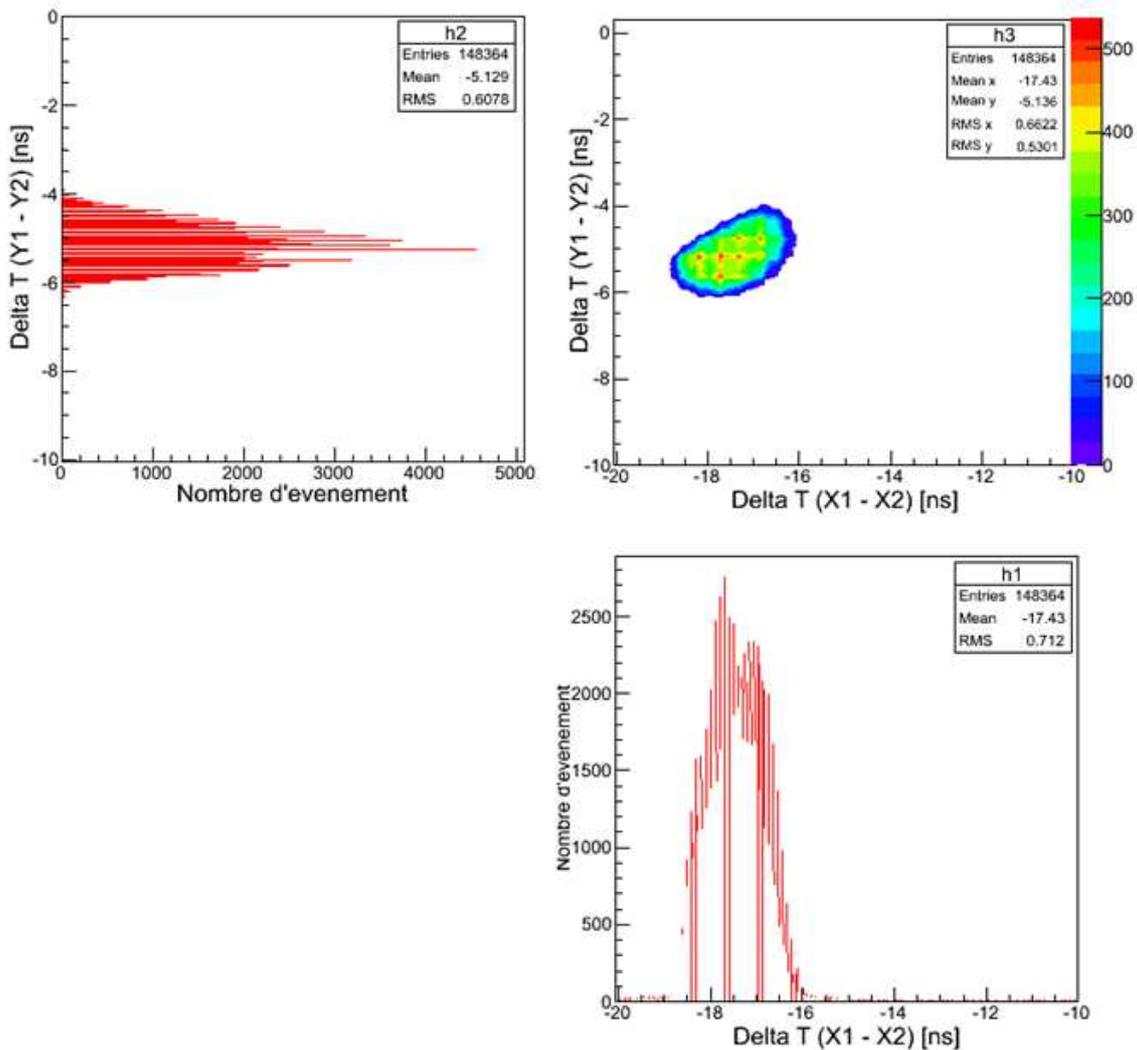


Figure 5.27: Vue 2D de la reconstruction d'un faisceau d'ion H_3O^+ obtenue avec un collimateur de 1 mm de diamètre.

6. Nouveau système d'acquisition des données

6.1. Les éléments du système d'acquisition

Le challenge de notre système d'acquisition est de pouvoir enregistrer de manière coordonnée l'ensemble des cinq signaux produits par le détecteur (un signal MCP et quatre signaux DLA). Un évènement correspond au moins à la détection d'un agrégat non dissocié. Dans le cas d'un évènement de dissociation, chaque signal peut comporter plusieurs pulses correspondant à la détection d'au moins un fragment neutre et d'un fragment chargé.

Pour enregistrer l'ensemble des informations fournis par notre système de détection, plusieurs dispositifs d'acquisition assurent des fonctions différentes :

-Comptage d'impulsions:

Le dispositif compte le nombre de pulses pendant une certaine durée. Le résultat est donc un nombre lu à la fin du temps de comptage. Les 8 voies de comptage de la carte utilisée permettent de compter le nombre d'impulsions sur 8 signaux différents.

-La mesure de l'instant d'arrivée de chaque pulse par rapport à une référence de temps commune pour cinq signaux :

Ce type de mesure est effectué par une carte TDC (Time to Digital Converter) équipée de 8 voies. Chacune des voies peut enregistrer 16 hits (ou temps d'arrivée de pulse) Pour chaque pulse sur chaque voie, un temps d'arrivée est enregistré. Ce temps est mesuré avec une précision meilleure que 0.1ns. Le TDC va prendre les instants d'arrivée du pulse sur le MCP, mais aussi les temps des quatre voies du DLA.

-L'enregistrement de l'évolution temporelle du signal complet est réalisé par un numériseur (ou ADC : Analog Digital Converter) 8 GHz/12bits :

Cet enregistrement est effectué pour le signal MCP avec un ADC. Pour chaque évènement, l'amplitude du signal MCP est codée sur 12 bits toutes les 125 ps. Typiquement pour un évènement, l'ADC fournit un ensemble d'environ 2500 à 3000 nombres par évènement.

Trois PC sont utilisés pour effectuer l'acquisition :

-Le PC A « maître »: ce PC gère la carte ADC et l'ensemble des PC d'acquisition. Il prend l'intégralité du signal d'un évènement provenant du MCP, dans une fenêtre d'acquisition donnée. Il est possible de ne prendre que des évènements particuliers (mode fenêtre ou mode normal de l'ADC décrits dans le chapitre 1).

-Le PC B « TDC libre »: ce PC gère la carte de comptage et une carte TDC. Dans la fenêtre d'acquisition, il prend les tous les temps d'arrivée sur le MCP mais aussi sur les 4 voies du DLA. Les évènements pris par le TDC libre ne sont pas forcément associés aux évènements pris par le numériseur.

Le PC C « TDC esclave »: Ce PC gère une deuxième carte TDC. Dans le fonctionnement, cette carte d'acquisition est dite « esclave » car liée au déclenchement de l'ADC. Il ne prend en compte que les évènements pour lequel l'ADC a déclenché un enregistrement.

Ces PC sont reliés entre eux par un réseau interne dédié à la plateforme DIAM. Ils peuvent être pilotés directement dans la salle des machines ou bien contrôlés à distance depuis la salle d'acquisition par une liaison de type VNC.

Comme les campagnes d'expériences de physique se font sur une très longue durée (exemple : sur 2 jours 24h/24), la stratégie est d'enregistrer toutes les informations prises par les instruments sous forme de répétition à l'identique d'une séquence d'acquisition appelée itération. Par exemple, une séquence peut correspondre à 1000 fichiers évènement enregistrés par l'ADC.

6.2. *Electronique d'acquisition associée au détecteur*

La Figure 5.28 présente les différentes voies électroniques qu'empruntent les signaux délivrés par la galette MCP et de l'anode à fils (DLA), constituants principaux de notre détecteur, pour arriver jusqu'aux appareils d'acquisition. Cette structuration permet un enregistrement « évènement par évènement ». Le channeltron, un autre détecteur situé en amont de la zone de collision, est également relié au dispositif d'acquisition. Il sert à effectuer les premiers réglages de faisceau afin d'éviter de dégrader prématurément la galette MCP.

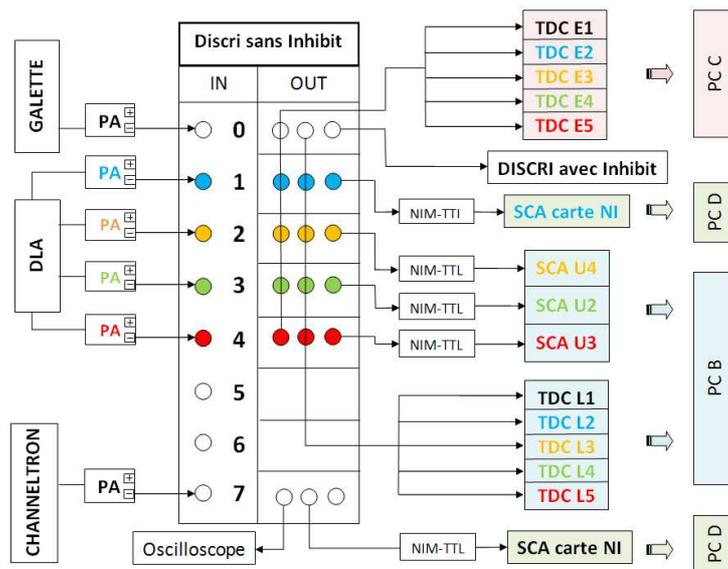


Figure 5.28: Vue schématique des branchements relatifs à l'acquisition: discriminateur sans « Inhibit ».

Les signaux en sortie de la galette et de la DLA passent dans un premier temps par des préamplificateurs (PA) afin d'améliorer le rapport signal sur bruit des pulses. Puis, ils sont envoyés dans les entrées d'une baie contenant des discriminateurs. Ces derniers situés en amont des appareils d'acquisitions jouent un rôle déterminant. Ils limitent les enregistrements du bruit de fond en imposant une tension minimum aux signaux entrants. Si la tension du signal est inférieure à cette tension seuil les signaux sont bloqués, dans le cas contraire, le discriminateur laisse passer les signaux. Ainsi, on ne prend en compte que les pulses significatifs.

Une fois les discriminateurs passés, les signaux peuvent au besoin être convertis dans un format logique adapté au compteur (TTL) ou aux TDC (NIM). Les signaux de l'anode à fils (DLA) sont envoyés dans les voies de deux TDC distincts: le TDC libre (PC B) et le TDC esclave (PC C). Les voies en entrées sont TDC E2, TDC E3, TDC E4, TDC E5 (PC C) d'une part, et TDC L2, TDC L3, TDC L4, TDC L5 (PC B), d'autre part. Les signaux en sortie de la DLA (2, 3, 4) sont envoyés vers l'échelle de comptage dans les voies SCA U4, SCA U2, SCA U3 (PC B). La voie 1 est envoyée sur une autre échelle de comptage SCA carte NI (PC D). Elle sert à mesurer l'intensité du faisceau lors du réglage final du faisceau d'agrégat.

Le signal galette MCP est envoyé vers trois périphériques différents : la voie TDC E1 (PC C), la voie TDC L1 (PC B) et un autre module de discriminateur équipé d'une fonction « inhibit ». Cette fonction permet, nous le verrons un peu plus loin, de bloquer ou non les signaux de déclenchement des appareils d'acquisitions.

6.3. Système de déclenchement des périphériques d'acquisition

L'électronique générale associée au système d'acquisition a précédemment été décrite (Figure 5.28). Nos appareils de mesures nécessitent pour la plupart un signal de déclenchement appelé « trigger ». Ce signal sert de référence dans les mesures de temps et

permet de définir une plage de temps pendant laquelle les périphériques vont enregistrer les signaux.

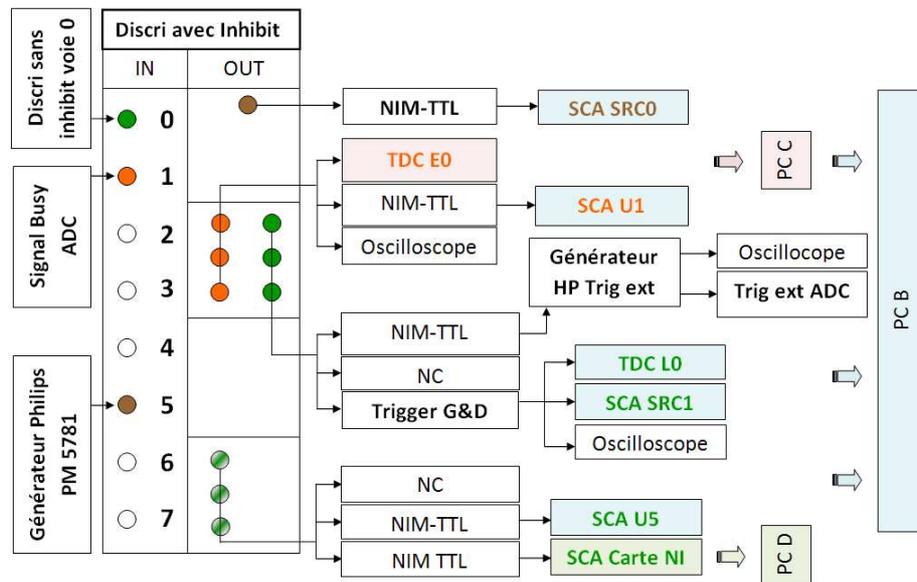


Figure 5.29: Schéma du système électronique associé aux signaux de déclenchement des appareils d'acquisition.

Un signal en sortie du discriminateur sans « inhibiter » (Figure 5.28) est envoyé sur un autre discriminateur (Figure 5.29) qui gère les signaux de déclenchement.

Les signaux de déclenchement

Le signal arrivant dans la voie 0 du discriminateur est envoyé sur deux périphériques; un générateur de Gate&Delay et la voie « trigger externe » d'un générateur HP (Figure 2.2).

Le générateur de Gate&Delay envoie alors un signal sur la voie TDC L0. Cette voie est définie préalablement par l'utilisateur comme une voie de « trigger externe » via les paramètres du TDC. Si un pulse arrive sur cette voie, le TDC libre (PC B) va enregistrer les différents signaux reçu sur ses voies (TDC L1, TDC L2, ...) pendant une certaine durée.

Le générateur HP joue le même rôle que le Gate&Delay décrit précédemment. Le signal de porte est transmis à l'ADC qui enregistrera alors les amplitudes des signaux en sortie de la voie galette (figure 2.1).

Un signal « busy » est émis par l'ADC lorsque celui-ci enregistre un évènement. Le « busy » est alors envoyé dans la voie TDC E0 (PC C). Il joue le rôle de « trigger externe » pour ce dernier.

Ainsi lorsque l'ADC enregistre des données, le TDC du PC C fait de même. Ces deux appareils enregistrent les mêmes évènements.

Le rôle de l' « inhibiter »

L' « inhibiter » est un mécanisme situé sur le discriminateur (Figure 5.29). Lorsqu'un signal est émis en entrée de la voie « inhibiter », le discriminateur bloque l'intégralité des

signaux en sortie. Les différents périphériques d'acquisition ne reçoivent alors plus aucun signal de déclenchement.

Lorsque l'«inhibit» est activé aucun enregistrement de données n'est alors possible sur les périphériques qui nécessitent un signal de déclenchement (trigger).

6.4. Structuration de la prise de données

6.4.1. Communication entre les PC du système d'acquisition

L'ADC orchestre l'ensemble de la prise de données lors d'une acquisition. Il impose les phases d'initialisations, de comptage, d'écriture et de stop aux autres systèmes d'acquisitions. Pour cela, il communique avec les différents ports parallèles des autres PC (instruments) par l'intermédiaire du boîtier USB - NI 6008 qui fonctionne en TTL, comme les entrées-sorties des ports parallèles. C'est notamment par cette dernière que le signal activant le mécanisme d'«inhibit» du second discriminateur (discriminateur avec «inhibit») (Figure 5.29) est généré.

L'ADC est couplé avec le PC C (Figure 5.30) par l'intermédiaire du signal «busy». L'objectif de ce chaînage est de pouvoir corrélér les instants d'arrivées du fragment sur le détecteur avec la position spatiale sur la galette.

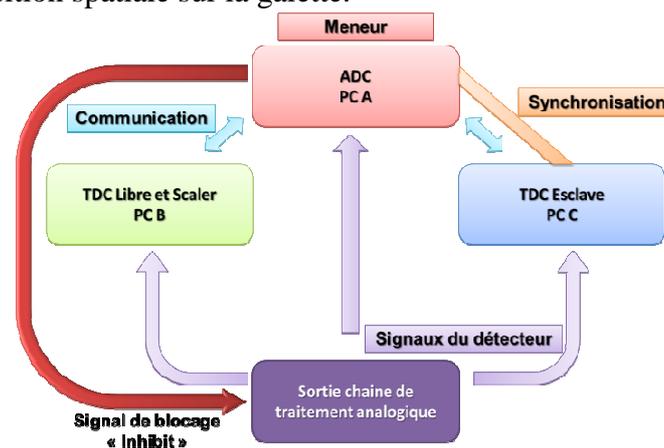


Figure 5.30: Communication des PC lors de l'acquisition.

Un troisième système d'acquisition (PC B) fonctionne en parallèle des deux premiers. Il prend tous les événements qui arrivent sur le détecteur sans aucune distinction.

6.4.2. Méthode d'acquisition des données

La méthode développée par le groupe IPM se base sur des prises de données parallèles. L'idée-maître est que, chaque instrument (ADC, compteur, TDCs) doit fonctionner au maximum de leur performance, mais dans une itération. Elle permet d'observer le même événement de dissociation sous plusieurs angles complémentaires. C'est cette complémentarité, fournie par une acquisition corrélée, qui va nous fournir toute l'information sur la fragmentation de l'ion parent.

Lorsque nous démarrons l'acquisition, le PC-maître (PC A) attend que les autres PC aient fini leurs initialisations et soient prêts à l'acquisition. Le temps d'initialisation dépend de chaque dispositif (ADC, TDC, Scaler). Lorsque tous les PC sont prêts, ils envoient un signal au PC A. Ce dernier lève l'« inhibit » et chacun compte à son rythme. A la fin de l'itération, le PC A remet l'« inhibit » et envoie un signal aux autres PC pour finir leurs tâches respectives et se tenir prêt pour la nouvelle itération d'acquisition. Ils renvoient donc un signal au PC A, qui lève à nouveau l'« inhibit » et ainsi de suite.

Ainsi, le PC B enregistre par le biais du Scaler et du TDC Libre de nombreuses informations différentes sur l'expérience : nombre d'évènements, instant d'arrivée et position du fragment sur la galette. Le Scaler compte des nombres d'impulsion, le TDC Libre enregistre tous les temps d'arrivée. Il permet d'avoir une vue générale de ce qu'il se passe lors d'une expérience en prenant tous les évènements arrivant sur le détecteur : ion fragmenté ou non. Toutefois, il possède un temps mort de 100 ps ce qui le rend « aveugle » si un deuxième fragment arrive durant ce laps de temps.

Le PC A, contrairement au PC B, prend les données sur un nombre plus restreint d'évènements. Il se concentre principalement sur l'enregistrement de l'intégralité du signal d'un évènement sur une fenêtre temporelle donnée. L'utilisateur peut choisir de sélectionner un certain type d'évènement particulier (cf Chap.1). Le PC C ne prend que des temps associés à l'évènement pris par l'ADC.

6.5. *Structure des données*

Les différentes données sont centralisées et enregistrées suivant une arborescence bien spécifique (Figure 5.31).

Le dossier contenant l'ensemble des fichiers de données est étiqueté par un numéro correspondant à la date/heure (D/H) du début de l'expérience. Ce dossier contient alors quatre sous-dossiers contenant le même numéro suivi d'une lettre associant le dossier aux données enregistrées par l'un des PC du système d'acquisitions.

Dans le dossier du PC A on a trois fichiers config.txt, irod.txt et lisez-moi.txt. Ces fichiers textes donnent des informations sur les paramètres liés à la prise de données associés au PC : nombre de points d'échantillonnage, valeur de la pleine échelle, seuil de déclenchement, etc ... Des sous-dossiers, sous un format Date/Heure, sont aussi présents et correspondent à chaque itération. Ces sous-dossiers contiennent à leurs tours des fichiers numérotés par un nombre entier croissant. Chaque fichier représente l'intégralité d'un signal enregistré lors d'un évènement par l'ADC, ces derniers sont enregistrés en binaire.

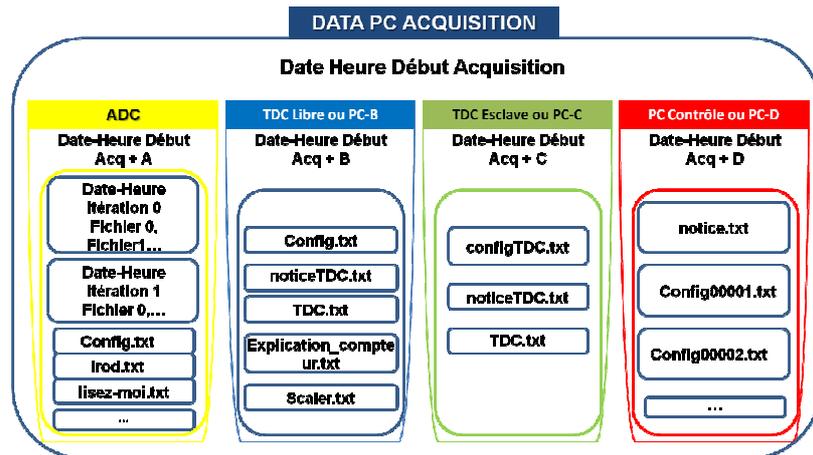


Figure 5.31: Arborescence des données en fin d'acquisition.

Les dossiers Date/Heure B et Date/Heure C ont la même structure concernant les TDC: deux fichiers config.txt et noticeTDC.txt indiquant les paramètres du TDC lors de l'expérience et la structure des données du fichier texte, ainsi qu'un fichier TDC.txt contenant toute les données d'acquisition. Le PC B contient, en plus des fichiers précédents, un fichier explication_compteur.txt donnant le format des données de l'échelle de comptage et un fichier scaler.txt qui contient toutes les données d'acquisitions.

Le PC D contient les configurations de l'expérience: les tensions mises pour divers éléments de guidage du faisceau, la valeur du champ magnétique, etc

Les données sont ensuite traiter et exporter sous environnement ROOT[®] (Chap. 1) afin d'être analysées.

7. Programmes d'analyse

Deux types d'analyses ont été mises en place : une *analyse en ligne* et une *analyse offline*.

L'analyse en ligne permet de visualiser le signal du faisceau sur la galette MCP et de connaître ainsi la position, l'intensité et le nombre d'événements pendant la manipulation. Cependant cette visualisation ne doit gêner en aucune façon la prise de données des différents systèmes d'acquisition. Ainsi, les données ne sont pas exactement en temps réel, mais ont un décalage d'une itération. D'une manière générale, lorsque l'acquisition est à l'itération N le programme d'analyse online permet de visualiser l'itération N-1. Les itérations étant de courte durée cela ne pose pas de problème. Cette analyse permet donc de surveiller la prise de données en direct et de s'assurer que les expériences se déroulent efficacement.

L'analyse offline s'effectue au centre de calcul IN2P3 à partir de tous les dossiers générés lors d'une expérience. Viennent s'ajouter à la partie précédemment développée sur l'ancien détecteur (Chapitres 1 et 2) toutes les informations relatives aux TDCs.

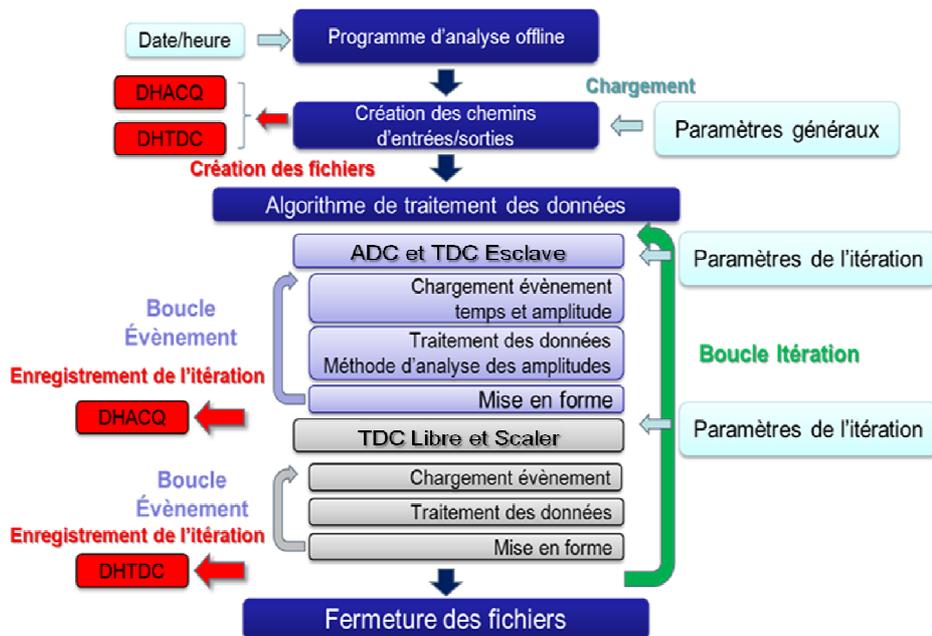


Figure 5.32: Algorithme du programme d'analyse offline.

L'algorithme du programme d'analyse offline présenté sur la Figure 5.32 montre les différentes étapes de traitement des données. L'utilisateur rentre dans un premier temps un date/heure correspondant à une manipulation. Le programme crée alors les chemins d'entrées correspondant à l'arborescence des dossiers des différents systèmes d'acquisitions (PC A, PC B, PC C, PC D...) ainsi que les chemins de sortie correspondant aux deux tableaux de sorties appelés DHACQ et DHTDC (= date heure + suffixe ACQ ou TDC) et la création de ces fichiers (vide). Dans un premier temps, les paramètres généraux sont chargés dans la mémoire vive. Le programme sélectionne parmi ces données la première itération puis commence un traitement événement par événement des différentes données. Le traitement sur ces données se fait en deux temps. Tout d'abord on traite l'ensemble des événements de l'ADC et du TDC E (esclave). Puis on traite les événements de l'itération en cours du TDC L (libre) et du Scaler.

Paramètres										Voies (TDC L)							
Instruments					Evénements (Itération)					Evénement							
0				99	100				199	200	2199						
ADC	TDC L	TDC E	Vide		ADC	TDC L	TDC E	Scaler		/							
C	39	40	54	55	69	70	89	100	149	150	169	170	189	190	199	/	
Voies (TDC L)																	
200												2199					
Voie 0	Voie1	Voie2	Voie3	...	Voie 11	Voie 12	...	Voie 19									
200	299	300	399	400	499	...	1390	1399	1400	1499	...	2100	2199				
Calculs relatifs à la voie 7																	
Voie 0 (voies réelles)						Voie 9 (calculs sur les voies réelles)											
Nombre de hit de l'événement						Nbre de l'événement											
Temps 1 (ns)						Temps 2 (ns)											
Temps 3 (ns)						Temps 4 (ns)											
0	1	2	3	...	0	1	2	3	...								

Figure 5.33: Organisation du tableau de sortie relatif au TDC Libre dans le programme d'analyse offline.

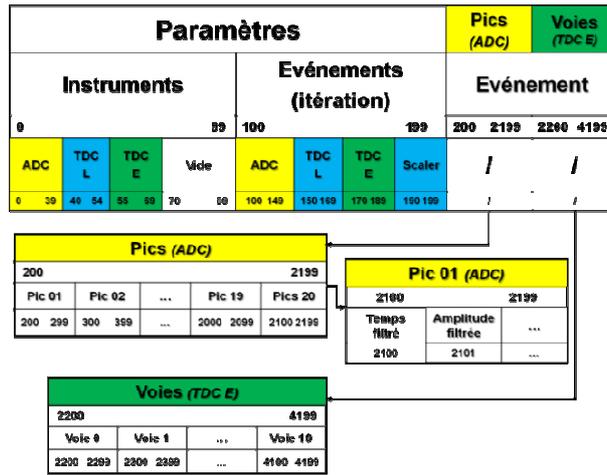


Figure 5.34: Organisation du tableau de sortie relatif à l'ADC et au TDC Esclave dans le programme d'analyse offline.

Deux tableaux sont donc créés avec l'algorithme d'analyse offline. Dans l'un, on retrouve toutes les informations issues de l'ADC et du TDC E dans l'autre, ceux du TDC L. L'organisation de ces tableaux est donnée en Figure 5.33 et Figure 5.34.

Certaines informations du TDC L, TDC E, Scaler et ADC peuvent être communes aux deux tableaux. Chaque tableau est structuré de la même manière : Les 100 premières cases sont attribuées aux paramètres des instruments. Les 100 cases suivantes sont des paramètres généraux liés à l'itération : notamment les comptages. Ensuite, viennent les paramètres associés à l'évènement tel que: l'instant d'arrivée, le nombre de pulses. Enfin les dernières cases sont remplies avec les caractéristiques de chaque pulse ou les temps mesurés sur chaque voie du TDC.

Chaque ligne d'un des tableaux correspond aux données relatives à un unique évènement. Chaque colonne correspond à une grandeur bien définie. Par défaut, si une grandeur ne peut être enregistré par le dispositif le programme met automatiquement un zéro dans la case correspondante afin de conserver toujours la même dimension.

Les tableaux issus de l'analyse offline sont ensuite convertis en fichier ROOT de la même manière que pour l'ancien détecteur (Chap. 1) mais avec des branches et feuilles supplémentaires correspondant aux nouvelles informations disponibles.

Afin de tester l'ensemble du nouveau système d'acquisition et d'analyse des données, nous simulons les signaux expérimentaux par ceux d'un générateur de doubles pulses périodiques et avec un taux de répétition paramétrable. Puisque typiquement, les évènements dissociés seront réalisés en moyenne avec une cadence d'une collision par milliseconde, c'est ce que nous prendrons comme valeur de référence pour la période du signal.

8. Test de l'électronique d'acquisition à l'aide d'un générateur de pulse de précision

8.1. Principe de la mesure, branchements et temps mesurés

L'objectif est d'étudier des différences de temps sur des signaux connus pour pouvoir caractériser le système. Un générateur de pulse haute précision HP 8131 est utilisé pour

générer des signaux synchronisés. L'utilisation de ce générateur permet de calibrer et d'étudier les précisions en temps de nos modules d'acquisition.

Le générateur présente deux voies de sortie A et B synchronisées entre elles. Sur la voie A, un seul pulse est généré. La voie B est réglée de manière à produire deux pulses séparés par une différence de temps réglable ΔT_B et dont le premier pulse est séparé du pulse de la voie A par un temps réglable ΔT_A .

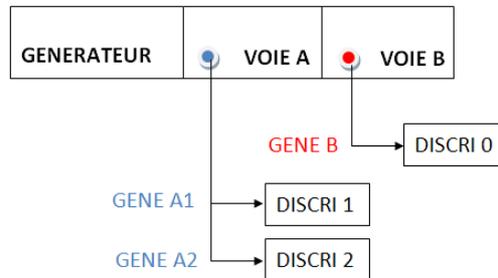


Figure 5.35: Connexion du générateur haute précision sur les différents discriminateurs.

Les voies A et B sont reliées en différents points du système d'acquisition (Figure 5.35). Le pulse en sortie de la voie A est envoyé sur les voies différentes Discr1 et Discr2 du discriminateur. Ceux-ci reçoivent donc le même pulse, avec un décalage faible lié à la précision des longueurs des câbles utilisés. La voie B est connectée au préamplificateur du détecteur et est ainsi reliée à l'ADC et à la voie discr0. C'est cette voie qui assure le déclenchement du TDC.

Dans la Figure 5.36, sont représentés les signaux fournis par le générateur. On remarque le décalage ΔT_A entre le pulse du générateur voie A et le premier pulse du générateur voie B. Le décalage ΔT_B correspond au premier et au deuxième pulse fournis par la voie B du générateur. Dans la première série de mesures nous ferons varier ΔT_A , dans la seconde série de mesures nous ferons varier ΔT_B .

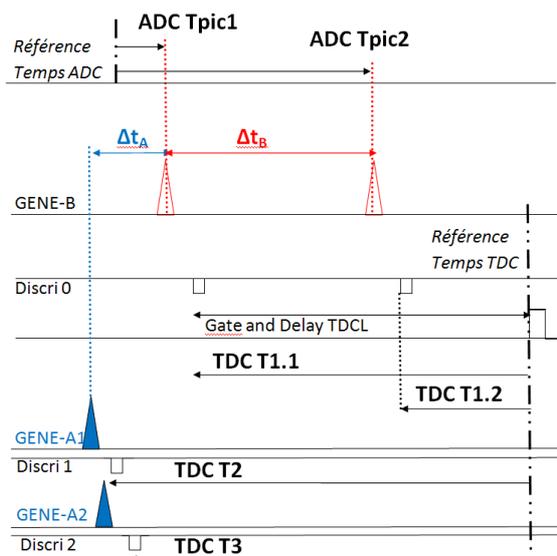


Figure 5.36: Schéma des différents temps associés au déclenchement des appareils d'acquisition.

Pour chaque valeur de ΔT_A ou de ΔT_B , nous mesurons pour un grand nombre d'événements:

- Les temps d'arrivées des pulses fournis par la voie B notés TDC T1.1 et TDC T1.2
- Les temps d'arrivées des pulses fournis par la voie A1 notés TDC T2
- Les temps d'arrivées des pulses fournis par la voie A2 notés TDC T3

Tous ces temps mesurés à partir de la même carte TDC sont rapportés à une même référence. Cette référence est l'instant d'arrivée du pulse fourni par le générateur Gate&Delay, générateur déclenché par le signal du discriminateur 0 (Figure 5.36).

Pour ces séries de mesures, l'ADC fonctionne en mode normal. L'enregistrement du signal de la voie B par l'ADC sera analysé par deux méthodes distinctes et pourra fournir les temps ADC Tpic1 et ADC Tpic2. La première méthode consiste à rechercher la position du maximum pour chaque pulse sur le signal brut. La deuxième méthode consiste à analyser le signal par filtrage puis ajuster un signal moyen sur les pulses observer afin de déduire leur position temporelle.

8.2. Série de mesures A : variation de ΔT_A

La série de mesures entreprises ici a pour but d'évaluer les variations dans la mesure des différences de temps entre deux voies différentes du TDC.

Cette analyse s'est faite sur la variation du temps du signal TDC T2 par rapport au pulse reçu dans la voie TDC T1.1. Quatre gammes de temps ont été explorées :

- 0,1 à 1 ns par pas de 0.1 ns.
- 1 à 10 ns par pas de 1 ns.
- 10 à 100 par pas de 10 ns.
- 100 à 1000 ns par pas de 100 ns.

L'étude de la variation des différences de temps TDC T1.1 – TDC T2 en fonction de ΔT_A (la Figure 5.37) donne la durée entre le déclenchement du TDC par un pulse de trigger et la détection du premier pulse TDC T1.1 de la voie galette.

On retrouve des coefficients directeurs proches de -1 (compris entre -1,0042 et -1,0527) ce qui montre que nos appareils de mesure sont bien calibrés. Dans le graphique de l'écart type, des décrochements son visible ($\Delta T_A = 100$ ns et $\Delta T_A = 1000$ ns) suivant la gamme observée.

L'incertitude sur les mesures est comprise entre (45ps et 48ps) pour les gammes inférieures à 10ns. Au delà, la fluctuation pour $\Delta T_A = 0$ se situe entre (30,747ps et 41,262ps) puis évolue linéairement (entre 0,1308ps/ns et 0,1927ps/ns) pour les gammes supérieures à 10 ns.

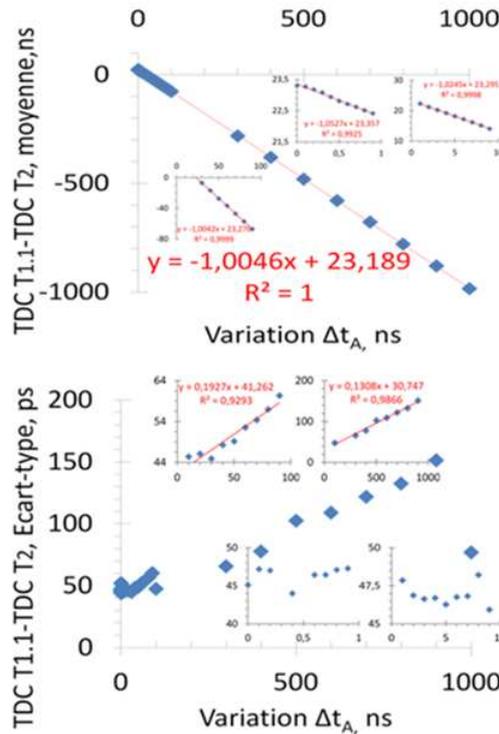


Figure 5.37: Moyenne et écart type de la différence de temps TDC1.1 - TDCT2 en fonction de ΔT_A .

8.3. Série de mesures B : variation de ΔT_B

Comme dans la série de mesure précédente, les mesures se sont faites par gammes:

- De 0 à 100 par pas de 10ns
- De 0 à 1000 par pas de 100ns

Dans cette série de mesure, on fait varier ΔT_B , c'est-à-dire le temps entre les deux pulses du générateur B. On effectue comme précédemment les mesures avec le TDC mais on peut aussi extraire les temps d'arrivées des pulses à partir des enregistrements de l'ADC.

La série de mesures entreprises ici a pour but d'évaluer les variations dans la mesure des différences de temps entre deux pulses d'un évènement acquis par le TDC et par l'ADC pour les deux méthodes de détermination des temps d'arrivée.

La première méthode consiste à regarder le point maximum parmi l'ensemble des points du signal échantillonné. Le temps est alors défini entre le temps du maximum et la référence. L'intervalle de temps entre deux échantillons successifs est de 125ps

La deuxième méthode est celle décrite au Chapitre 2. Le temps d'un pulse déterminé par cette analyse est déterminée à 12,5ps près.

L'étude des temps des amplitudes maximum (Figure 5.38) montre pour l'ADC Tpic1 un temps en moyenne constant (entre 52,25ps et 52,75ps) sur toutes les gammes. Le « fit » effectué par notre programme d'analyse montre une relation quasi équivalente aux données brutes.

Concernant l'écart type, les données oscillent (entre 100ps et 190ps) pour les signaux d'origines contre un écart type compris (entre 50ps et 170ps) pour les pulses « fittés ». Comme attendu, les pulses « fittés » sont plus précis.

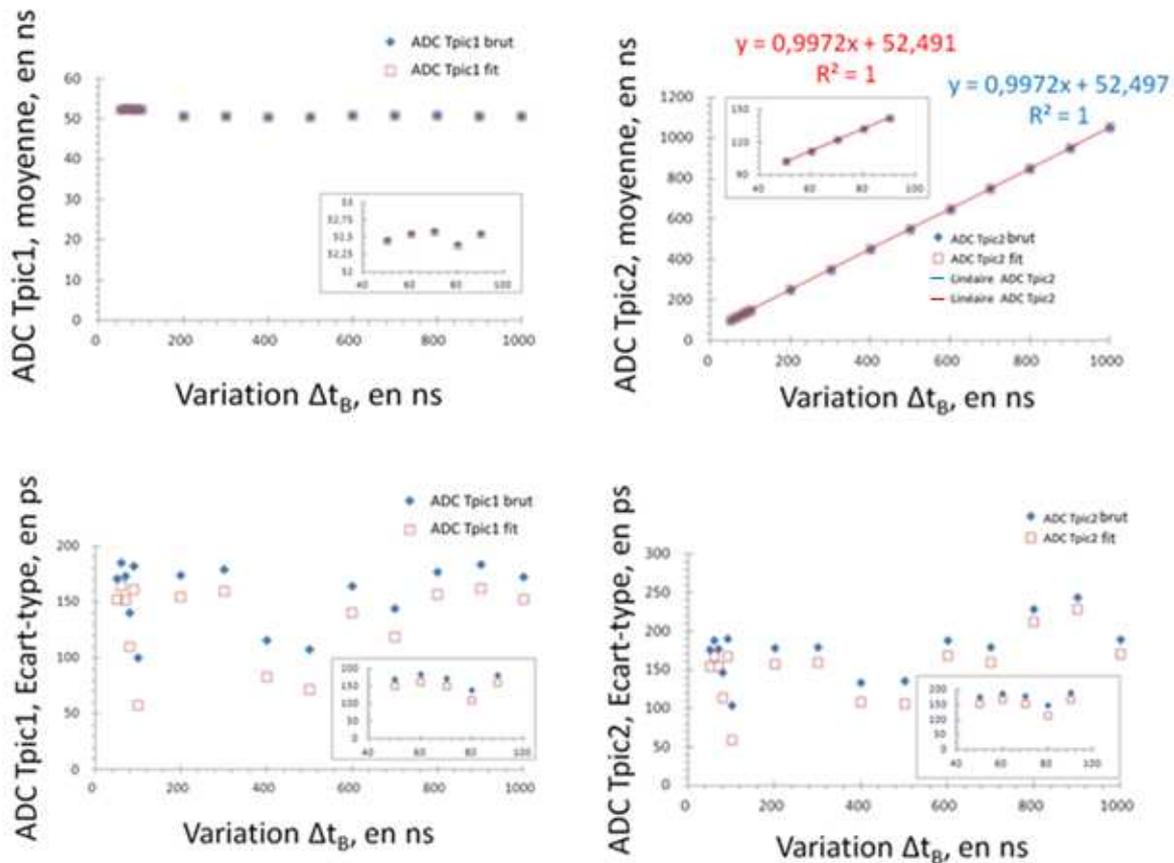


Figure 5.38: Moyenne (haut) et écart type (bas) des temps ADC Tpic1 (gauche) et ADC Tpic2 (droite) pour la 1^{ère} (losanges bleus) et la deuxième méthode (carrés rouges).

L'étude des distributions des temps du maximum d'amplitude du pulse ADC Tpic2 (Figure 5.38) montre un caractère linéaire avec l'évolution du ΔT_B pour les données brutes et « fittés ».

Les coefficients directeurs pour les données brutes et « fittés » sont identiques (0,9972). L'ordonnée à l'origine varie légèrement entre les deux. Respectivement (52,497ns et 52,491ns) pour les temps des amplitudes maximum brutes et « fittés ». L'écart type quant à lui, est compris (entre 100ps et 230ps) pour les temps brutes et (50ps et 210ps) pour les temps « fittés ». On a une meilleure précision pour les données « fittés ».

L'étude de la différence des temps des pulses ADC Tpic2 et ADC Tpic1 (Figure 5.39 droite) montre un comportement linéaire avec la variation de ΔT_B . Les valeurs de temps « brutes » et celles obtenues par « fit » donnent respectivement un coefficient directeur de 0,9992 et 0,9994 et pour ordonnée à l'origine 0,2211ns et 0,1975ns.

Pour l'écart type, on observe un décrochement ($\Delta T_B = 100$ ns). Les valeurs de temps « brutes » ont un comportement qui évolue linéairement (0,217) et (0,4524) pour les temps « fittés ». L'ordonnée à l'origine est de (110,93ps) pour les données brutes contre (- 1,556ps) pour les « fittés » dans la gamme inférieur à 100 ns.

Dans la zone supérieur à 100ns, les écarts type des temps brutes sont décrites par une droite de coefficient directeur (0,0955ps/ns) contre (0,1736ps/ns) pour les temps « fittés » et

une ordonnée à l'origine de (101,2ps) pour les fluctuations des temps bruts contre (-3,8744ps) pour les temps « fittés ».

Cette dernière observation confirme que les temps « fittés » sont plus précis que les temps brutes.

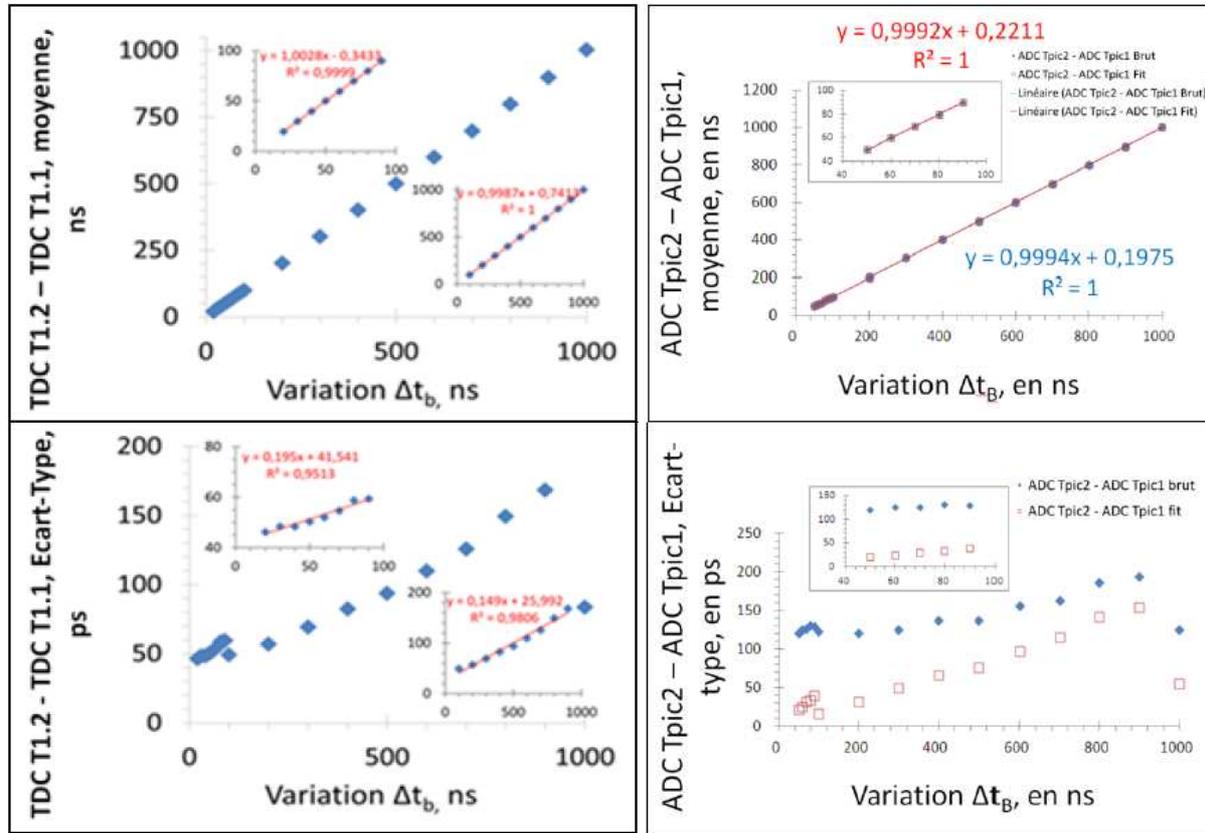


Figure 5.39: Moyenne et écart type de la différence de temps TDC Tpic1.2 - TDC Tpic1.1 (gauche) et ADC Tpic2 - ADC Tpic1 (droite).

On peut comparer les valeurs trouvées avec les indications données pour le générateur de pulse par le constructeur. Dans la Figure 5.40, on observe un comportement proche du comportement attendu. Pour les mesures avec le temps brut, on observe la limitation à 125ps qui correspond à la période d'échantillonnage. Pour les temps « fittés » on observe une précision meilleure que celle donnée par la notice. Le fait d'arrondir le résultat des fits au dixième de points semble un choix pertinents car l'écart-type avec et sans arrondi est très semblable.

La notice du générateur²¹ n'explique pas la manière de chiffrer la fluctuation autour de la droite donnée par le constructeur. Le fait que nous puissions reproduire le comportement prévu pour le générateur montre que la fluctuation introduite par la méthode de mesure est faible. La dispersion des points sur la droite représentant l'écart-type en fonction de la différence de temps ΔT_B (Figure 5.40) permet d'estimer une valeur maximum de 10ps pour la dispersion introduite par la méthode de mesure pour l'ADC.

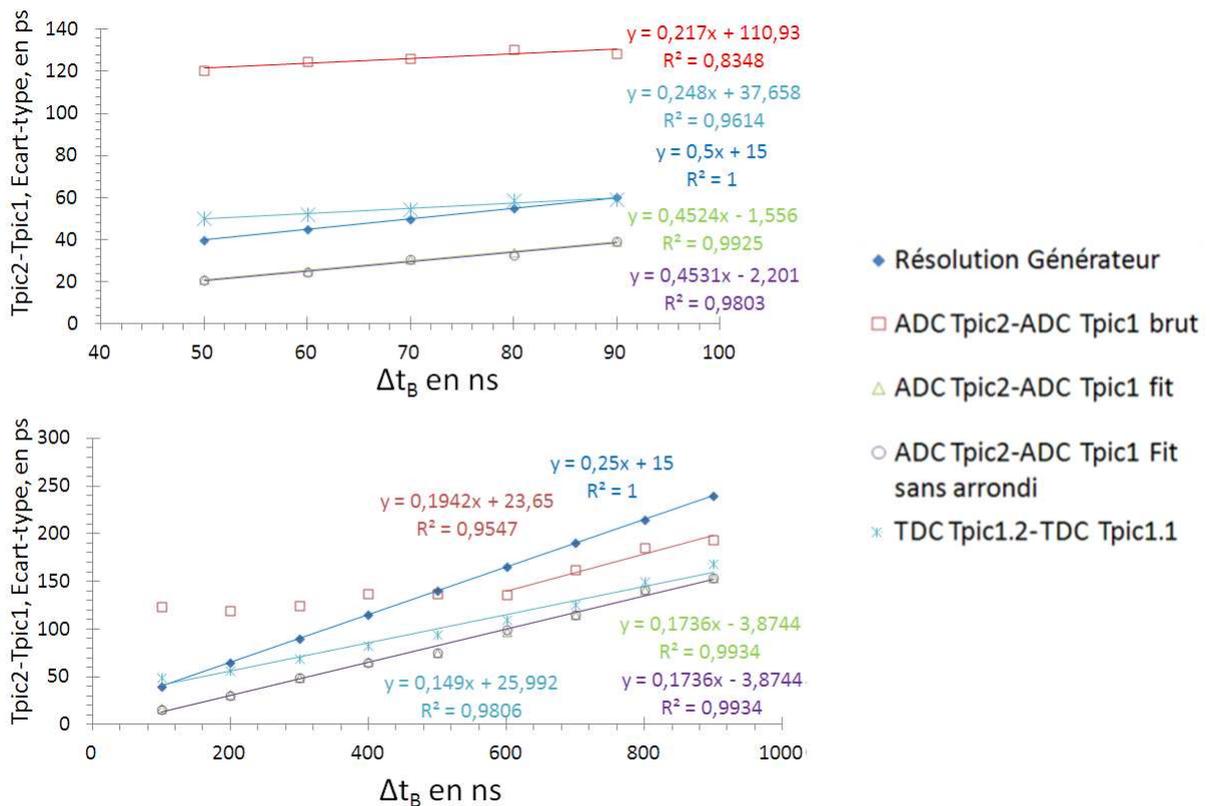


Figure 5.40: Comportement des écarts types des différences de temps ADC Tpic2 – ADC Tpic1 dans les deux plages de temps étudiées.

Ce test nous a permis de tester l'ensemble de l'acquisition des données ainsi que leur analyse sur des signaux bien contrôlés. La précision de l'électronique de mesure est très satisfaisante et n'est donc pas une source d'élargissement significative dans les distributions des temps mesurés. Ces expériences ont confirmé l'utilité et la précision de la méthode de traitement des signaux développé au chapitre 2 même en changeant de signal modèle. Toutefois, dans ces expériences, les pulses avaient tous la même amplitude ce qui constitue le cas le plus favorable pour la détermination des différences de temps (cf chapitre 2).

Conclusion

Un nouvel analyseur a été développé pour les évolutions des expériences du groupe IPM. Cet analyseur va permettre d'exploiter au mieux la méthode COINTOF avec un temps de vol linéaire équipé d'un détecteur à localisation. Le vol libre des fragments neutres a été augmenté d'un facteur 2 par rapport au dispositif initial afin d'améliorer la résolution pour les dissociations d'agrégats moléculaires. La dimension du détecteur a été adaptée de manière à conserver l'acceptance pour les fragments neutres issus de fragmentation de molécules. L'utilisation du détecteur à localisation va apporter une information complémentaire sur la dissociation puisque les petites valeurs de différences de temps entre fragments neutres observées correspondent à des impacts éloignés sur le détecteur.

Cet analyseur à temps de vol linéaire est couplé à un analyseur à temps de vol orthogonal. Celui-ci permettra d'améliorer la résolution sur les ions dans certaines situations particulières

Par ailleurs, cet analyseur à temps de vol orthogonal a été conçu pour avoir la résolution nécessaire à l'analyse de gouttelettes d'hélium dopées avec un agrégat moléculaire. En effet, le programme COLDIRR du groupe IPM prévoit l'étude du dopage de gouttelette d'hélium par des agrégats monochargés préalablement sélectionné en masse.

Les simulations réalisées sous le logiciel SIMION ont permis d'optimiser la géométrie qui permet d'obtenir l'ensemble des caractéristiques demandées.

L'analyseur linéaire est réalisé et en cours d'installation. Le détecteur à localisation, le système d'acquisition, les programmes d'analyses sont fonctionnels sur la voie de faisceau. Les tests de précisions des mesures temporelles ont été réalisées avec un générateur de pulses. Ils ont permis la validation de toute la chaîne d'acquisition et d'analyse et confirmé l'efficacité de la méthode de détermination des temps à partir des enregistrements de l'ADC.

Bibliographie du chapitre 5

- ¹ F. Gobet, *Fragmentation de molécules et d'agrégats moléculaires induite par collision avec un atome à haute vitesse (vitesse relative de l'ordre de $c/100$)*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2001)
- ² W.C. Wiley, I.H. Mc Laren, *Time of Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*, Rev.Sci. Instrum., 26 1150 (1955)
- ³ G. Bruny, *Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès du dispositif DIAM*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2010)
- ⁴ C.R. Ponciano, F.E. Avalos, A. Renteria, E.F. da Silveira, *Analysis of metastable decay by time-of-flight coincidence and kinetics energy measurements*, Int. J. Mass Spectrom. 209 197 (2001)
- ⁵ M. J. Van Stipdonk, E. A Schweikert M. A. Park, *Coincidence Measurements in Mass Spectrometry*, J. Mass Spectrom. 32 1151 (1997)
- ⁶ M. Perrot-Taillandier, *Dynamique de photofragmentation de molécules d'intérêt biologique protonées*, Thèse doctorale de l'université Paris-Sud 11 (2011)
- ⁷ J.H.J. Dawson, M. Guilhaus, *Orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometer*, Rapid Commun. Mass Spectrom. 3 155 (1989)
- ⁸ M. Guilhaus et al, *Orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry*, Mass Spectrom.Rev., 19 65 (2000)
- ⁹ M. Guilhaus, *Spontaneous and deflected drift-trajectories in orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry*, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 5 588 (1994)
- ¹⁰ Ultima-ESI-TOF® , Micromass-Waters
- ¹¹ W.C. Wiley, I.H. Mc Laren, *Time of Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*, Rev.Sci. Instrum., 26 1150 (1955)
- ¹² J.H.J. Dawson, M. Guilhaus, *Orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometer*, Rapid Commun. Mass Spectrom. 3 155 (1989)
- ¹³ V. Buridon, *Caractérisation de nanosystèmes froids*, Thèse en préparation à l'université Claude Bernard Lyon 1
- ¹⁴ M. Guilhaus, *Spontaneous and deflected drift-trajectories in orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry*, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 5 588 (1994)
- ¹⁵ M.C. Jeruchim, P. Balaban, K.S. Shanmugan, *Simulation of communication systems*, Plenum Publishing Co.,N.Y. (2000)
- ¹⁶ W.G. Hopkins, C.M. Evrard, *Physiologie végétale*, Ed. De Boeck Université (2003)
- ¹⁷ F. Stienkemeier, K.K Lehmann, *Spectroscopy and dynamics in helium nanodroplets*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 39 R127-R166 (2006)
- ¹⁸ Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, Reitell Press, ISBN-10:1443726087, 2nd ed. Nov. 2008
- ¹⁹ V. Buridon, *Caractérisation de nanosystèmes froids*, Thèse en préparation à l'université Claude Bernard Lyon 1
- ²⁰ Notice Roentdek <http://www.roentdek.com/>
- ²¹ HP8131A manual

Chapitre 6 : Etude d'un autre détecteur

Le groupe IPM a choisi comme détecteur de position une ligne à retard. D'autres solutions existent pour l'imagerie, la plus utilisée est sans doute la combinaison d'un écran phosphore suivi d'une caméra CCD derrière un détecteur MCP¹. Dans ce dispositif, la particule incidente est convertie en une cascade d'électrons par le MCP puis l'écran phosphore convertit ces électrons en photons dont la distribution spatiale est détectée par la caméra CCD. Le grand inconvénient de ce dispositif est le temps de réponse de l'écran phosphore. En effet pour que la luminescence diminue de 90 à 10%, il faut typiquement de quelques centaines de ns à quelques ms. Ce temps représente un handicap dans notre cas où les évènements à enregistrer s'enchaînent pour accumuler de la statistique. La ligne à retard est au contraire satisfaisante en termes de temps de réponse. La résolution spatiale² est très bonne et peut atteindre $4\mu\text{m}$. Cependant la conversion des temps aux extrémités des fils en information de position demande un traitement du signal substantiel et la détection d'un grand nombre d'évènements simultanés n'est pas possible. Dans notre utilisation actuelle, ces inconvénients ne nous dérangent pas, nous avons déjà un temps de traitement long avec l'analyse des signaux de l'ADC et comme nous travaillons événement par événement sur des petits systèmes le nombre d'évènements simultanés est faible. Dans le cas où on aurait un fort taux d'évènements simultanés, l'autre possibilité est l'utilisation d'un détecteur à pixel. Ces détecteurs qui contiennent en fait des milliers de canaux individuels sont particulièrement adaptés pour la détection d'un grand nombre d'évènements. Combinés à un MCP, les détecteurs à pixels sont capables de produire une image de haute résolution des particules incidentes comme le montre un article récent dans lequel un détecteur à pixel (Timepix) combiné à un MCP est utilisé dans un dispositif de spectrométrie de masse^{3,4}. Cependant leur mise en place nécessite quelques précautions au niveau du vide (dégazage de l'électronique associée) et de la température (dispositif de refroidissement nécessaire sous vide).

Les détecteurs à pixels Medipix ont été développés par la collaboration Medipix du CERN⁵ et permettent de faire de l'imagerie en temps réel. Leur surface active de près de 2 cm^2 est divisée en 65536 pixels de $55 \times 55\ \mu\text{m}^2$ chacun. Les détecteurs de la famille Medipix sont sensibles aux photons, aux particules chargées légères et lourdes ainsi qu'aux neutrons. Certains de ses détecteurs, les Medipix 2, sont installés dans l'expérience ATLAS au CERN afin de mesurer en temps réel les champs de radiations produits par les collisions. Ils seront prochainement remplacés par des Timepix, la plus récente version de ces détecteurs, qui permettent de mesurer directement l'énergie déposée lors du passage d'une particule dans le semi-conducteur.

Ce chapitre regroupe les différents travaux réalisés au laboratoire René J.-A. Lévesque de l'Université de Montréal lors de deux séjours de 6 mois. La méthode d'analyse de données développée à Lyon emprunte énormément aux techniques de la physique des hautes énergies, d'où cette collaboration.

Après un survol du principe des détecteurs au silicium et plus particulièrement du Medipix et Timepix, l'identification des traces par les algorithmes de MAFalda sera présentée. Afin d'exploiter les possibilités du Timepix, une calibration de chaque pixel est nécessaire et a été réalisée à l'aide de sources radioactives. Puis deux travaux d'applications ont été menés : l'étude de l'impact de l'effet Compton, point clé pour comprendre le

fonctionnement du détecteur placé après d'une importante quantité de matériel (comme c'est le cas pour le réseau de Medipix installé au LHC) et l'exploitation du phénomène de partage de charge pour améliorer la résolution du Timepix dans des applications d'imagerie avec des particules lourdes.

1. Principe d'un détecteur au silicium

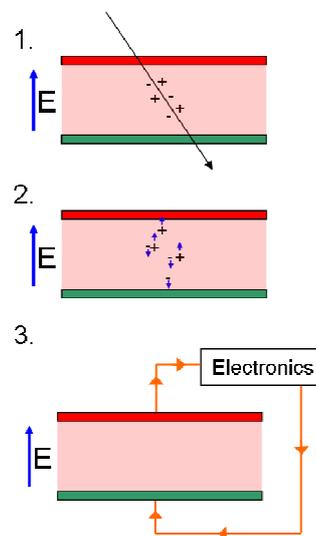
Du fait de leurs propriétés isolantes et conductrices, les semi-conducteurs comme le silicium sont bien indiqués pour la détection de particules qui vont venir exciter le matériau et donc le rendre conducteur.

Un détecteur au silicium⁶ est en fait une jonction p-n polarisée en inverse dont la zone de désertion est fonction du voltage appliqué. On applique généralement un champ électrique externe tel que la zone de désertion soit égale à l'épaisseur physique du détecteur. L'énergie d'une particule incidente est mesurée par le nombre de porteurs de charge libres qu'elle crée dans le détecteur et plus précisément dans la zone de désertion.

En traversant le semi-conducteur, une particule chargée perd graduellement de l'énergie (par collision et radiation) et libère des paires électron-trou. Si ces paires sont créées hors de la zone de désertion, elles se recombinent simplement. Si elles sont libérées dans la zone de désertion, les porteurs de charge vont dériver vers leur électrode de collection sous l'effet du champ électrique, donnant naissance à un courant que l'on peut mesurer (Figure 6.1). Le nombre de paires est proportionnel à l'énergie transmise par la particule au semi-conducteur.

Figure 6.1: fonctionnement d'un détecteur au silicium.

Étape 1 : création de paires électron-trou
Étape 2 : migration des électrons et trous vers leur électrode de collection sous l'effet du champ
Étape 3 : mesure du courant créé



Les photons peuvent déposer leur énergie de différentes manières : par effet photo-électrique, diffusion Compton ou création de paires. Toutes ces interactions conduisent à l'absorption complète des photons ou à leur diffusion, ils ne sont pas graduellement ralentis comme c'est le cas pour les particules chargées. Pour le silicium, le processus dominant pour un photon d'énergie E est l'effet photo-électrique si $E < 60$ keV, la diffusion Compton pour 60 keV $< E < 15$ MeV et la création de paires pour $E > 15$ MeV. La détection des photons est en fait la détection des particules chargées produites lors de leur interaction avec le silicium.

Les neutrons interagissent avec la matière au travers des collisions avec les noyaux atomiques. Ils sont diffusés par collisions élastiques ou produisent des particules secondaires

par interactions nucléaires. Dans la majorité des cas, les particules secondaires sont des particules lourdes chargées détectables directement.

Effet de partage de charge pour les particules lourdes

Les particules lourdes chargées produisent un grand nombre de paires d'électron-trou en passant dans le détecteur de silicium. Cette augmentation locale importante de porteurs de charge crée une perturbation dans le champ électrique. Le long du chemin de la particule, une colonne de plasma d'électron-trou est ainsi formée et à l'intérieur, les porteurs sont isolés du champ électrique existant dans le détecteur. Au fur et à mesure, les porteurs en bordure de la colonne vont être collectés sous l'influence du champ électrique, et on aura érosion de la colonne. Avec l'érosion, les porteurs de charge sortent des conditions plasma et sont collectés normalement. Quand ils sont dans les conditions plasma, les porteurs de charge sont diffusés et donc s'étalent latéralement. Une précédente étude⁷ a montré que l'étalement latéral de la charge est bien modélisé par une forme gaussienne.

2. Fonctionnement des détecteurs Medipix et Timepix

2.1. Le Medipix

Le détecteur Medipix2-USB¹ est composé d'un détecteur de silicium de 300 μm d'épaisseur relié à une puce de lecture. La cathode est pixellisée et découpe le détecteur en 256x256 sous-unités de 50 μm x 50 μm séparées les unes des autres par 5 μm (Figure 6.2).

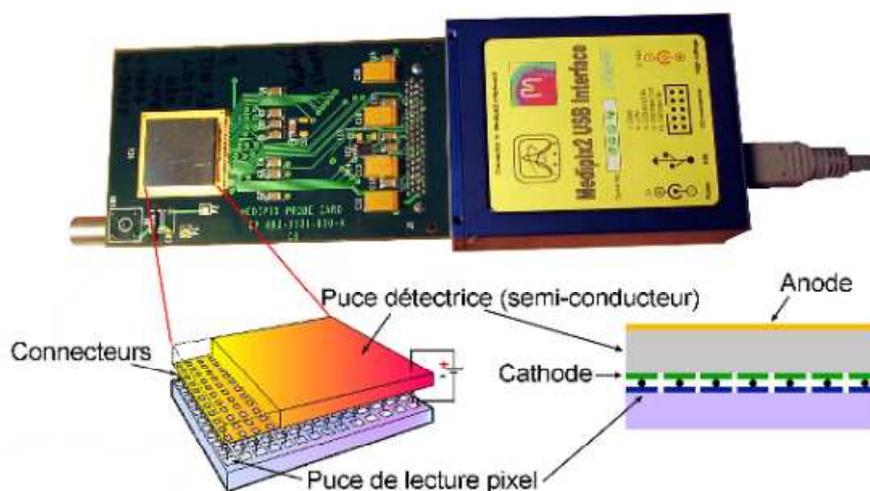


Figure 6.2: Détecteur Medipix2-USB.

Sur la puce de lecture, chaque pixel possède sa propre chaîne de traitement comprenant un préamplificateur de type charge, un comparateur et un compteur (Figure 6.3). Le signal en courant en provenance du pixel est intégré et amplifié pour avoir un signal dont l'amplitude est proportionnelle à la charge collectée dans le pixel. Ce signal entre ensuite dans un comparateur dont la valeur de seuil est pré-ajustée par l'utilisateur avant l'acquisition. Si le signal dépasse le seuil pendant la durée de l'acquisition, le pixel comptabilise un événement.

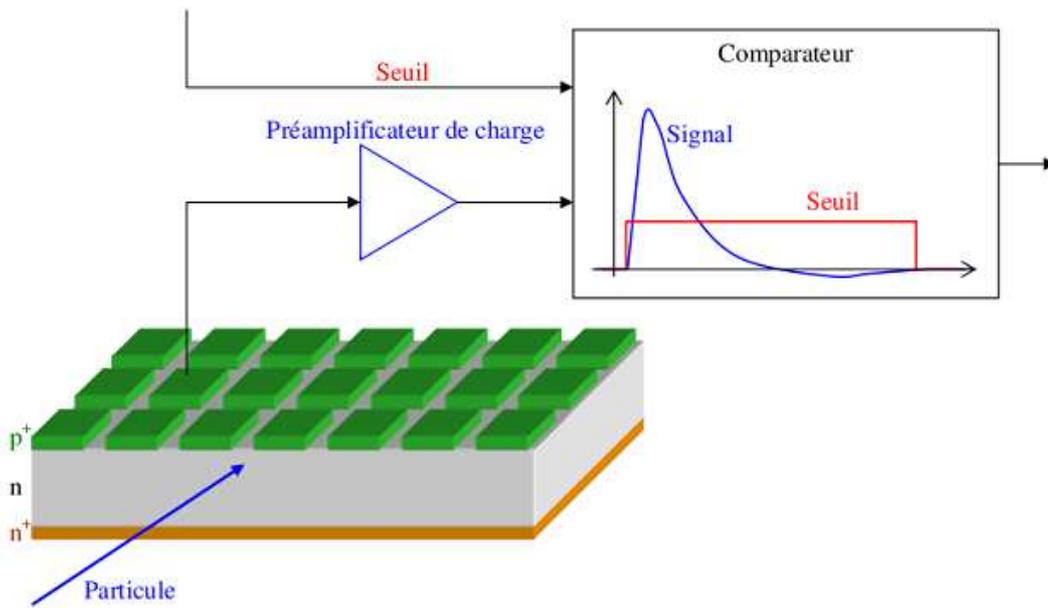


Figure 6.3: Fonctionnement du Medipix2-USB.

Du fait de sa trajectoire et de l'effet de partage de charge, la charge générée par une particule le long de son parcours peut-être récoltée par une ou plusieurs cathodes et donc une particule peut activer un ou plusieurs pixels formant ce qu'on appellera dans la suite un amas. La taille et la forme de ces amas dépendent fortement du type de particule incidente, de l'énergie déposée dans le détecteur, de l'angle d'incidence et du voltage appliqué.

Ainsi par exemple des particules lourdes à incidence normale laisseront comme traces des gros amas circulaires (Figure 6.4) alors que des électrons de grande énergie ayant des trajectoires aléatoires du fait de leur petite masse pourront produire des fines traces courbées.

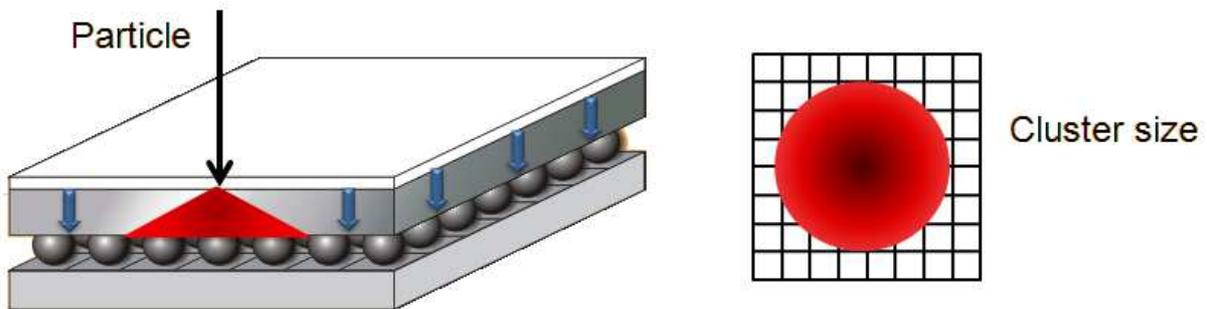


Figure 6.4: effet de partage de charge pour une particule lourde chargée.

Un exemple d'image obtenue avec le Medipix est présenté en Figure 6.5. On observe plusieurs types de traces : des petits points, des gros points, des lignes droites ou en courbe. Ces traces vont permettre dans une certaine mesure d'identifier les particules.

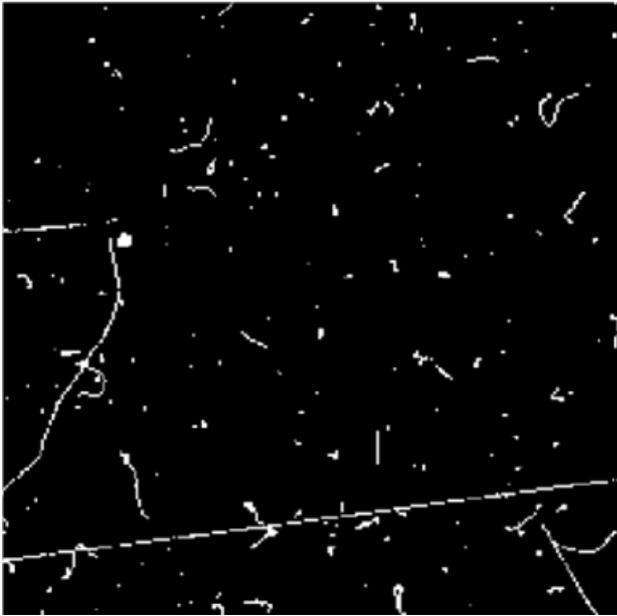


Figure 6.5: Exemple d'image obtenue avec le Medipix. Cette image correspond à une mesure de bruit de fond naturel.

Le détecteur est relié à un ordinateur par un câble USB et l'acquisition de données est faite grâce au programme « Pixelman »⁸, logiciel permettant la modification des paramètres du détecteur comme la valeur de seuil ou le temps d'acquisition, la visualisation en temps réel sous forme d'images de 256x256 pixels et l'enregistrement des données sur disque dur sous forme de fichiers .txt et .dsc. Le fichier .txt contient une matrice contenant les positions des pixels activés et le comptage dans chaque pixel (c'est l'analogue de nos fichiers Acqiris). Le fichier .dsc contient l'information d'acquisition de données, i.e. le temps d'acquisition, les « DAC », l'heure et la date du commencement de la prise de données, le voltage appliqué (c'est l'analogue de nos fichiers config.txt).

2.2. *Le Timepix*

Le détecteur Timepix⁹ est une amélioration du Medipix2. Il présente la même structure que son prédécesseur mais dispose en plus d'une horloge interne. Il peut fonctionner en plusieurs modes : le mode Medipix (l'horloge n'est pas utilisée), le mode Timepix qui permet de mesurer le temps d'arrivée de la particule et enfin le mode TOT (Time-Over-Threshold) où l'horloge sert à compter le temps pendant lequel le signal est supérieur au seuil. Dans ce dernier mode, celui qui nous intéresse dans la suite de cette étude, la valeur obtenue de TOT est simplement le temps au-dessus du seuil multiplié par la fréquence de l'horloge. Il est possible d'associer les différentes valeurs de TOT à des énergies en étalonnant le détecteur, ce que l'on fera dans la partie Chapitre 6 :5. La fréquence de l'horloge peut être ajustée à 10, 20, 40 ou 80MHz.

3. Méthode d'analyse sous ROOT avec MAFalda

La reconnaissance des traces laissées par les particules dans le détecteur se fait à partir des algorithmes du logiciel MAFalda¹⁰. MAFalda ("Medipix Analysis Framework") est un cadre d'applications basé sur les bibliothèques et le logiciel d'analyse de données ROOT¹¹ développé par le CERN. Il a été conçu dans le but d'être extensible, i.e. de permettre d'y rattacher facilement de nouveaux algorithmes en fonction du type d'analyse souhaité.

Tout d'abord, les données prises avec le détecteur Medipix doivent être converties dans un format .ROOT pour être compatibles avec MAFalda. Le fichier d'entrée contient l'information associée à chaque image prise par le détecteur (i.e. une matrice 256x256 remplie de 0 et 1 pour le Medipix ou remplie des valeurs de TOT pour le Timepix).

Le logiciel MAFalda a deux algorithmes principaux qui sont BlobsFinder et PRBasicSpecies. L'algorithme BlobsFinder consiste à trouver les amas et leurs positions dans la matrice de pixels. Pour chaque amas trouvé, il calcule des paramètres nécessaires à la catégorisation des amas (cf figure 6). Ces paramètres sont :

- nPixels : le nombre de pixels de chaque amas.
- totalCharge : la somme du comptage dans chaque pixel de l'amas.
- widthX et widthY : la largeur de l'amas en X et Y, voir la Figure 6.6.
- geoCenterX et geoCenterY : le centre géométrique de l'amas, voir la Figure 6.6.
- weightCenterX et weightCenterY : le centre, prenant en considération le nombre de comptages dans chaque amas.
- nInnerPixels : le nombre de pixels ayant les quatre côtés adjacents à un autre pixel.
- boxArea, circleArea et ellipseArea : l'aire d'une boîte, d'un cercle et d'une ellipse autour de l'amas, voir la Figure 6.6.

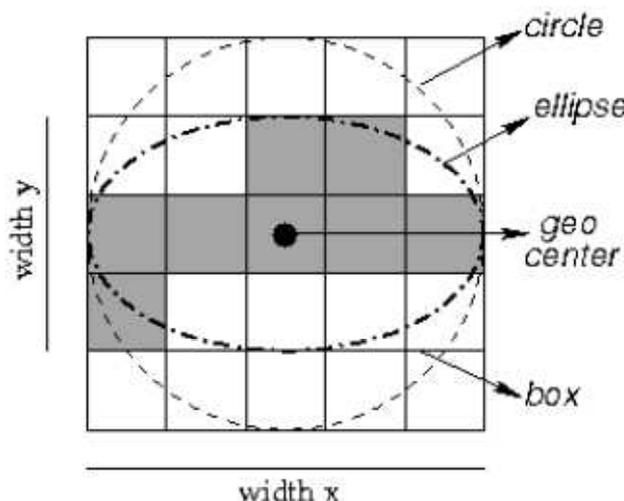


Figure 6.6: propriétés géométriques d'un amas

L'algorithme BlobsFinder range ensuite ces caractéristiques dans des feuilles de l'arbre BlobsFinder (Figure 6.7) et on garde ainsi bien sûr la corrélation entre les différentes caractéristiques de l'amas.

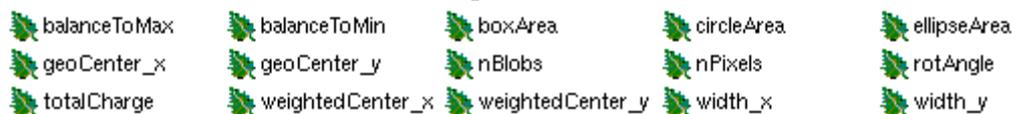
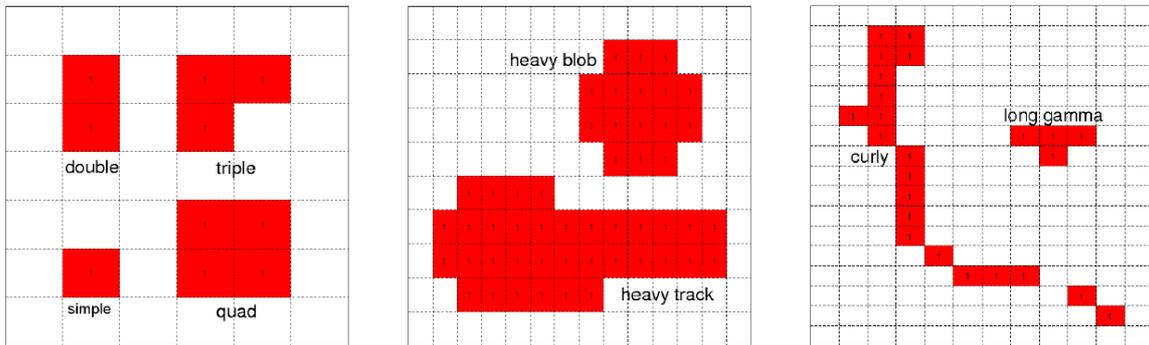


Figure 6.7: les branches de l'arbre Blobfinder : les différents paramètres utilisés pour la classification des amas.

L'algorithme PRBasicSpecies divise ensuite les amas en 9 catégories selon les différents paramètres :

- Simple : un seul pixel,
- Double : deux pixels adjacents,
- Triple : trois pixels adjacents,
- Quad : quatre pixels adjacents,
- Heavy Blobs : amas circulaires,
- Heavy Tracks : amas elliptiques,
- Curly Tracks : longues lignes courbées,
- Long Gamma : petites lignes courbées,

- Mips : longues lignes droites
Les différents types d'amas sont représentés sur la Figure 6.8.



(a) Simple, Double, Triple et Quad (b) Heavy Blob et Heavy Track (c) Curly Track et Long Gamma

Figure 6.8: Différentes formes d'amas et leur classification par l'algorithme PRBasicSpecies⁹.

Ces catégories ne sont pas associées automatiquement à des particules car dans certains cas, une catégorie peut correspondre à plusieurs types de particules. Par exemple, un simple pixel peut correspondre à un photon ou à une MIP, particule au minimum d'ionisation qui perd donc peu d'énergie dans le silicium, traversant le détecteur perpendiculairement. L'association des types de traces à des particules est une tâche complexe dans le cadre de l'analyse des données obtenues avec les détecteurs Medipix. Il est toutefois possible d'associer des types d'amas à certaines particules. Par exemple, à cause de l'effet de partage de charges entre pixels⁷, des Heavy Blobs et Heavy Tracks seront associés à des particules lourdes chargées. Les Heavy Tracks sont caractéristiques de particules lourdes chargées arrivant à un certain angle dans le détecteur. Ces particules perdent leur énergie en fonction de la profondeur suivant la courbe de Bragg. Le pic de la courbe de Bragg est visible dans la pointe du Heavy Track ; c'est à cet endroit que la particule perdra le plus de son énergie, donc ionisera le plus le silicium du détecteur. Des particules MIP ne seront pas arrêtées dans le détecteur, elles traverseront celui-ci en laissant une longue trace droite. Le type d'amas Mip sera donc associé aux particules au minimum d'ionisation (des pions, des muons, etc). Les électrons sont des particules légères et font des zigzags ("stragglings"), ils laisseront donc une trace courbée. Les Curly tracks leur sont donc associés. Les électrons de basse énergie ou les électrons produits par des photons dans le détecteur laissent de petites traces que nous appellerons Dots. Ce type d'amas comprend les Simple et les Double. Les particules lourdes chargées de petite énergie (moins de 4 MeV) et les électrons et photons peuvent produire de petits amas, alors nous définissons le type Small Blobs qui comprend les Triple et les Quad. La Figure 6.9 montre les types d'amas associés aux particules.

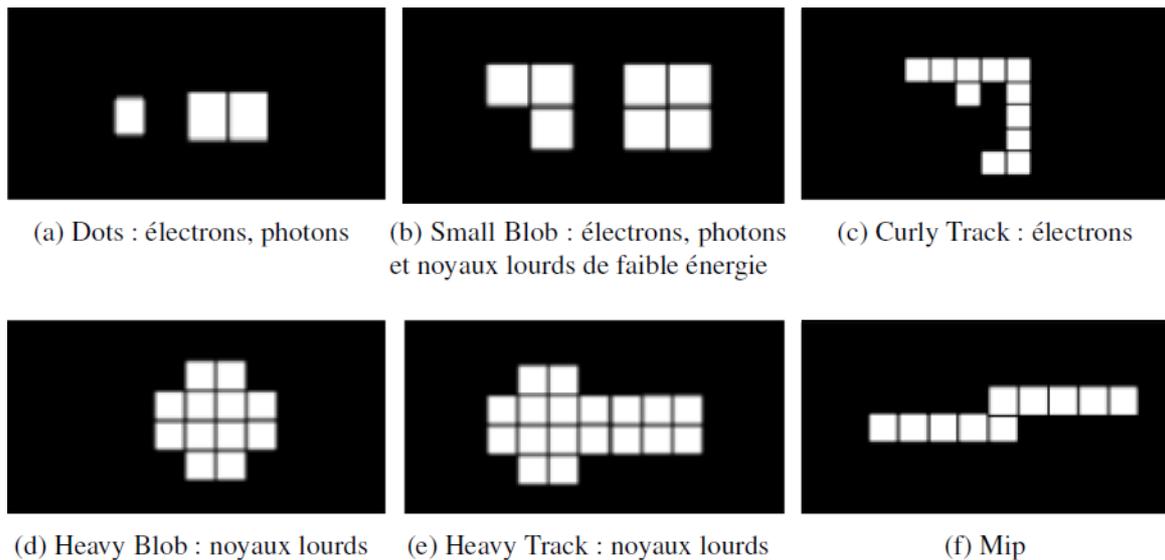


Figure 6.9: Les six types d'amas associés aux particules pour un Medipix.

4. Erreurs dans l'identification

Comme nous l'avons vu plus haut, les types de traces laissées dans le détecteur sont associées à plusieurs particules. Il est facile de différencier une particule lourde chargée (proton, alpha) ayant une énergie plus grande que 1 MeV d'une particule légère ou sans masse (électron, photon)¹², mais il est impossible de différencier par exemple un photon d'un électron car les photons sont détectés indirectement par l'entremise d'un électron. En connaissant le contexte expérimental (énergie et intensité des photons et électrons), on peut faire un choix de configuration (chaque amas est associé à un type de particule). Par exemple, les curly tracks peuvent être associées aux électrons plutôt qu'aux électrons Compton produit par des photons énergétiques car l'efficacité de détection des électrons pour le Medipix est de 100% alors que la probabilité d'interaction Compton des photons énergétiques est plus de l'ordre de 1%. Cependant quand l'identification est requise pour le calcul d'observable tel que l'activité d'une source, les erreurs dans l'identification deviennent un obstacle majeur et leur taux doit être évalué. Une expérience a été faite pour calculer un taux d'identification erronée pour les électrons et les photons en reconstruisant l'activité de sources radioactives connues¹³.

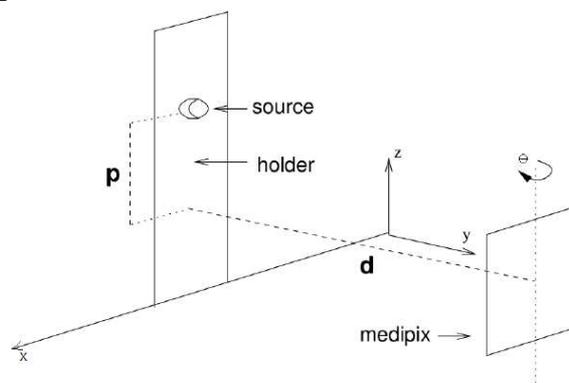


Figure 6.10 : Dispositif expérimental.

L'expérience consiste à reconstruire les activités des sources de ^{106}Ru et de ^{137}Cs à partir d'un champ mixte (Tableau 6.1). On utilise ces deux sources pour avoir un champ composé de photons et d'électrons de différentes énergies. Les sources sont placées comme sur la Figure 6.10. Elles sont montées sur un support à une distance d du détecteur et à une distance p du centre du détecteur dans le plan du support. Le détecteur peut être tourné dans le sens anti trigonométrique par rapport à l'axe z . Le détecteur est placé dans une chambre à vide où la pression est de 2×10^{-6} Torr, le seuil d'énergie du détecteur Medipix est fixé à 7.8 keV et la tension d'opération à 100V. Le tableau 1 regroupe les caractéristiques des sources utilisées.

Source	Activité (kBq)	γ , rayons X (%)	e^- , β (%)	α (%)	p (mm)	d (mm)
^{137}Cs	70.30	3.5	119.7	0	25.4	67.7
^{106}Ru	76.59	100.2	100.0	0	14.3	67.7

Tableau 6.1 : Caractéristiques des sources utilisées, p et d sont les distances correspondant à celles de la figure 10.

L'activité des sources est reconstruite selon trois cas : le premier cas consiste à considérer tous les types d'amas, le second seulement ceux associés aux photons et le troisième ceux associés aux électrons. Le taux d'amas détectés au total, R_{all} , est le nombre de particules détectées par seconde. Le taux d'amas détectés et étiquetés comme étant des photons (gammas et rayons X) est $R_{\gamma,X}$ et le taux d'amas détectés et étiquetés comme étant des électrons est R_{e^-} . Les équations suivantes donnent les activités des sources calculées dans chacun des trois cas : A_{S1} pour la somme des particules (électrons et photons), A_{S2} pour les photons et A_{S3} pour les électrons.

$$A_{S1} = \frac{R_{\text{all}}}{F_{\theta} \times (f_{\gamma,X} + f_{e^-})} \quad (1)$$

$$f_{\gamma,X} = \sum_{i=\gamma,X} I_i \times \eta_i, \quad f_{e^-} = \sum_{i=e^-} I_i \quad (2)$$

$$A_{S2} = \frac{R_{e^-}}{F_{\theta} \times f_{e^-}}, \quad A_{S3} = \frac{R_{\gamma,X}}{F_{\theta} \times f_{\gamma,X}} \quad (3)$$

où I_i est l'intensité des particule i dont l'énergie est plus grande que le seuil, η_i est l'efficacité de détection de la particule i . Il est à noter que l'efficacité de détection des électrons est de 100%. F_{θ} est la fraction d'angle solide du détecteur en fonction de l'angle de rotation du détecteur.

Configuration	Photons	Électrons
1	simple(S), double(D), triple(T), quad(Q), long gamma(L)	curly(C)
2	simple(S), double(D), triple(T), quad(Q)	long gamma(L), curly(C)
3	simple(S), double(D), triple(T).	quad(Q), long gamma(L), curly(C)
4	simple(S), double(D)	triple(T), quad(Q), long gamma(L), curly(C)
5	simple(S)	double(D), triple(T), quad(Q), long gamma(L), curly(C)

Tableau 6.2 : Les configurations explorées.

Dans la Figure 6.11 (a), l'activité de la source de ^{106}Ru est reconstruite pour plusieurs angles entre 0 et 90°. L'ensemble des points étiquetés «combined » correspond au premier cas où toutes les traces sont prises en compte (Equation (1)). L'activité de la source connue avec une précision de $\pm 5\%$ est matérialisée par les deux traits horizontaux autour de 76.59kBq. Pour chaque angle, la valeur obtenue est en accord avec l'activité donnée par le fabricant. Les valeurs de l'activité reconstruite dans les 2 autres cas sont présentées sur la même figure. Pour ces 2 cas, les traces sont séparées en 2 types : photons et électrons. Ensuite les activités sont calculées en utilisant les équations (3). La partie délicate est de déterminer quelles traces sont dues aux photons et lesquelles aux électrons. Plusieurs configurations ont été explorées et les reconstructions correspondantes sont présentées dans les Figures 11 a,b,c,d,e. Dans la 1^{ère} configuration, les traces single, double, triple, quad et longgamma sont associées aux photons et les curly aux électrons. A 0°, l'activité reconstruite à partir des photons est clairement surestimée, celle reconstruite à partir des électrons sous-estimée : des traces laissées par des électrons sont donc faussement associés à des photons. La situation s'inverse à 75°. L'activité est bien reconstruite à 45° et 90° ce qui ne veut pas dire forcément que les particules sont bien identifiées mais plutôt qu'il y a compensation des erreurs i.e. on a autant de traces d'électrons faussement associées à des photons que des traces de photons faussement associées à des électrons.

Les autres configurations sont explorées en faisant basculer un type de traces du type photon vers le type électron jusqu'à que seuls les single soient considérés comme des photons (Tableau 6.2). L'évolution de la configuration est présentée sur les Figures 11 (b)-(e). Sur la Figure 6.11 (b), on voit que le changement d'affectation des longgamma a amélioré la reconstruction de l'activité à 0°. Pour des angles plus larges, l'activité reconstruite à partir des électrons est surestimée, celle reconstruite à partir des photons sous-estimée. Cela veut dire que les électrons Compton ou photoélectrique produits par les photons à plus grand angle ont un chemin plus long dans la couche de silicium et donc donne des amas plus grand. Cette tendance est amplifiée dans les configurations suivantes. Aucune de ses configurations ne donnent de résultats satisfaisant pour tous les angles parce que les photons produisent à la fois des petites et des longues traces (l'énergie transférée aux électrons Compton varie et la position des électrons créés dans le silicium a des conséquences sur l'effet de partage de charge). Les erreurs dans l'identification sont inhérentes à la technique de détection et donc inévitable.

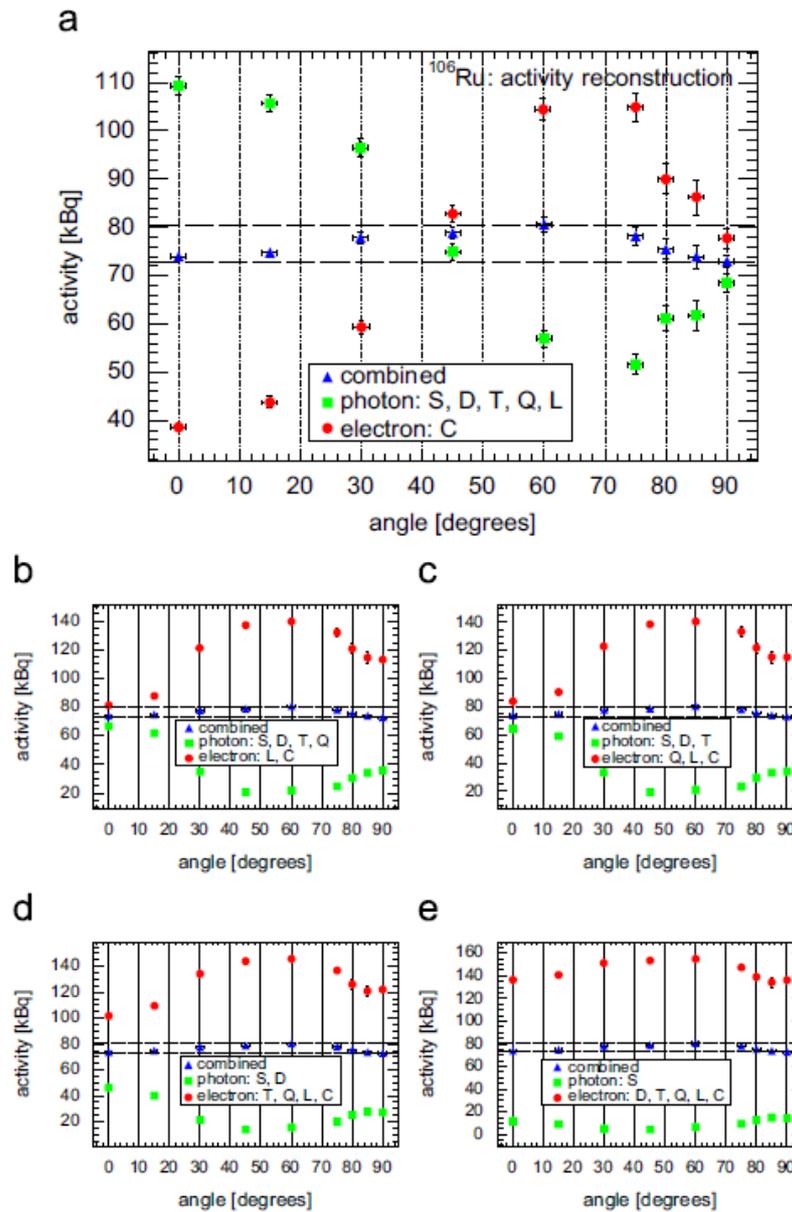


Figure 6.11: Reconstruction de l'activité de la source de ^{106}Ru pour plusieurs configurations (cf tableau 2). (a) Configuration 1. (b) Configuration 2. (c) Configuration 3. (d) Configuration 4. (e) Configuration 5.

Une étude similaire a été menée sur une source de ^{137}Cs . Les résultats sont donnés en Figure 6.12. Pour le cas 1 où toutes les traces sont considérées, la reconstruction de l'activité est en bon accord avec l'activité fournie par le fabricant (matérialisée sur le graphique par les 2 traits horizontaux). Les erreurs dans l'identification des photons arrivent plus souvent que dans le cas de la source de ^{106}Ru . Ceci peut être expliqué par le fait que l'énergie des photons est plus grande, donc leur probabilité d'interaction avec le silicium est plus faible et l'énergie des électrons Compton varie sur une plus grande plage. Pour le ^{137}Cs , l'émission gamma la plus importante est à une énergie de 662keV. Les électrons Compton correspondant ont une énergie moyenne de 253keV et une énergie maximale de 478keV. Les photons peuvent donc produire des longues traces. A travers l'évolution de la configuration, la reconstruction à partir des électrons s'améliore. Elle donne des résultats encore meilleurs si on considère que toutes les traces sont dues aux électrons comme on peut le voir en Figure 6.13, ce qui revient à négliger le nombre de photons ayant interagi dans le silicium devant le nombre d'électrons

atteignant le silicium. Pour les angles les plus larges, la reconstruction à partir des photons s'améliore (toutes les configurations Figure 6.12). Cela est dû au fait que l'épaisseur effective du silicium augmente et donc l'efficacité de détection des photons augmente.

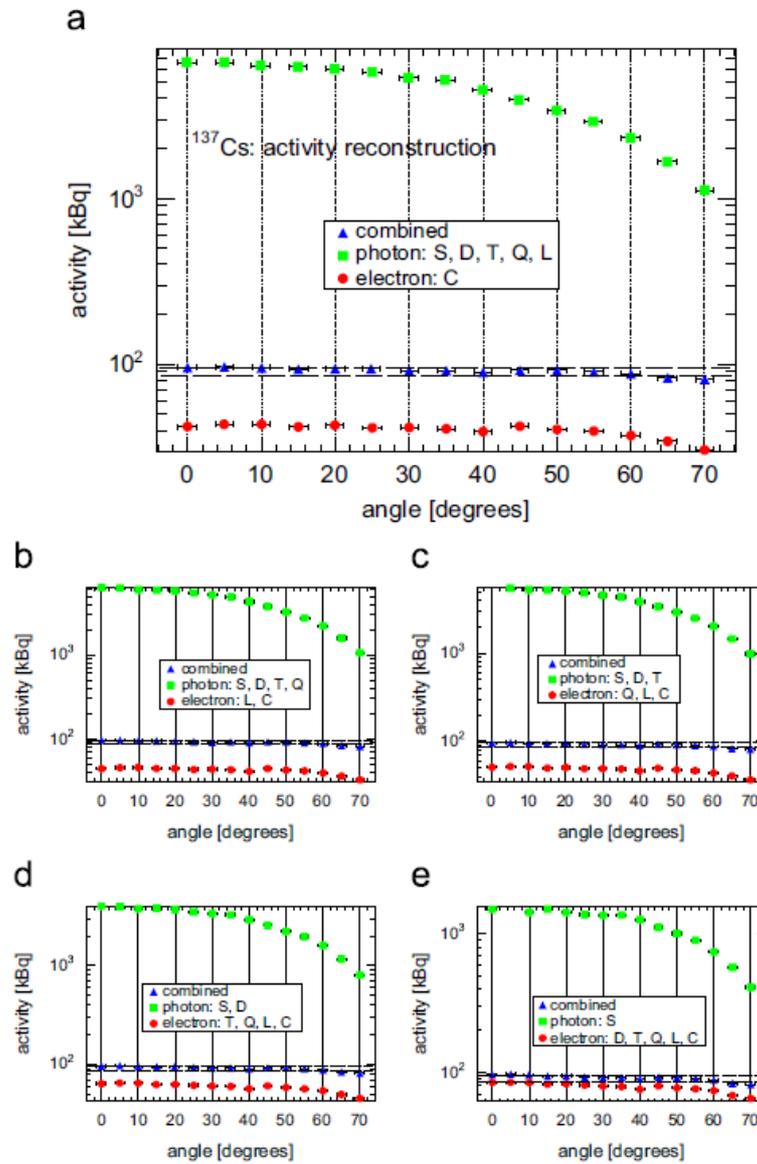


Figure 6.12: Reconstruction de l'activité de la source de ^{137}Cs pour plusieurs configurations (cf Tableau 2). (a) Configuration 1. (b) Configuration 2. (c) Configuration 3. (d) Configuration 4. (e) Configuration 5.

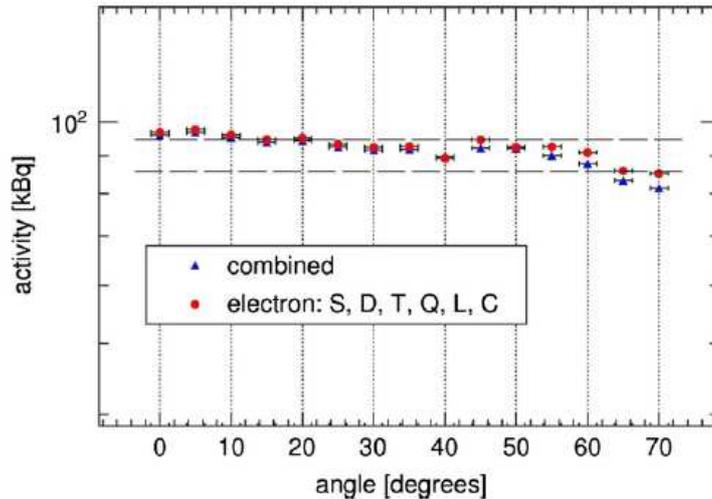


Figure 6.13: Configuration 6: toutes les traces sont associées aux électrons.

On peut conclure de ces 2 études que le taux d'erreurs dans l'identification avec le Medipix dépend fortement de plusieurs aspects : l'énergie et l'angle d'incidence des particules atteignant la couche de silicium et bien sûr le choix de configuration. Il est donc difficile d'extrapoler le taux d'erreurs à d'autres champs mixtes de radiation.

5. Le Timepix et sa calibration

L'information donnée par le détecteur Timepix en mode time-over-threshold est une valeur sans unité, dite de TOT. Si l'on divise cette valeur par la fréquence de l'horloge, on obtient un temps en seconde. Cette valeur représente le temps pendant lequel le signal généré est supérieur à un seuil donné. Ce temps sera d'autant plus long que la charge récoltée par le pixel est grande. On voit donc que cette nouvelle donnée va permettre de remonter à l'énergie des particules interagissant avec le détecteur si l'on effectue un bon étalonnage. Cet étalonnage permettra de faire correspondre des énergies à des valeurs de TOT ou de temps¹⁴.

Une particule crée des charges dans le silicium qui peut être partagée entre pixels adjacents. La charge collectée dans chaque pixel est mesurée en unité de TOT par le Timepix. La somme de ces charges partielles sur tout l'amas est appelée volume de l'amas. Si aucune calibration n'est appliquée, le spectre des volumes des amas obtenu présente des distorsions, ceci est illustré par le spectre sur la Figure 6.14 gauche obtenu lors de l'exposition à une source de ²⁴¹Am (source gamma, alphas bloqués par l'enveloppe de la source) : Les 2 pics de ²⁴¹Am à 26keV (2.3%) et 59.5keV (35.9%) ne peuvent pas être identifiés. Dans la figure 15 à droite, on peut voir le spectre pour chaque taille d'amas (1 à 4 pixels). Le volume mesuré apparait dépendant du nombre de pixels activés. Pour les amas de 2 à 4 pixels, 2 pics sont bien visibles et pour les traces de 1 pixel, un troisième pic est présent aux petits TOT, il est dus aux émissions de rayons X par les différents matériaux dans la chambre d'expérience (d'énergie trop basse pour dépasser le seuil dans 2 pixels). La correspondance TOT énergie doit donc se faire pixel par pixel avant de sommer sur tous les pixels de l'amas.

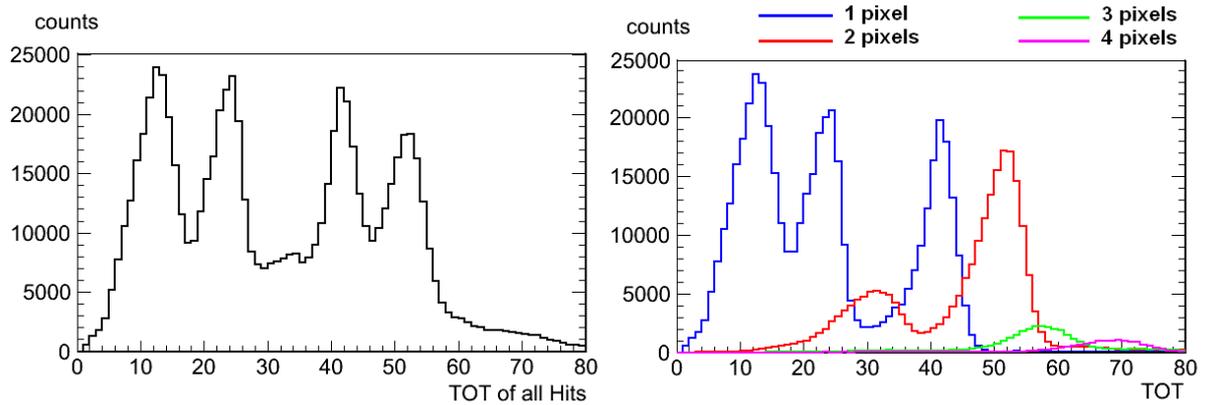
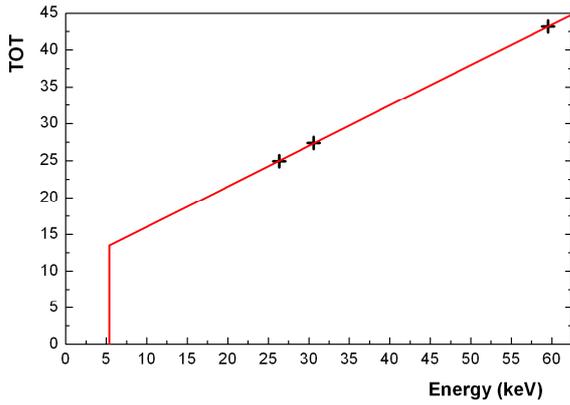


Figure 6.14: Distribution du volume des amas en unité TOT mesuré par un Timepix exposé à une source d'américium (source gamma). Gauche: pour tous les amas. Droite: pour les différentes tailles d'amas.

Puisque chaque pixel possède son propre circuit d'amplification, il y aura des variations dans la réponse de l'électronique pour chaque pixel. Il est donc important d'étalonner les pixels individuellement. On peut ensuite mesurer la variation des différents paramètres parmi tous les pixels étalonnés. Pour cette raison, seuls les amas de 1 pixel seront utilisés pour la calibration.

Afin de produire le plus de traces de 1 pixel, il est préférable d'utiliser des sources radioactives émettant des photons ou des électrons de basse énergie. Le Timepix a donc été exposé à une source de ^{241}Am (photons de 26 et 59,5keV, activité : 94,1 mCi) et à une source de ^{133}Ba (électrons de 30,6keV dans le dispositif utilisé, valeur de l'énergie obtenue en effectuant un balayage en seuil, activité : 53,4 μCi). Pour chaque prise de données, le seuil a été fixé à 5.36keV, le voltage appliqué à 100V et la fréquence de l'horloge du Timepix à 10MHz. Afin d'obtenir une grande statistique, le temps d'acquisition a été déterminé pour que l'on ait au minimum 1000 traces de 1 pixel par image et 1000 répétitions de 1000 images ont été enregistrées.

Le spectre des traces de 1 pixel est généré pour chaque pixel sauf pour les pixels situés sur le pourtour du détecteur (pas de contour de l'amas donc exclu de l'algorithme de reconnaissance de traces). Trois pics sont trouvés : deux dans l'expérience avec la source de ^{241}Am et un avec la source de ^{133}Ba (en excluant le pic autour de TOT=12 dû aux émissions de rayons X des matériaux environnants). Pour chaque pic de chaque pixel, une modélisation gaussienne est effectuée pour en trouver le centre (soit $65536 \times 3 = 196608$ modélisations gaussiennes). Avec les trois points de correspondance TOT-énergie obtenus, une calibration peut être effectuée en utilisant un modèle linéaire à seuil (Figure 6.15). Le seuil est celui fixé pour l'expérience i.e. 5.36keV. Sur la Figure 6.15, on peut voir la calibration obtenue pour un pixel choisi au hasard (pixel numéro 32891). Une calibration plus précise autour du seuil est possible¹⁵ mais nécessite un équipement spécifique.



$$\text{if } E \leq \text{Threshold} , \text{TOT} = 0$$

$$\text{if } E \geq \text{Threshold} , \text{TOT} = a \times E + b$$

**Figure 6.15: Calibration du pixel 32891 pour un seuil fixé à 5.36keV.
 $a = 0.549 \pm 0.039 \text{ keV}^{-1}$ et $b = 10.59 \pm 1.63$.**

Les paramètres a et b de chaque pixel sont enregistrés dans un fichier de calibration qui est donc spécifique au réglage du Timepix (5.36keV, 100V, 10MHz). Pour d'autres réglages du détecteur, une autre calibration doit être effectuée. La distribution de ces paramètres est donnée en Figure 6.16. Les valeurs moyennes sont déterminées et attribuées aux pixels non étalonnés individuellement i.e. ceux du pourtour du détecteur.

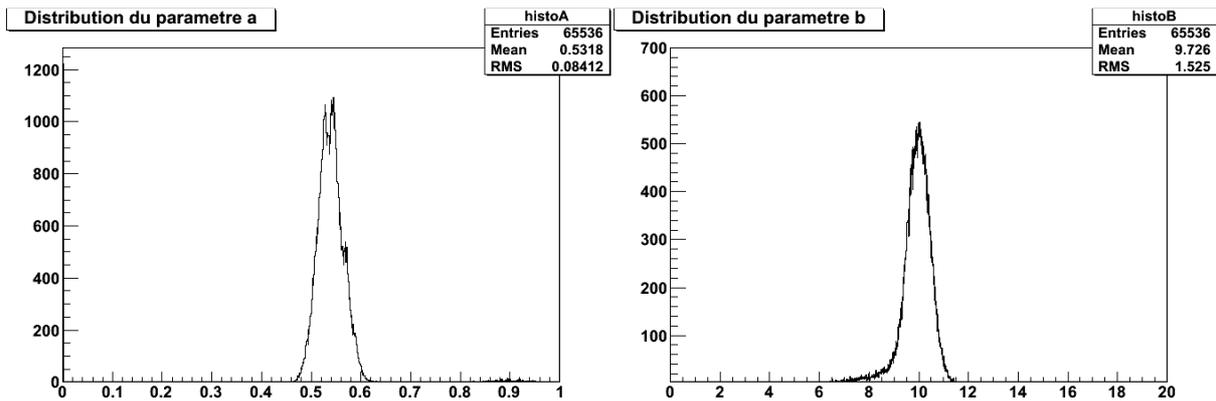


Figure 6.16: Distribution des paramètres du modèle de calibration pour tous les pixels.

Cette calibration a été appliquée aux données prises lors de l'exposition du Timepix à la source de ^{241}Am . Sur la Figure 6.17, le nouveau spectre du volume des blobs en keV obtenue après calibration a été tracé pour l'ensemble des amas (gauche) et pour les différentes tailles d'amas (droite). On peut voir que les pics pour les différentes tailles sont bien alignés. Les deux énergies associées sont trouvées aux énergies $24,7 \pm 2,2 \text{ keV}$ et $58,0 \pm 2,7 \text{ keV}$.

Cette calibration a été établie avec des particules de relativement basse énergie (<60keV). Il a été montré¹⁶ que les pixels ont une réponse linéaire jusqu'à une charge déposée équivalente à 0,9MeV. Nous utiliserons donc cette calibration dans cette limite-là.

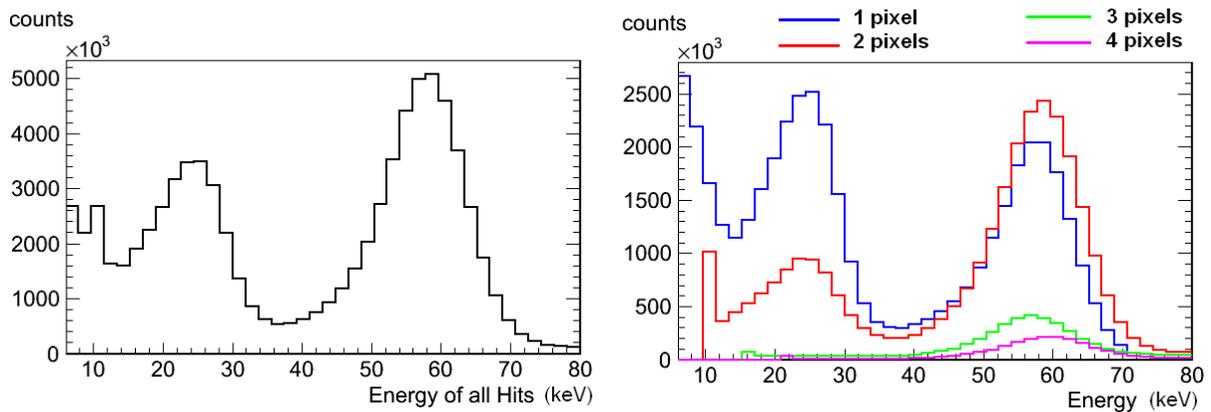


Figure 6.17: Distribution du volume des amas en keV mesuré par un Timepix exposé à une source d'américium (source gamma). Gauche: pour tous les amas. Droite: pour les différentes tailles d'amas.

6. Etude de l'effet Compton

Un réseau de détecteurs Medipix (ATLAS-MPX) a été installé au LHC afin de mesurer la composition des champs de radiations autour du détecteur ATLAS¹⁷. Du fait de leur efficacité de détection de 100% pour les particules chargées (à bas seuil), les détecteurs Medipix sont beaucoup plus sensibles aux électrons qu'aux photons pour lesquels l'efficacité de détection tombe en dessous de 1% pour une énergie plus grande que 270keV. Pour les photons de 1GeV et au-delà, l'efficacité de détection est quasi-constante à 0.25%. Les détecteurs ATLAS-MPX sont entourés d'air et de différents matériaux au sein desquels les photons peuvent produire des électrons qui pourront atteindre le détecteur et être détectés. Cela va influencer sur le nombre de traces détectées. L'expérience suivante a pour but d'évaluer cette contribution.

Energy of gamma (keV)	Emission fraction	Theoretical probability of gamma detection η_i (%)
32	5.8×10^{-2}	3.69
36	1.3×10^{-2}	3.42
662	85.2×10^{-2}	0.53

Tableau 6.3 : Spectre¹⁸ gamma simplifiée de la source de ¹³⁷Cs, seuls les émissions au dessus du seuil (7.8keV) ont été considérées. La probabilité de la détection des photons a été calculée à l'aide de l'équation 4.

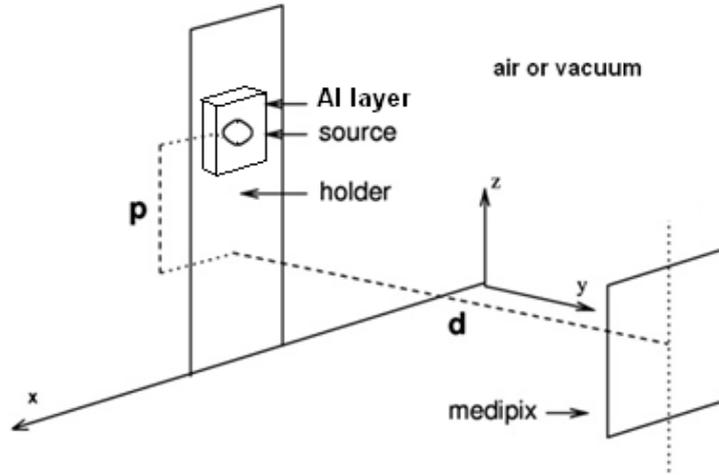


Figure 6.18: dispositif expérimental, $d=67,7\text{mm}$ et $p=25,4\text{mm}$.

Pour notre expérience, une source de ^{137}Cs a été utilisée. Son spectre simplifié est donnée dans le Tableau 6.3. Le dispositif expérimental est schématisé en Figure 6.18. Il est placé dans une chambre qui peut être soit remplie d'air soit sous vide (2×10^{-6} Torr). La source radioactive fait face au détecteur Timepix à une certaine distance. Elle est recouverte d'une plaque d'aluminium assez épaisse (3.07mm) pour arrêter les électrons en provenance de la source. En effet, les électrons les plus énergétiques émis par le ^{137}Cs (1,175MeV) ont une portée maximale dans l'aluminium de 2,5mm. Il est à noter que l'introduction de cette plaque d'aluminium produit une autre source d'électrons Compton et photoélectriques. Finalement, des électrons peuvent être créés dans l'air, dans la plaque d'aluminium ou dans les autres matériaux environnant le détecteur (supports, chambre). La probabilité de détection des photons en provenance de la source de ^{137}Cs a été calculée à l'aide de l'équation (4).

$$\eta_i = \prod_{j=Al,air} e^{-(\mu/\rho)_{j,i} \cdot \rho_j \cdot x_j} \times (1 - e^{-(\mu/\rho)_{Si,i} \cdot \rho_{Si} \cdot x_{Si}}) \quad (4)$$

Où η_i est l'efficacité de détection des photons i , $\mu/\rho_{j,i}$ le coefficient d'interaction massique des photons i dans le matériau j , ρ_j et x_j respectivement la masse volumique et l'épaisseur effective du matériau j .

Le taux de photons détectés attendu donné par l'équation (5) est de $1,64 \pm 0,10$ par seconde dans l'air et dans le vide (l'atténuation dans l'air est négligeable).

$$flux = A_s \times F_0 \times \sum_{i=\gamma,X} I_i \times \eta_i \quad (5)$$

Où A_s est l'activité de la source de ^{137}Cs , I_i est l'intensité des photons i dont l'énergie est plus grande que le seuil et F_0 est la fraction d'angle solide du détecteur.

Les expériences ont été menées avec un seuil de 7,8keV, un voltage appliqué de 100V et un temps d'acquisition de 6s. Le taux mesuré de particules est de $3,75 \pm 0,06 \text{ s}^{-1}$ dans l'air et de $3,89 \pm 0,07 \text{ s}^{-1}$ dans le vide. Le rapport air/vide est de $0,964 \pm 0,033$. Ces taux sont beaucoup plus grands que le taux théorique calculé précédemment car les sources secondaires (Aluminium, support, parois de la chambre) n'ont pas été pris en compte dans le calcul.

Comme le détecteur utilisé ici est un Timepix, le TOT des pixels activés a été enregistrés. Grâce à une calibration effectuée avec le même réglage de paramètres du détecteur, la distribution en énergie des traces est obtenue (Figure 6.19). Dans cette distribution normalisée, on trouve un pic vers 35 keV correspondant à la détection des photons de 32 et 36 keV qui produit des électrons par effet photoélectrique principalement. Le reste du spectre est associé aux photons de 662 keV qui interagissent principalement par

diffusion Compton⁵. Ces électrons Compton ont une énergie moyenne de 253 keV. Les électrons produits dans le silicium peuvent s'échapper de la partie sensible du détecteur et donc ne pas déposer toute leur énergie. Les électrons produits dans l'air ou les matériaux environnant perdent de l'énergie avant d'arriver au détecteur selon là où ils sont créés. Ces éléments expliquent l'absence de pics dans le spectre autour de 253 keV.

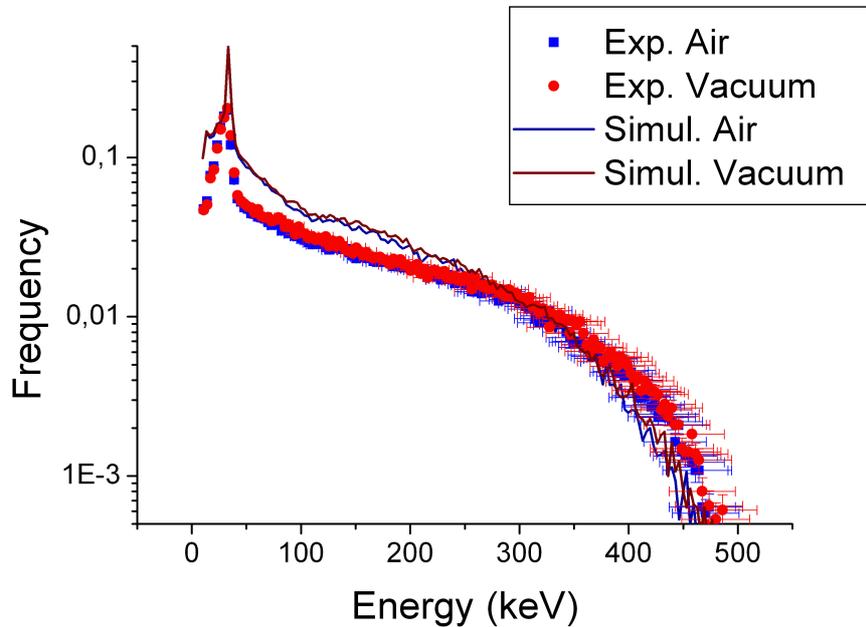


Figure 6.19 : Spectre en énergie expérimental et simulé de tous les hits dans l'air et dans le vide.

Une simulation de l'expérience a été faite dans GEANT4^{19,20} pour comprendre l'origine de la différence entre taux théorique et taux mesuré. Dans la Figure 6.20, on peut voir les différentes parties de l'environnement de Timepix entrées dans GEANT4 : la chambre cylindrique, les supports de la source et du détecteur, le boîtier USB, la plaque d'aluminium, la source et bien sûr le détecteur sur son support PCB. Le comportement du Timepix est reproduit²¹ et 5000 images au même format que le détecteur réel ont été générées pour chaque expérience (sous vide ou dans l'air).

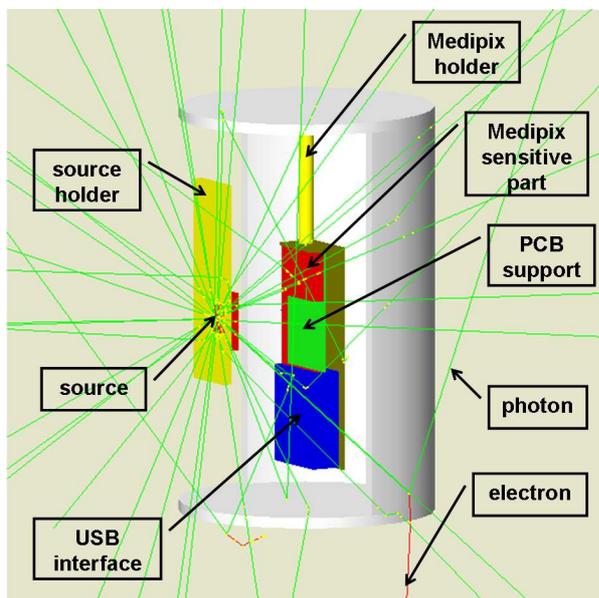


Figure 6.20: Simulation des expériences dans GEANT4.

Les images obtenues dans la simulation GEANT4 sont analysées avec les mêmes algorithmes que les images de l'expérience. Le spectre simulé et le spectre expérimental des traces ont la même structure ce qui permet de valider la simulation (Figure 6.19). Les taux simulés dans l'air et dans le vide sont évalués respectivement à $4,97 \pm 0,07 \text{ s}^{-1}$ et $5,12 \pm 0,08 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont plus importantes que les taux mesurés. Dans la Figure 6.19, on peut voir que dans la simulation, le taux d'évènement de basse énergie est sur estimé et ceux de haute énergie légèrement sous-estimée. Ceci peut être dû à notre description sommaire de la géométrie autour du détecteur (vis, câbles non définis assez proches du détecteur). Une description de la géométrie des environs du détecteur très précise est nécessaire pour faire une bonne simulation du transport et des conversions de particules dans GEANT4 et reproduire les résultats. Ce que l'on a obtenu est néanmoins suffisant pour valider notre digitalisation du Timepix dans GEANT4 et comprendre les taux mesurés. Le rapport entre les simulations dans l'air et le vide est de $0,970 \pm 0,029$ ce qui est en accord avec le rapport expérimental. La simulation dans GEANT4 nous permet de trouver où les électrons Compton et photoélectriques détectés ont été produits. Dans les Figure 6.21 et les Figure 6.22, les spectres des électrons produits dans le silicium (a) ou en provenance de l'air (b), de l'aluminium(c), des parois et des supports(d) sont tracés. La proportion des évènements dus aux photons venant directement de la source dans la simulation est de $61,1 \pm 2,3 \%$ dans l'air et de $58,7 \pm 2,5 \%$ dans le vide. Ces valeurs sont plus grandes que celles obtenues dans les expériences en faisant le rapport taux théorique/taux mesuré : $43,7 \pm 3,3 \%$ dans l'air et $42,2 \pm 3,2 \%$ dans le vide.

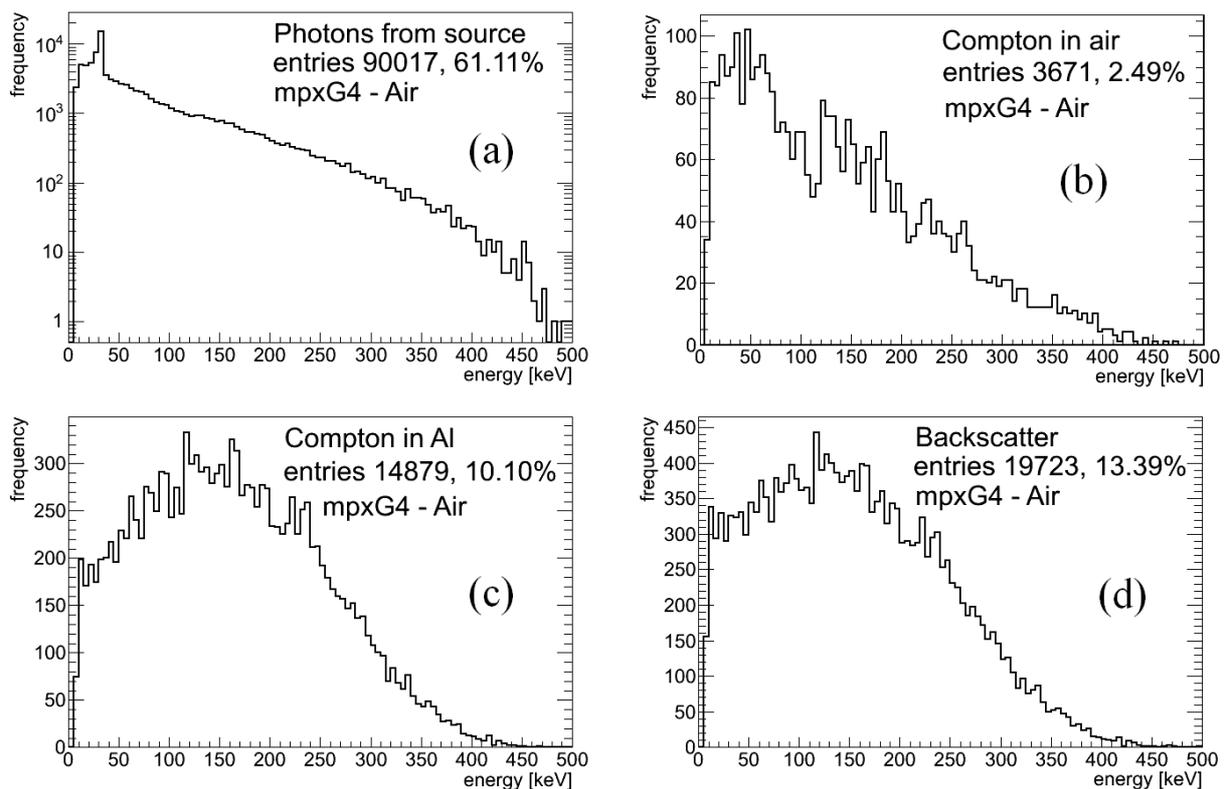


Figure 6.21: Spectre en énergie et pourcentage relatif des particules détectées en fonction de leur origine dans la simulation GEANT4 de l'expérience dans l'air. (a) Photons venant directement de la source. (b) Electrons générés dans l'air. (c) Electrons générés dans la plaque d'aluminium. (d) Electrons générés ailleurs.

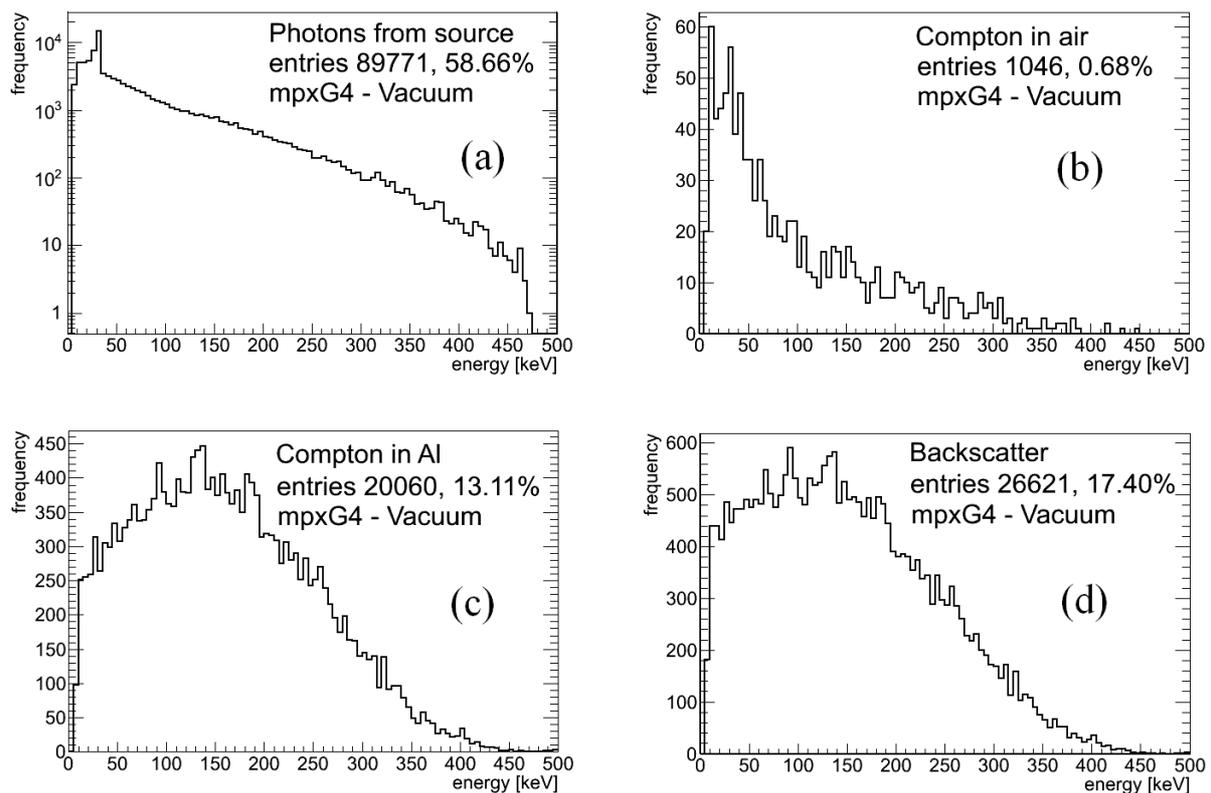


Figure 6.22: Spectre en énergie et pourcentage relatif des particules détectées en fonction de leur origine dans la simulation GEANT4 de l'expérience sous vide. (a) Photons venant directement de la source. (b) Electrons générés dans l'air (pression 2×10^{-6} Torr). (c) Electrons générés dans la plaque d'aluminium. (d) Electrons générés ailleurs.

La simulation donne des résultats prometteurs et montre l'importante contribution de l'environnement du détecteur. Elle doit cependant être améliorée par une meilleure définition des éléments du dispositif expérimental. L'efficacité de détection des photons de 662 keV dans ce dispositif peut être corrigée par un facteur $f_{\text{air}} = 2,29 \pm 0,18$ et $f_{\text{vide}} = 2,37 \pm 0,19$. Dans l'expérience ATLAS-MPX, le Medipix est entouré de divers matériaux. Si on veut utiliser les traces de particules légères (à des fins de dosimétrie par exemple), tous ces matériaux doivent être pris en compte pour remonter au flux réels.

7. Imagerie

Il a été montré précédemment^{7,22} que les particules alpha laissent des traces étalées sur les détecteurs à cause de l'effet de partage de charge et que la distribution de charge déposée dans les pixels de l'amas peut être modélisée par une gaussienne 2D. L'idée ici est d'exploiter cette distribution dans les amas pour trouver l'énergie et le point d'entrée des particules à des fins d'imagerie. En effet, puisque la perte d'énergie d'une particule dépend de la nature et de l'épaisseur de l'échantillon traversé, une image d'un échantillon fin peut être générée en mesurant l'énergie des particules après traversée en de multiples points de l'échantillon. Ainsi une information 3D peut être obtenue (épaisseur selon une position x et y).

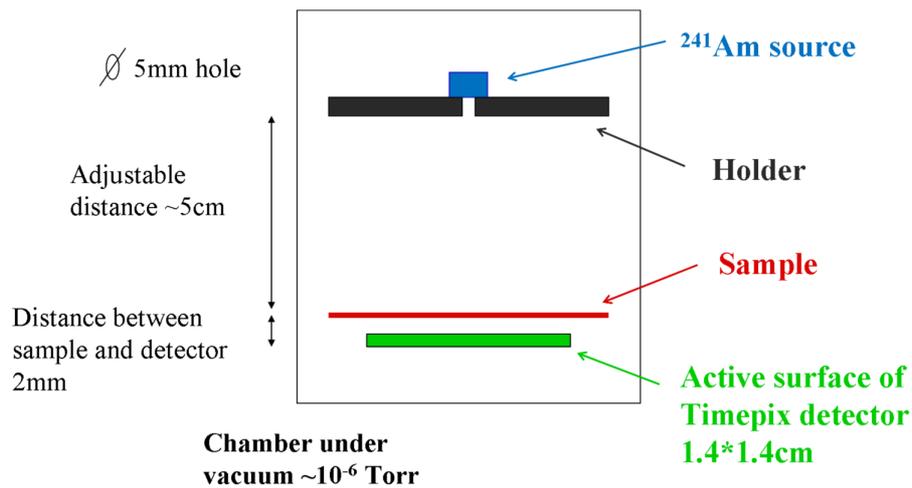


Figure 6.23: dispositif expérimental

L'expérience est réalisée sous un vide de 2×10^{-6} Torr. Le dispositif expérimental schématisé dans la Figure 6.23 comprend une source radioactive de particules alpha, ^{241}Am , située à une distance d'environ 5cm du détecteur Timepix et un échantillon fin placé horizontalement au plus près du détecteur. L'algorithme de reconnaissance de traces de MAFalda (partie 3) particulièrement efficace pour les particules lourdes permet de récupérer les traces des particules alpha. Ensuite pour chaque amas associé à un alpha, l'énergie totale est calculée (grâce à notre calibration) et une modélisation gaussienne en 2D est effectuée (Figure 6.24). Les données i.e. des points de coordonnées (x, y, E), sont enregistrées dans un fichier ROOT. Pour reconstruire une image, la taille des sous-pixels de l'image doit être fixée et pour chaque sous-pixel, la moyenne de l'énergie des amas dont le centre est dans le sous-pixel est effectuée.

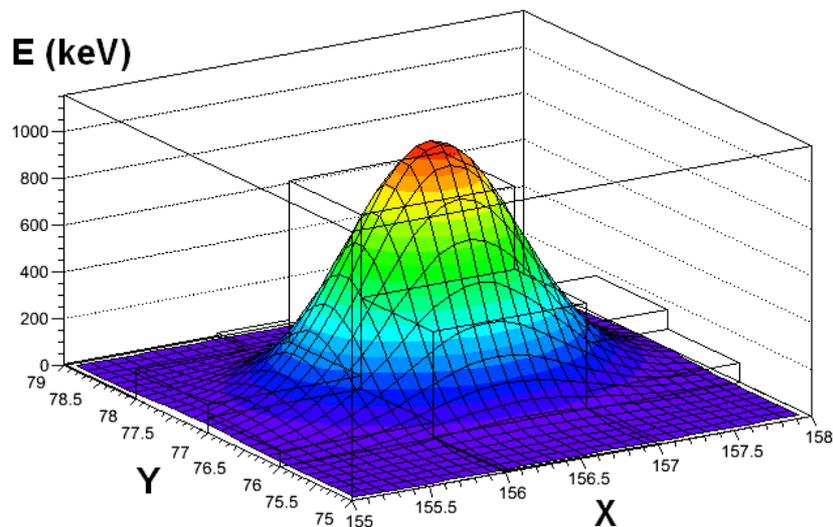


Figure 6.24: Modélisation par une gaussienne 2D sur un amas généré par une particule alpha de 1.9MeV.

Une première mesure a été réalisée sur un échantillon fait de feuilles de Mylar de $24.3 \mu\text{m}$ d'épaisseur superposées et de deux cheveux tendus. L'échantillon est représenté schématiquement sur la Figure 6.25 à gauche, 3 régions sont définies, leur numéro correspond au nombre de feuilles de Mylar superposées dans ces régions. L'image obtenue avec un choix

de 3 sous-pixels par pixel (sous-pixels de $18,3 \times 18,3 \mu\text{m}$) est donnée sur la Figure 6.25 au milieu. Les trois différentes régions sont clairement visible (la ligne verticale à droite est une ligne de pixels morts du détecteur).

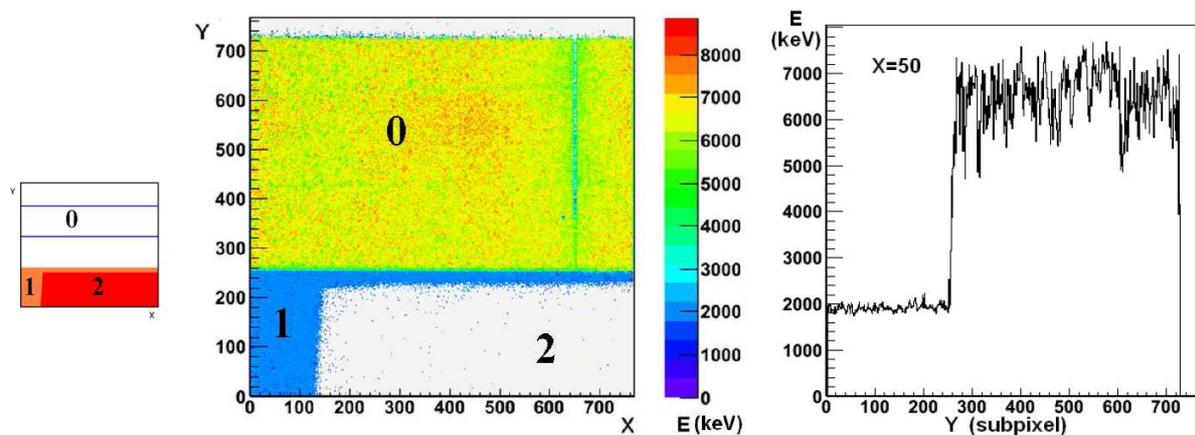


Figure 6.25: Imagerie avec des particules alpha d'une source d'américium 241. Gauche : schéma de l'échantillon. Milieu : image générée en choisissant un nombre de sous-pixels égal à 3 (590k). Droite : profil de l'énergie des particules suivant l'axe Y pour X=50.

La région 0 est moins homogène que la région 1. Ceci est dû à la grande énergie des particules alpha arrivant dans cette région, l'échantillon étant d'épaisseur nulle, leur énergie moyenne est de 5.48MeV . L'énergie déposée dans le pixel central est plus grande que la limite du comportement linéaire des pixels. La correspondance TOT-énergie utilisée est donc inadaptée ici. L'énergie des particules dans la région 1 est évaluée à $1905 \pm 45 \text{ keV}$. L'épaisseur de Mylar traversé estimée²³ à partir de cette valeur est de $24,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$, ce qui est en accord avec l'épaisseur mesurée à l'aide d'un pied à coulisse précis au micromètre ($24,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$). Le profil de l'énergie moyenne permet de trouver la limite entre deux régions. Par exemple en prenant le profil sur la verticale $X = 50$ (Figure 6.25, droite), la frontière entre la région 0 et 1 est établie à $Y = 257 \pm 2$ (Y en sous-pixels). La précision ici est donc de $36,6 \mu\text{m}$, elle dépend de la statistique (environ 10 particules par sous-pixel dans notre expérience). Les particules alpha n'ont pas une énergie assez grande pour traverser la région 2.

Cette méthode d'imagerie a été testée sur un autre échantillon constitué d'un cadavre de guêpe et d'une aile de mouche sur une feuille de Mylar (NB : aucun insecte n'a été tué pour cette expérience, ils ont été « prélevés » dans une toile d'araignée). La photographie de l'échantillon est visible en Figure 6.26 à gauche. L'image obtenue avec un choix de 3 sous-pixels (image de 768×768 pixels) est présentée en Figure 6.26 à droite. Le contour des éléments est bien défini. Le profil de l'énergie pour $X = 200$ (là où l'aile de mouche est la plus large) est tracé sur la Figure 6.27. L'énergie des particules traversant l'aile de mouche à son plus épais est évaluée à $1575 \pm 43 \text{ keV}$. On peut donc déterminer la perte²² dans l'aile de mouche en comparant avec l'énergie des particules ne traversant que la feuille de Mylar ($1905 \pm 45 \text{ keV}$) : $185 \pm 25 \text{ keV}$. Les ailes des insectes sont principalement composées de chitine, l'épaisseur de l'aile peut être estimée²² en faisant l'hypothèse qu'elle n'est que de la chitine : $10,0 \pm 1,4 \mu\text{m}$.

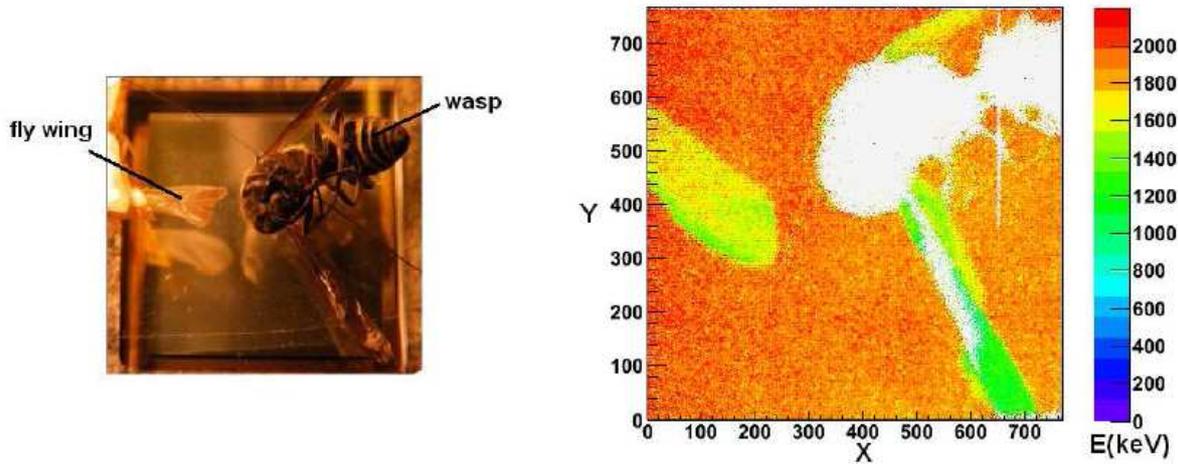


Figure 6.26: Imagerie avec des particules alpha d'une source d'américium 241. A gauche : photographie de l'échantillon. A droite : image générée en choisissant un nombre de sous-pixels égal à 3 (590k).

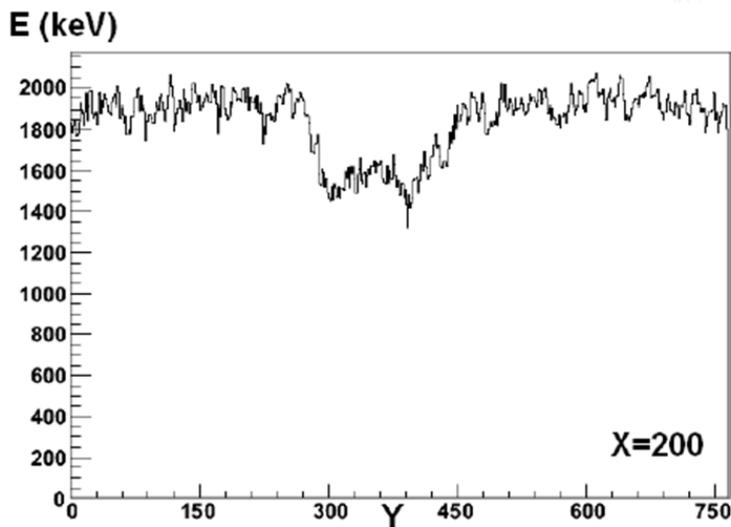


Figure 6.27: profil de l'énergie des particules suivant l'axe Y pour X=200.

L'imagerie avec des particules alpha permet d'explorer des objets très fins ($<50 \mu\text{m}$ pour des échantillons biologiques). L'utilisation du Timepix et l'exploitation de l'effet de partage de charge permet de gagner en résolution s'il l'on a une statistique suffisante (au moins une particule par sous-pixel). La résolution atteinte ici est de $1,4 \mu\text{m}$ en z et $36 \mu\text{m}$ en x et y.

Une calibration à haute énergie est souhaitable et peut être effectuée en exploitant les amas laissés par les particules alpha. En effet en envoyant des particules alpha d'énergie connue et en sélectionnant les amas où seul le pixel central est en dehors de la limite linéaire, on pourra associer le TOT du pixel central avec l'énergie connue des particules diminuée de la somme des énergies déposée dans les autres pixels de l'amas.

Conclusion

Les détecteurs à multipixels Medipix et Timepix constituent une méthode pour l'imagerie par faisceau de particules permettant d'accéder à une excellente précision spatiale.

Les expériences ont été menées avec des sources radioactives de différente nature et l'analyse des images et des corrélations dans l'image a été réalisées dans l'environnement ROOT afin de trouver et d'identifier les traces de particules ionisantes.

Les différentes mesures ont permis :

- La quantification des erreurs dans les identifications dans le cas d'un champ mixte électron gamma.
- La validation de la calibration du Timepix à l'aide d'une source radioactive par alignement des pics dans la distribution de Time-Over-Threshold pour des amas de différentes tailles.
- L'étude de l'effet Compton qui, combinée à la simulation GEANT4 a permis d'extraire des facteurs correctifs
- L'imagerie par des particules alpha d'un échantillon biologique avec une précision spatiale $36\mu\text{m}$ et d'épaisseur $1,4\mu\text{m}$.

Ce type de détecteur peut être utilisé dans des expériences de spectrométrie de masse à la place d'une anode pour détecter les électrons émis par la galette microcanaux.

Bibliographie du chapitre 6

-
- ¹ S. L. Luxembourg, T.H. Mize, L.A. McDonnell, R.M.A. Heeren, *High-spatial resolution mass spectrometric imaging of peptide and protein distributions on a surface*, *Anal. Chem.* 76 5339-5344 (2004)
- ² M. Froesch, S.L. Luxembourg, D. Verheijde, R.M.A. Heeren, *Mass spectrometry using a delay-line detector*, *Eur. J. Mass Spectrom.* 16 35-45 (2010)
- ³ J.H. Jungmann, L. MacAleese, R. Buijs, F. Giskes, A.de Snaijer, J. Visser, J. Visschers, M.J.J. Vrakking, R.M.A. Heeren, *Fast, high resolution mass spectrometry imaging using a Medipix pixilated detector*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 21 12 2023-2030 (2010)
- ⁴ J.H. Jungmann, L. LacAleese, J. Visser, M.J.J. Vrakking, R.M.A. Heeren, *High dynamic range bio-molecular ion microscopy with the Timepix detector*, *Anal. Chem.* 83 7888-7894 (2011)
- ⁵ Medipix Collaboration. <http://medipix.web.cern.ch/medipix/>
- ⁶ C. Leroy and P.-G. Rancoita, *Principles of Radiation Interaction in Matter and Detection*. World Scientific, 2nd edition (2009)
- ⁷ J. Bouchami, A. Gutiérrez, A. Houdayer, J. Jakubek, C. Lebel, C. Leroy, J. Macana, J.-P. Martin, M. Platkevič, S. Pospíšil, C. Teyssier, *Study of the charge sharing in silicon pixel detector by means of heavy ionizing particles interacting with a Medipix2 device*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 633 S1 S117-S120 (2011)
- ⁸ D. Turecek, T. Holy, J. Jakubek, S. Pospisil, and Z. Vykydal. *Pixelman: a multi-platform data acquisition and processing software package for Medipix2, Timepix and Medipix3 detectors*. *Journal of Instrumentation*, 6 (2011)
- ⁹ X. Llopart, R. Ballabriga, M. Campbell, L. Tlustos, and W. Wong. *Timepix, a 65k programmable pixel readout chip for arrival time, energy and/or photon counting measurements*. *Nucl. Instr. Methods A*, 581 485-494 (2007)
- ¹⁰ J. Idarraga. *A root-based implementation of an analysis framework of the Medipix detector family*. Rapport interne Université de Montréal (2010).
- ¹¹ R. Brun and P. Rademakers. <http://root.cern.ch>.
- ¹² J. Bouchami, A. Gutiérrez, T. Holy, A. Houdayer, J. Jakubek, C. Lebel, C. Leroy, J. Macana, J.-P. Martin, S. Pospíšil, S. Prak, P. Sabella, C. Teyssier, *Measurement of pattern recognition efficiency of tracks generated by ionizing radiation in a Medipix2 device*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 633 S1 S187-S189 (2011)
- ¹³ C. Teyssier, J. Bouchami, F. Dallaire, J. Idarraga, C. Leroy, S. Pospíšil, J. Solc, O. Scallon, Z. Vykydal, *Performance of the Medipix and Timepix devices for the recognition of electron-gamma radiation fields*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 650 1 p92-97 (2011)
- ¹⁴ C. Teyssier, P. Allard Guérin, G. Bergeron, F. Dallaire, C. Leroy, S. Pospíšil, Y.B. Trudeau, *Exploitation of the charge sharing effect in Timepix device to achieve sub-pixel resolution in imaging applications with alpha particles*, in: *Proceedings of the 13th International Conference on Advanced Technology and Particle Physics*, Villa Olmo, Como, Italy, October 3–7 2011, World Scientific, Singapore (2012)
- ¹⁵ Jan Jakubek. *Precise energy calibration of pixel detector in time-over-threshold mode*. *Nucl. Instr. Methods A*, 633 S1 S262-S266 (2011).
- ¹⁶ Xavier Llopart Cudié. *Design and characterization of 64K pixels chips working in single photon processing mode*. PhD thesis, Mittuniversitetet (2007)

¹⁷ M. Campbell, et al., *The measurement of spectral characteristics and composition of radiation in ATLAS with MediPix2-USB devices*, in: M. Barone et al. (Eds.), Proceedings of the 10th International Conference on Advanced Technology and Particle Physics, Villa Olmo, Como, Italy, October 8–12 2007, World Scientific, Singapore (2008)

¹⁸ NuDat2: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>

¹⁹ S. Agostinelli, et al., Nucl. Instr. and Meth. A, *GEANT4, a simulation toolkit*, 506 250 (2003)

²⁰ J. Allison, et al, *GEANT4 developments and applications*, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-53 270 (2006)

²¹ F. Dallaire, *Implémentation de la répartition de charge et du mode TOT pour la simulation d'un détecteur Timepix à pixels*, Thèse de Maîtrise, Université de Montréal (2012)

²² J. Jakubek et al., *Pixel detectors for imaging with heavy charged particles*, Nucl. Instr. and Meth. A591 155 (2008)

²³ James Ziegler. *The stopping and range of ions in matter*. <http://www.srim.org/>

Conclusion Générale

Le dispositif DIAM a été conçu afin de permettre l'obtention de faisceaux intenses sélectionnés en masse et en énergie pour une grande variété d'agrégats. Cette sélection intervient avant l'interaction que l'on veut étudier. Les faisceaux produits sont principalement des faisceaux d'agrégats de molécules d'eau protonés mais également des faisceaux d'agrégats mixtes comme par exemple des agrégats constitués d'une molécule de pyridine et de molécules d'eau.

Ces faisceaux pouvant être croisés avec un faisceau de protons sont associés à un analyseur de fragments basé sur la technique COINTOF. Cette technique s'appuie sur la détection des fragments neutres et chargés résultant d'une dissociation. Elle permet d'enregistrer l'information agrégat par agrégat pour un grand nombre de dissociations.

Le traitement de ces données nécessite la création de programmes adaptés pour extraire les différentes caractéristiques de chaque événement observés. La stratégie de traitement du signal enregistré par un ADC rapide (12bit, 8GHz) s'appuie sur la détermination précise de la forme de l'impulsion associée à la détection d'une particule et sur l'utilisation cette information pour identifier les impulsions observées. La présence d'impulsion est repérée après déconvolution et filtrage dans l'espace de Fourier. L'ajustement d'une fonction modèle sur les impulsions détectée permet de distinguer l'arrivée de deux particules séparées d'au moins 8 points d'échantillonnage (1ns) et d'améliorer la précision temporelle sur l'instant d'arrivée de chaque particule détectée (un dixième de points, dizaine de ps typiquement). La méthode permet également la détermination de l'amplitude des impulsions. Ces résultats ont été validés à partir d'un lot d'évènements fictifs construits à partir des signaux observés (impulsions et bruit).

Ce traitement est mis en œuvre et appliqué sur les mesures effectuée sur la dissociation de petits agrégats d'eau protonés par collision avec un atome d'argon. La méthode COINTOF permet d'extraire pour chaque événement, la multiplicité, les temps d'arrivée de chaque fragment et les différences de temps. Ces caractéristiques permettent la sélection d'un processus de dissociation spécifique. Nous avons recherché à sélectionner la dissociation de petits agrégats protonés en un fragment chargé et deux molécules neutres.

L'analyse des corrélations temporelles sur une sélection d'évènements de multiplicité 3 a montré que la majorité des événements enregistrés correspondent au canal recherché et que les événements de bruit en faible proportion sont tous identifiables et pour la plupart séparables des événements recherchés.

Par ailleurs, le diagramme de corrélation du temps d'arrivée du fragment chargé et de la moyenne des temps d'arrivée des deux fragments neutres présente une droite de pente un. Ainsi, c'est la valeur moyenne des temps d'arrivée des fragments neutres dans un événement donné qui est utilisée comme référence pour mesurer le temps de vol du chargé dans ce même événement. On observe alors que le temps de vol du chargé ainsi mesuré est indépendant de la différence des temps d'arrivée des fragments neutres. Ce résultat comparé aux simulations effectuées avec le logiciel SIMION[®] montrent que les dissociations se font sur une échelle de temps inférieurs à la ns.

Ces résultats sont validés sur des jeux de données indépendants : dissociation du trimère protoné à différentes vitesses avec ou sans tension d'extraction, dissociation du trimère d'eau lourde deutéré, dissociation du dimère, du tétramère et du pentamère protoné. L'ensemble de ces mesures correspondent à des différences de temps variées et conduisent toutes aux mêmes conclusions tant pour la sélection des événements et l'analyse du bruit que sur le choix du paramètre de sélection du chargé.

La méthode COINTOF permet d'extraire la distribution de la différence de temps de vol des fragments neutres issus de la dissociation d'agrégats d'eau protonés. Cette différence de temps mesurée est reliée à la différence des vitesses des molécules neutres dans le référentiel du centre de masse après dissociation de l'agrégat.

Deux modèles simples permettent de relier quantitativement cette différence de vitesse à la différence de temps mesurés dans le cadre de l'expérience. Le premier modèle donne la forme de la distribution des différences de temps dans le cas où les directions des vitesses des deux molécules neutres ne seraient pas corrélées. Cette hypothèse s'inspire des dissociations séquentielles observées pour les agrégats. Le deuxième modèle fait l'hypothèse d'une corrélation entre les vitesses des fragments neutres (angle et module) et s'appuie sur les structures de transition mise en évidence par les calculs ab initio.

Les distributions expérimentales mesurées pour le trimère sont étudiées en fonction de différents critères de sélection des événements : sélection du temps de vol du chargé plus ou moins étroite, rapport d'amplitude des signaux, amplitudes des signaux. L'ensemble de ces études confirment la cohérence des mesures. Le nombre d'évènements décroît quand l'écart entre les temps d'arrivées des fragments neutres augmente. La distribution des différences de temps présente des épaulements compatibles avec une dissociation avec corrélation des directions des vitesses des fragments neutres après dissociation.

Les distributions sont nettement distinctes du bruit et pour le trimère à 8keV, on observe des événements à des différences de temps jusqu'à environ 50ns ce qui est cohérent avec une énergie libérée de 4,6 eV et un angle de 120°. L'ordre de grandeur de cette énergie est important mais reste inférieure à l'énergie nécessaire pour dissocier un constituant moléculaire de l'agrégat. Les distributions de temps mesurés à différentes vitesses sont en accord quantitatif avec la dépendance attendue en $1/V_0^2$. Les distributions pour le trimère protoné et trimère d'eau lourde deutéré à même vitesse sont très semblables. La tension d'extraction ne produit pas d'effet significatif.

La distribution mesurée pour le dimère est différente de celle mesurée pour le trimère alors que les énergies mises en jeu sont du même ordre. Cela pourrait être associé au fait que le dimère présente beaucoup moins d'état de transition que le trimère. Pour les plus gros agrégats ($H^+(H_2O)_n$ n=4-5), les distributions mesurées sont beaucoup plus proches de celle observée pour le trimère. Cependant elles ne se superposent pas.

Ces premières observations doivent être confirmées par l'accumulation de nouveaux lots de données comportant une plus grande statistique ce qui permettra d'aller plus loin dans l'interprétation et l'élaboration de modèles plus robustes.

Un nouvel analyseur a été développé pour les évolutions des expériences du groupe IPM. Cet analyseur va permettre d'exploiter au mieux la méthode COINTOF avec un temps de vol linéaire équipé d'un détecteur à localisation. Le vol libre des fragments neutres a été augmenté d'un facteur 2 par rapport au dispositif initial afin d'améliorer la résolution pour les dissociations d'agrégats moléculaires. La dimension du détecteur a été adaptée de manière à conserver l'acceptance pour les fragments neutres issus de fragmentation de molécules. L'utilisation du détecteur à localisation va apporter une information complémentaire sur la dissociation puisque les petites valeurs de différences de temps entre fragments neutres observées correspondent à des impacts éloignés sur le détecteur. Cet analyseur à temps de vol linéaire est couplé à un analyseur à temps de vol orthogonal. Celui-ci permettra d'améliorer la résolution sur les ions dans certaines situations particulières. Les simulations réalisées avec le logiciel SIMION® ont permis d'optimiser la géométrie qui permet d'obtenir l'ensemble des caractéristiques nécessaires. Le détecteur à localisation, le système d'acquisition, les programmes d'analyses sont fonctionnels sur la voie de faisceau. Les tests de précisions des

mesures temporelles ont été réalisées avec un générateur de pulses. Ils ont permis la validation de toute la chaîne d'acquisition et d'analyse et confirmé l'efficacité de la méthode de détermination des temps à partir des enregistrements de l'ADC.

Les détecteurs à multipixels Medipix et Timepix constituent une méthode pour l'imagerie par faisceau de particules permettant d'accéder à une excellente résolution spatiale. Ces détecteurs ont été étudiés au laboratoire R.-J.A. Lévesque de l'Université de Montréal. Ce type de détecteur peut être utilisé dans des expériences de spectrométrie de masse à la place de l'anode pour détecter les électrons émis par la galette microcanaux.

Les expériences ont été menées avec des sources radioactives de différente nature et l'analyse des images et des corrélations dans l'image a été réalisées dans l'environnement ROOT afin de trouver et d'identifier les particules ionisantes.

Les différentes mesures ont permis de quantifier les erreurs d'identification en champ mixte électrons et gammas, la validation de la calibration et la mesure de la précision spatiale $36\mu\text{m}$ et d'épaisseur $1,4\mu\text{m}$ sur un échantillon biologique.

Ce travail de thèse comporte une part de développement expérimental d'un nouvel analyseur pour les futures prises de données et une part de développement de l'analyse des premières mesures effectuées avec le premier prototype d'analyseur de type COINTOF. Les résultats montrent que la méthode COINTOF permet la sélection d'un processus de dissociation spécifique et la mesure des différences de temps de vol des fragments neutres produits par la dissociation. Les modèles d'interprétation des distributions mesurées seront renforcés par les prochaines campagnes d'expériences qui permettront d'augmenter la statistique et de bénéficier des informations supplémentaires accessibles avec le nouvel analyseur.

Table des illustrations

Figure 1.1 : Principe de la méthode COINTOF.....	8
Figure 1.2 : Voie « agrégat » du dispositif DIAM.....	9
Figure 1.3: Schéma de la source utilisée pour former les agrégats.....	10
Figure 1.4 : Enveloppe d'un faisceau de 8 keV visualisée sur les deux chambres à fils à la sortie du déviateur électrostatique (en bleu) et en amont de l'aimant (en rouge).	12
Figure 1.5: Spectre de masse d'agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ $n=3-39$. En insert, $n=18$ à 40.....	12
Figure 1.6: Chronogramme de l'intensité du faisceau lors d'une expérience d'une douzaine d'heures.....	13
Figure 1.7: Géométrie du temps de vol utilisée dans le logiciel SIMION®.....	14
Tableau 1.1 : Différence de temps entre fragments neutre et chargé suivant la masse et l'énergie de l'ion parent et la masse du chargé.	15
Figure 1.8: Chaîne d'acquisition Acqiris®.....	16
Figure 1.9: comparaison des 2 sorties du préampli sur l'oscilloscope LeCroy2623 (mesure sur le bruit) en orange la sortie positive, en vert la sortie négative.....	17
Figure 1.10: Diagramme temporel en mode normal.....	17
Figure 1.11: Exemple d'enregistrement avec Acqiris® en mode normal: ADC-Rapide, échantillonneur de 8 Giga échantillons par seconde.	18
Figure 1.12 : Diagramme temporel décrivant la succession de l'ensemble des signaux intervenant dans le mode d'acquisition "avec fenêtre" à partir d'un exemple typique de signal à trois pics.	19
Figure 1.13: Exemple d'enregistrement avec Acqiris® dans le mode Porte : le 2 ^{ème} pic, arrivé dans la porte prédéfinie, déclenche l'enregistrement de l'évènement.	19
Figure 1.14: Face avant du logiciel d'acquisition.....	20
Figure 1.15: Illustration de l'organisation des dossiers et des fichiers bruts lors d'une mesure.	21
Figure 1.16: Fichier lisez-moi.txt enregistré dans chaque bloc. Le fichier config.txt est une liste de nombres qui reprend les valeurs de ces différents paramètres facilement lisible.	21
Figure 1.17: Visualisation de caractéristiques extraites du signal sur un fichier Acqiris®. Ceci est non exhaustif, d'autres caractéristiques peuvent être extraites suivant l'analyse voulue.....	22
Figure 1.18: Structure du tableau d'analyse rempli à partir des caractéristiques extraites des fichiers bruts et filtrés.	22
Figure 1.19: Fenêtre d'accueil de ROOT®.....	23
Figure 1.20: Fichier ROOT® contenant un arbre avec ses branches et ses feuilles. Chaque branche correspond à un pic et possède son groupe de feuilles associées.....	23
Figure 2.1 : Superposition de signaux obtenus avec un faisceau direct de faible intensité.	28
Figure 2.2: Corrélation entre le temps de montée et l'amplitude brute du signal.	29
Figure 2.3: Distribution du temps de montée sur des évènements simples. En rouge, modélisation gaussienne.....	29
Figure 2.4: Normalisation et moyenne des signaux simples.	30
Figure 2.5 : Déviation standard des signaux.....	30
Figure 2.6: Signal moyen et déviation standard obtenu à partir de 500 fichiers simples en normalisant par l'amplitude maximale.	31
Figure 2.7: Spectre moyen obtenu.	31
Figure 2.8: Déviation standard des spectres.	32

Figure 2.9: Signal moyen obtenu et déviation standard des signaux par la méthode utilisant la transformée en ondelettes.	32
Figure 2.10: résultat de la déconvolution du signal moyen par lui-même après filtrage dans une fenêtre de ± 50 points autour du maximum et fit par la fonction choisie.	34
Figure 2.11: Traitement du signal par analyse de Fourier.	35
Figure 2.12: Portion de signal (points noirs) aux alentours du maximum et fonction de fit (courbe rouge).	36
Figure 2.13: Exemple d'un pulse double (rouge) et d'un pulse simple (noir) d'amplitude maximale et de temps au maximum identiques.	36
Figure 2.14: Traitement d'un maximum "isolé"	38
Figure 2.15: Traitement de deux maxima consécutifs proches.	38
Figure 2.16: Signal réel (gauche) et signal aléatoire de même amplitude (droite).	39
Figure 2.17: Gauche: histogramme de la différence entre temps attendu et temps trouvé par fit en nombre de points. Droite: histogramme du rapport entre l'amplitude attendue et l'amplitude trouvée.	39
Figure 2.18: Corrélation entre l'amplitude des pics en V et les écarts aux valeurs attendues en temps en nombre de points (gauche) et en amplitude (droite).	40
Figure 2.19: Corrélation entre le critère de fit et l'amplitude du fit en V.	40
Figure 2.20: Nombre de fichiers où 1 (rouge) et 2 pics (bleu) sont détecté(s) en fonction de l'écart entre les pics en nombre de points (500 fichiers pour chaque écart). Gauche: sans condition. Droite: avec condition sur l'amplitude des pics.	41
Figure 2.21: Corrélation entre l'écart entre les pics en nombre de points et le ratio d'amplitudes échelle log pour les fichiers où un seul pic est détecté alors que les deux pics ont une amplitude plus grande que 7mV.	42
Figure 2.22: Critère de fit obtenu pour des fits simples dans les fichiers contenant deux pics en fonction de l'écart entre ces pics. Haut: fenêtre de fit décentrée. Bas: fenêtre de fit centrée.	43
Figure 2.23: Histogrammes des écarts aux valeurs attendues en temps pour le pic 1 (gauche) et le pic 2 (droite) lorsque 2 pics sont détectés pour des écarts entre pics allant de 1 à 500 points.	43
Figure 2.24: Histogrammes des écarts aux valeurs attendues en amplitude pour le pic 1 (gauche) et le pic 2 (droite) lorsque 2 pics sont détectés pour des écarts entre pics allant de 1 à 500 points.	44
Figure 2.25: Corrélation entre l'écart au temps attendu (en nombre de points) pour le pic 1 et l'écart entre les pics (en nombre de points) pour 3 plages différentes.	45
Figure 2.26: Corrélation entre l'écart au temps attendu (en nombre de points) pour le pic 2 et l'écart entre les pics (en nombre de points) pour 3 plages différentes.	46
Figure 2.27: Corrélation entre l'écart à l'amplitude attendue (en V) pour le pic 1 (gauche) et 2 (droite) et l'écart entre les pics (en nombre de points).	47
Figure 2.28: Corrélation entre l'écart à l'amplitude attendue (en V) du pic 1 et l'écart à l'amplitude attendue (en V) du pic 2 pour des écarts entre pics inférieurs à 10 points.	47
Figure 2.29: Comparaison de deux sommes de deux pics espacés de 5 points dont la somme des amplitudes est identique.	48
Figure 2.30: Histogramme de l'écart à la différence de temps attendue entre les pics en nombre de points pour des écarts entre pics de 1 à 500 points.	48
Figure 2.31: Ecart trouvé entre les pics en nombre de points en fonction du rapport des amplitudes trouvées en échelle logarithmique dans la zone 1.	49
Figure 2.32: Ecart trouvé entre les pics en nombre de points en fonction du rapport des amplitudes trouvées en échelle logarithmique dans la zone 2.	50

Figure 2.33: Ecart trouvé entre les pics en nombre de points en fonction du rapport des amplitudes trouvées en échelle logarithmique dans la zone 3.	50
Figure 2.34: Corrélation entre l'écart à la différence de temps attendue entre les pics en nombre de points et le rapport des amplitudes trouvées en échelle logarithmique. A gauche : les 3 zones. A droite : zone 2 et 3.....	51
Figure 2.35: Spectre des écarts en temps trouvés entre les pics dans la zone 1 (gauche) et la zone 2 (droite).....	51
Figure 3.1: Histogramme du nombre de pics détectés et zoom.	56
Figure 3.2: Distribution du temps du pic 1 en sélectionnant les pics simples.	56
Figure 3.3 : Position du pic déclencheur pour différentes amplitudes pour un passage du seuil à 5ns.	57
Figure 3.4: Distribution d'amplitude du pic 1 en sélectionnant les pics simples.	57
Figure 3.5: Corrélation entre temps et amplitude du pic 1.	58
Figure 3.6: Spectre des différences de temps obtenus dans le cas où l'agrégat s'est dissocié.	58
Figure 3.7: Histogramme de la multiplicité de l'évènement.	60
Figure 3.8: Distribution du temps du pic 1.	60
Figure 3.9: Distribution du temps du pic 1 dans les cas où 1, 2, 3 ou 4 pics sont détectés.	61
Figure 3.10: Distribution du temps du pic 2 dans les cas où au moins deux pics sont détectés et dans les cas où 2, 3 et 4 pics sont détectés.	62
Figure 3.11: Distribution du temps du pic 2 lorsque 3 pics sont détectés et que l'on déclenche sur le pic 3.	63
Figure 3.12: Distribution du temps du pic 3 dans les cas où 3 ou 4 pics sont détectés. .	63
Figure 3.13: Distribution du temps du pic 3 lorsque 3 pics sont détectés et que l'on déclenche sur le pic 2.	64
Figure 3.14: Distribution du temps du pic 4 lorsque 4 pics sont détectés.	64
Figure 3.15: L'évènement recherché: le fragment chargé H_3O^+ (en rouge) associé à deux fragments neutres (en bleu)	65
Figure 3.16: Evènement perturbateur mélange de type 1.	66
Figure 3.17: Evènement perturbateur mélange de type 2.	66
Figure 3.18: Evènement perturbateur mélange de type 3.	67
Figure 3.19: Evènement perturbateur bruit sur mélange de type 3.....	67
Figure 3.20: Différence de temps entre le pic 2 et le pic 1 dans le cas où on déclenche sur le pic 2 (gauche) ou sur le pic 3 (droite).....	68
Figure 3.21: Différence de temps entre le pic 3 et le pic 2 dans le cas où on déclenche sur le pic 2 (gauche) ou sur le pic 3 (droite).....	68
Figure 3.22: Différence de temps entre le pic 3 et le pic 1 dans le cas où on déclenche sur le pic 2 (gauche) ou sur le pic 3 (droite).....	69
Figure 3.23: Corrélation entre le temps du pic 1 et celui du pic 2 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou sur le pic 3 (rouge) et projection pour T1 et T2 (violet).	70
Figure 3.24: Corrélation entre le temps du pic 1 et celui du pic 2 pour un déclenchement sur le pic 3 (rouge) : superposition de droites associées aux différents types d'évènements...	71
Figure 3.25: Corrélation entre le temps du pic 3 et celui du pic 1 dans le cas à 3 pics détectés pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou sur le pic 3 (rouge).	71
Figure 3.26: Corrélation entre le temps du pic 1 et celui du pic 3 pour un déclenchement sur le pic 2 : superposition de droites associées aux différents types d'évènements.	72
Figure 3.27: Corrélation entre la moyenne des temps des deux derniers pics et leur différence et zoom.	73

Figure 3.28: Distribution des temps du pic 2 (gauche) et 3 (droite) lorsque $T3-T2 > 5$ ns.	74
Figure 3.29: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 et projections.	74
Figure 3.30: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1. Superposition des droites associées à la détection d'au moins 2 fragments issus d'une dissociation.	76
Figure 3.31: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [575,625] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 50ns.	76
Figure 3.32: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$.	77
Figure 3.33: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et la différence $(T3-T2)$: agrandissement pour $(T3-T2) < 50$ ns et ajout d'une horizontale.	78
Figure 3.34: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2.	78
Figure 3.35: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 3.	79
Figure 3.36: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2) < 50$.	79
Figure 3.37: Corrélation entre la différence de temps $(T2-T1)$ et la différence de temps $(T3-T2)$: vue d'ensemble (gauche) et zoom (droite) avec ajout d'une droite horizontale à l'ordonnée 272ns.	80
Figure 3.38: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$.	80
Figure 3.39: Comparaison des différences de temps entre pic 2 et pic 1 dans le cas de 2 pics détectés et entre la moyenne des pics 2 et 3 et le pic 1 dans le cas de 3 pics détectés pour un déclenchement par le pic 2.	81
Figure 3.40: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1.	82
Figure 3.41: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [575,625] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 50ns.	83
Figure 3.42: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2) < 50$ ns.	83
Figure 3.43: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$.	84
Figure 3.44: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1.	85
Figure 3.45: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge): zoom sur [755,845] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 90 ns.	85
Figure 3.46: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2) < 100$ ns.	86
Figure 3.47: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$.	86
Figure 3.48: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1.	87
Figure 3.49: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur [575,625] correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 50 ns.	88

Figure 3.50: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2)<80ns$	88
Figure 3.51: Histogramme des différences de temps $T2-T1$, $T3-T1$ et $(T2+T3)/2-T1$...	89
Figure 3.52: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1.....	90
Figure 3.53: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur $[375,425]$ correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 50ns.	90
Figure 3.54: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2)<60ns$	91
Figure 3.55: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$	91
Figure 3.56: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour une multiplicité triple.....	92
Figure 3.57: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur $[870,930]$ correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 60 ns.	93
Figure 3.58: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2)<50ns$	93
Figure 3.59: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$	94
Figure 3.60: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour une multiplicité triple.....	95
Figure 3.61: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur $[565,635]$ correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 70ns.	95
Figure 3.62: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2)<80ns$	96
Figure 3.63: Histogramme des différences de temps $(T2-T1)$, $(T3-T1)$ et $[(T2+T3)/2-T1]$	96
Figure 3.64: Interprétation des corrélations entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour une multiplicité triple.....	97
Figure 3.65: Corrélation entre la moyenne des temps des pics 2 et 3 et le temps du pic 1 pour un déclenchement sur le pic 2 (bleu) ou le pic 3 (rouge) : zoom sur $[470,530]$ correspondant à une différence maximale de temps entre le pic 2 et 3 de 60ns.	98
Figure 3.66: Corrélation entre $[(T3+T2)/2-T1]$ et $(T3-T2)$ pour un déclenchement par le pic 2 (bleu) ou 3 (rouge) pour $(T3-T2)<60ns$	98
Figure 3.67: Histogramme des différences de temps $T2-T1$, $T3-T1$ et $(T2+T3)/2-T1$...	99
Figure 3.68: Influence de la tension d'extraction sur la forme des pics. Gauche: spectre de dissociation du pentamère à 8keV pour différentes tensions d'extraction. Droite: zoom sur le pic de dissociation avec perte de 3 molécules d'eau.	100
Figure 3.69: Nombre de fichiers dans chaque itération correspondant à des évènements dans l'épaule du pic pour l'expérience du trimère protoné à une énergie incidente de 8 keV et pour une extraction de 150V.....	100
Tableau 3.1 : Différence de temps trouvée avec SIMION [®] pour la perte de deux molécules d'eau suivant le lieu de la dissociation dans les différents cas étudiés.	101
Figure 3.71: Simulation de dissociation séquentielle pour le trimère à une énergie de 8 keV et pour une tension d'extraction de 150 V. Gauche: différences de temps entre les pics 1 et 2 (bleu), entre les pics 1 et 3 (rouge) et entre le pic 1 et la moyenne des pics 2 et 3 (en vert) en fonction de la différence de temps entre les pics 2 et 3. Droite: différence de temps entre	

les deux fragments neutres en fonction du temps séparant les deux pertes de molécule d'eau.	102
.....	
Figure 4.1: (a) Forme Eigen $H_9O_4^+$ (b) Forme Zundel $H_5O_2^+$.	106
Figure 4.2: mouvement intermoléculaire dans un trimère d'eau protonée ¹⁸ .	109
Figure 4.3: Histogramme de $\Delta T_{neutres}$ pour deux valeurs de champs électrique : 0 et 300 V/cm	110
Figure 4.4: Histogramme de $\Delta T_{neutres}$ pour différentes valeurs de temps de vie de l'ion métastable $H^+(H_2O)_2$	111
Figure 4.5 : Etats de transition annulaires et de bifurcation ²⁷	113
Figure 4.6: Etat de bifurcation.	113
Figure 4.7: Distribution des $\Delta T_{neutres}$ pour un angle de 120° associé à 3 valeurs d'énergie: 3,6eV, 4,1 eV, 4,6eV	114
Figure 4.8: fin de la distribution des $\Delta T_{neutres}$ pour un angle de 120° et une énergie de 3,6eV en autorisant une fluctuation d'angle de $\pm 5^\circ$ (rouge) ou non (noir).	114
Figure 4.9: Définition des différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ à l'aide de son histogramme pour le trimère protoné à 8keV extr. 0V	116
Figure 4.10: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ sur l'intervalle [0,60].	117
Figure 4.11 : Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour la coupe C3 sur l'intervalle [0,60] et repérage de deux structures entre 4,5 et 6,5ns et entre 12 et 14ns.	118
.....	
Figure 4.12: Influence de la condition R3.	118
Figure 4.13: Influence de la condition A7.	119
Figure 4.14 : Influence de la condition A10 (gauche) et A15 (droite).	120
Figure 4.15: Ecart en temps des pics 2 et 3 quand l'un des deux est d'amplitude faible inférieure à 10mV	120
Figure 4.16: Distribution de la différence de temps entre pic 2 et 3 en dehors du pic de dissociation	121
Figure 4.17: Comparaison des distributions de la différence de temps entre pic 2 et 3 pour les coupes C5 (pic) et C_{out} (bruit)	121
Figure 4.18: Agrandissement de la zone où les distributions obtenus par les coupes C5 et C_{out} se rejoignent pour deux binages différents	122
Figure 4.19: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ (insert) pour une énergie de 8keV et une extraction de 150V.	123
Figure 4.20: Distribution dans l'épaulement.	124
Figure 4.21: Comparaison des distributions dans le pic principal de dissociation (haut) et dans l'épaulement (bas) pour des binages de 4pts/ns (gauche) et 2pts/ns (droite).	124
Figure 4.22: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour la coupe C2 sur l'intervalle [0,60].	125
Figure 4.23: Comparaison des écarts entre les pics 2 et 3 pour un trimère accéléré à 8keV et pour 2 valeurs d'extraction différente (0 et 150V) pour deux binages différents....	125
Figure 4.24: Haut: comparaison des distributions des écarts entre neutres pour le trimère protoné à 8keV à une extraction de 0V (bleu) et 150V (rouge) avec deux binages différents. Bas: agrandissement.	126
Figure 4.25: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ (insert) pour une énergie de 6keV.	127
Figure 4.26: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T_3+T_2)/2-T_1$ (insert) pour une énergie de 4keV.	127

Figure 4.27: Evolution de l'écart en temps entre les pics 2 et 3 en fonction de l'énergie pour une sélection du pic de dissociation par la coupe C2.....	128
Figure 4.28: Superposition des distributions normalisées en énergie et en statistique pour le trimère protoné à 4, 6 et 8keV. En insert: agrandissement.	129
Figure 4.29: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T3+T2)/2-T1$ (insert) pour le trimère deutéré d'eau lourde.....	130
Figure 4.30: Comparaison des distributions de l'écart entre les pics 2 et 3 pour le trimère protoné et le trimère deutéré sur l'intervalle [0;60].	130
Figure 4.31: Comparaison des distributions normalisées de l'écart entre les pics 2 et 3 pour le trimère protoné et le trimère deutéré sur l'intervalle [0;80]. Insert: agrandissement.	131
Figure 4.32: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour la coupe C1 (gauche) et C2 (droite) pour le dimère protoné.	132
Figure 4.33: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour différentes coupes sur le paramètre $(T3+T2)/2-T1$ pour le tétramère protoné.....	133
Figure 4.34: Histogramme de l'écart en temps entre les deux derniers pics pour les coupes C1 (gauche) et C2 (droite) pour le pentamère protoné.	133
Figure 4.35: Distributions de la différence de temps entre fragments neutres pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n=2,3,4,5$	134
Figure 4.36: Distributions de la différence de temps entre fragments neutres normalisée avec la vitesse de l'agrégat incident pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n=2,3,4,5$	135
Figure 4.37: comparaison des distributions normalisées.	136
Figure 5.1: Simulation des temps d'arrivée des fragments neutres et chargés ainsi que leurs distributions spatiales.	142
Figure 5.2: Définition des différentes zones dans un TOF orthogonal.....	144
Figure 5.3: Simulation des trajectoires avec une tension d'extraction de 5 kV pour des fragments dont la masse varie de 1 à 200 uma issus de la dissociation d'un ion parent accéléré à 20keV et de masse 200 uma.	144
Figure 5.4: Schéma des différents éléments de déviation du TOF.	145
Figure 5.5: Vue d'ensemble et coupe au centre du TOF dans SIMION.	146
Figure 5.6: Influence de la forme du pusher sur la focalisation transversale du faisceau sur le détecteur: trajectoires au niveau du pusher et sur le détecteur pour des positions initiales transversales de ± 1 mm par rapport au centre.	148
Figure 5.7: Zoom sur l'entrée du TOF. Numérotation des électrodes.....	149
Figure 5.8: Potentiel électrostatique pour 2 tensions d'analyse différentes 2000V et 8000V.	150
Figure 5.9: Tension d'analyse (en Volt) à appliquer pour dévier à 86° le fragment chargé en fonction de son énergie initiale (en eV). Modèle linéaire: $Va = 0,97272 \cdot E0 - 87,35355$. $R^2=1$	151
Figure 5.10: A gauche: simulation d'un faisceau gaussien (coupe YZ)(mêmes variations pour la position X). A droite: simulation de l'énergie de recul : composante Y et Z des vitesses (mêmes variations pour la vitesse selon l'axe X).	152
Figure 5.11: Résultats de simulations pour une masse de 200 uma et une énergie de 8 keV pour une orientation du détecteur entre 13 et 15 degrés : Temps de vol en fonction de la position x sur le détecteur.....	153
Figure 5.12: En haut à gauche : vitesses initiales des fragments arrivant sur le détecteur. En bas à droite: temps de vol des fragments en fonction de la vitesse initiale suivant l'axe Y, X ou Z.....	154
Figure 5.13: Dépendance vitesse/position des fragments arrivant sur le détecteur.	154

Figure 5.14: Simulation des temps d'arrivée pour 2 masses consécutives $M=200$ uma et $M=201$ uma pour une énergie initiale de 8 keV. A droite: projections dans les différents plans.	155
Figure 5.15: Simulation des temps d'arrivée sur le détecteur pour les masses $M=4000$ uma et $M=4004$ uma (différence de 1 atome d'hélium). A droite : projections dans les différents plans.	156
Figure 5.16: les 3 zones du LTOF.	157
Figure 5.17: Simulations des temps d'arrivée pour 2 masses consécutives 50 et 51 uma puis 100 et 101 uma dans le LTOF pour une énergie initiale nulle. A droite : projections dans les différents plans.	158
Figure 5.18: Plan technique du TOF.	159
Figure 5.19: vue du détecteur à intégrer dans la chambre de collision.	159
Figure 5.20: Photographie de la grille d'entrée du TOF tissée avec des fils dorés de diamètre 5 microns.	160
Figure 5.21: vue de dessus du corps du TOF.	160
Figure 5.22: Gauche: ligne à retard de Roentdek. Droite: Assemblage MCP Hamamatsu.	161
Figure 5.23: Gauche: les MCP de Hamamatsu dans l'assemblage Roentdek. Droite: l'ensemble monté sur la ligne à retard.	161
Figure 5.24: Vue schématique de la ligne à retard.	162
Figure 5.25: Vue à l'oscilloscope des signaux de la ligne à retard après passage dans un discriminateur.	162
Figure 5.26: Vue 2D des événements de bruit sur la galette MCP.	163
Figure 5.27: Vue 2D de la reconstruction d'un faisceau d'ion H_3O^+ obtenue avec un collimateur de 1 mm de diamètre.	164
Figure 5.28: Vue schématique des branchements relatifs à l'acquisition: discriminateur sans « Inhibit ».	166
Figure 5.29: Schéma du système électronique associé aux signaux de déclenchement des appareils d'acquisition.	167
Figure 5.30: Communication des PC lors de l'acquisition.	168
Figure 5.31: Arborescence des données en fin d'acquisition.	170
Figure 5.32: Algorithme du programme d'analyse offline.	171
Figure 5.33: Organisation du tableau de sortie relatif au TDC Libre dans le programme d'analyse offline.	171
Figure 5.34: Organisation du tableau de sortie relatif à l'ADC et au TDC Esclave dans le programme d'analyse offline.	172
Figure 5.35: Connexion du générateur haute précision sur les différents discriminateurs.	173
Figure 5.36: Schéma des différents temps associés au déclenchement des appareils d'acquisition.	173
Figure 5.37: Moyenne et écart type de la différence de temps TDC1.1 - TDCT2 en fonction de ΔTA	175
Figure 5.38: Moyenne (haut) et écart type (bas) des temps ADC Tpic1 (gauche) et ADC Tpic2 (droite) pour la 1 ^{ère} (losanges bleus) et la deuxième méthode (carrés rouges).	176
Figure 5.39: Moyenne et écart type de la différence de temps TDC Tpic1.2 - TDC Tpic1.1 (gauche) et ADC Tpic2 - ADC Tpic1 (droite).	177
Figure 5.40: Comportement des écarts types des différences de temps ADC Tpic2 – ADC Tpic1 dans les deux plages de temps étudiées.	178
Figure 6.1: fonctionnement d'un détecteur au silicium.	182
Figure 6.2: Détecteur Medipix2-USB.	183

Figure 6.3: Fonctionnement du Medipix2-USB.	184
Figure 6.4: effet de partage de charge pour une particule lourde chargée.	184
Figure 6.5: Exemple d'image obtenue avec le Medipix. Cette image correspond à une mesure de bruit de fond naturel.	185
Figure 6.6: propriétés géométriques d'un amas.	186
Figure 6.7: les branches de l'arbre Blobfinder : les différents paramètres utilisés pour la classification des amas.	186
Figure 6.8: Différentes formes d'amas et leur classification par l'algorithme PRBasicSpecies ⁹	187
Figure 6.9: Les six types d'amas associés aux particules pour un Medipix.	188
Figure 6.10 : Dispositif expérimental.	188
Tableau 6.1 : Caractéristiques des sources utilisées, p et d sont les distances correspondant à celles de la figure 10.	189
Tableau 6.2 : Les configurations explorées.	190
Figure 6.11: Reconstruction de l'activité de la source de ¹⁰⁶ Ru pour plusieurs configurations (cf tableau 2). (a) Configuration 1. (b) Configuration 2. (c) Configuration 3. (d) Configuration 4. (e) Configuration 5.	191
Figure 6.12: Reconstruction de l'activité de la source de ¹³⁷ Cs pour plusieurs configurations (cf Tableau 2). (a) Configuration 1. (b) Configuration 2. (c) Configuration 3. (d) Configuration 4. (e) Configuration 5.	192
Figure 6.13: Configuration 6: toutes les traces sont associées aux électrons.	193
Figure 6.14: Distribution du volume des amas en unité TOT mesuré par un Timepix exposé à une source d'américium (source gamma). Gauche: pour tous les amas. Droite: pour les différentes tailles d'amas.	194
Figure 6.15: Calibration du pixel 32891 pour un seuil fixé à 5.36keV. $a = 0.549 \pm 0.039 \text{ keV}^{-1}$ et $b = 10.59 \pm 1.63$	195
Figure 6.16: Distribution des paramètres du modèle de calibration pour tous les pixels.	195
Figure 6.17: Distribution du volume des amas en keV mesuré par un Timepix exposé à une source d'américium (source gamma). Gauche: pour tous les amas. Droite: pour les différentes tailles d'amas.	196
Tableau 6.3 : Spectre gamma simplifiée de la source de ¹³⁷ Cs, seuls les émissions au dessus du seuil (7.8keV) ont été considérées. La probabilité de la détection des photons a été calculée à l'aide de l'équation 4.	196
Figure 6.18: dispositif expérimental, d=67,7mm et p=25,4mm.	197
Figure 6.19 : Spectre en énergie expérimental et simulé de tous les hits dans l'air et dans le vide.	198
Figure 6.20: Simulation des expériences dans GEANT4.	198
Figure 6.21: Spectre en énergie et pourcentage relatif des particules détectées en fonction de leur origine dans la simulation GEANT4 de l'expérience dans l'air. (a) Photons venant directement de la source. (b) Electrons générés dans l'air. (c) Electrons générés dans la plaque d'aluminium. (d) Electrons générés ailleurs.	199
Figure 6.22: Spectre en énergie et pourcentage relatif des particules détectées en fonction de leur origine dans la simulation GEANT4 de l'expérience sous vide. (a) Photons venant directement de la source. (b) Electrons générés dans l'air (pression 2×10^{-6} Torr). (c) Electrons générés dans la plaque d'aluminium. (d) Electrons générés ailleurs.	200
Figure 6.23: dispositif expérimental	201
Figure 6.24: Modélisation par une gaussienne 2D sur un amas généré par une particule alpha de 1.9MeV.	201

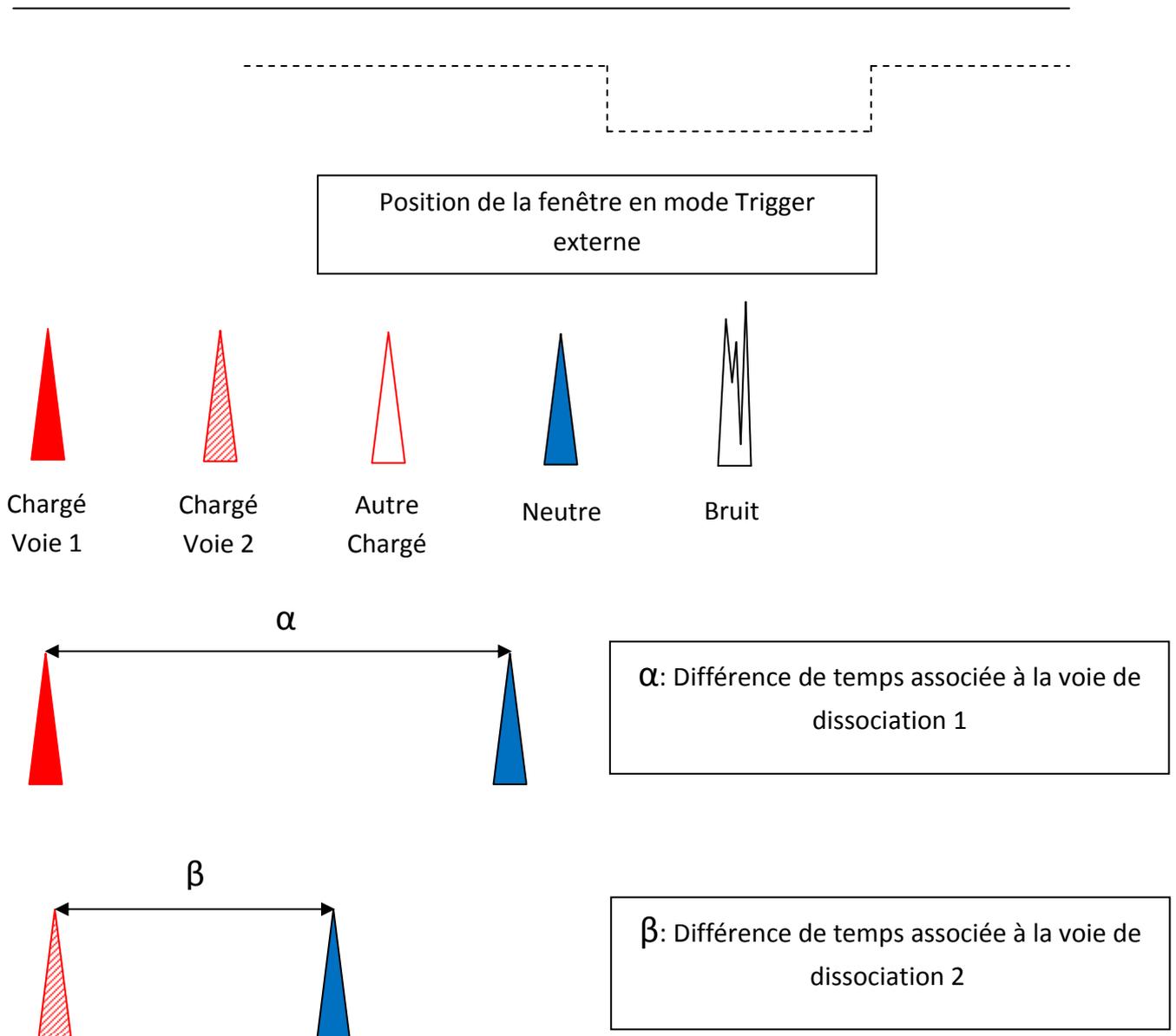
Figure 6.25: Imagerie avec des particules alpha d'une source d'américium 241. Gauche : schéma de l'échantillon. Milieu : image générée en choisissant un nombre de sous-pixels égal à 3 (590k). Droite : profil de l'énergie des particules suivant l'axe Y pour X=50.	202
Figure 6.26: Imagerie avec des particules alpha d'une source d'américium 241. A gauche : photographie de l'échantillon. A droite : image générée en choisissant un nombre de sous-pixels égal à 3 (590k).....	203
Figure 6.27: profil de l'énergie des particules suivant l'axe Y pour X=200.	203

Annexe:

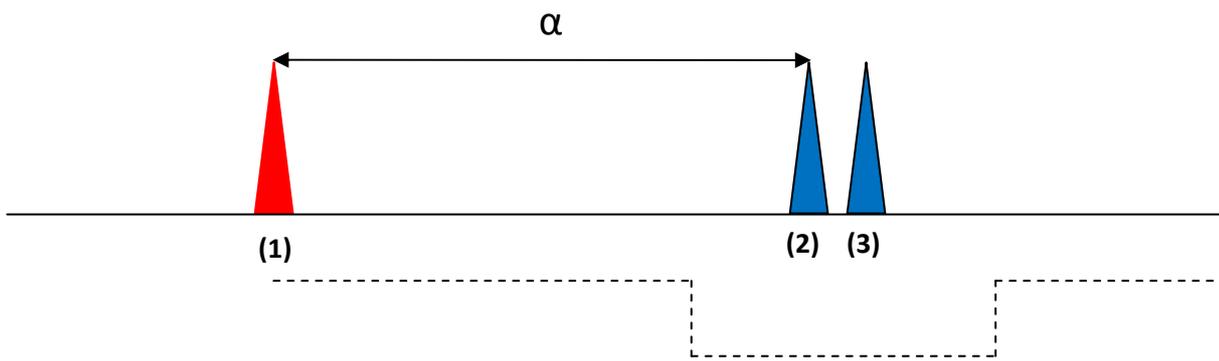
Événements observables à 3 fragments en mode Trigger Externe : Agrégat Incident



Légende pour les schémas :



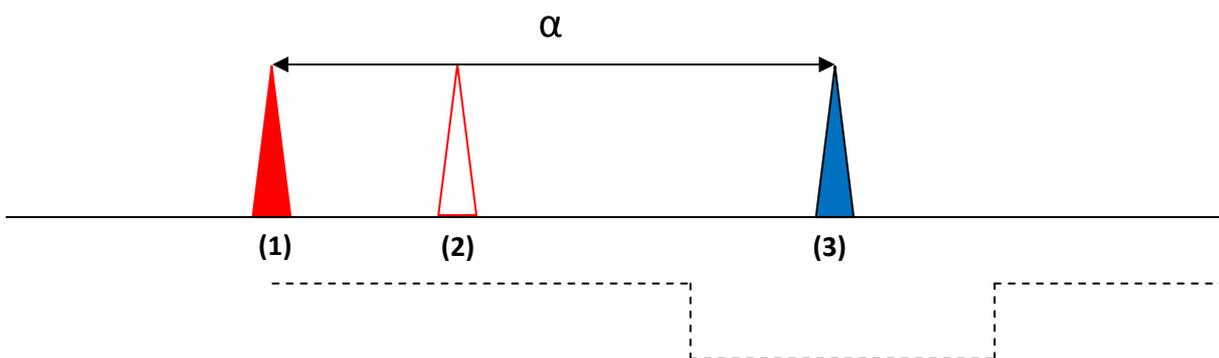
Premier Pic : H+(H2O)



Le canal recherché

Conditions :

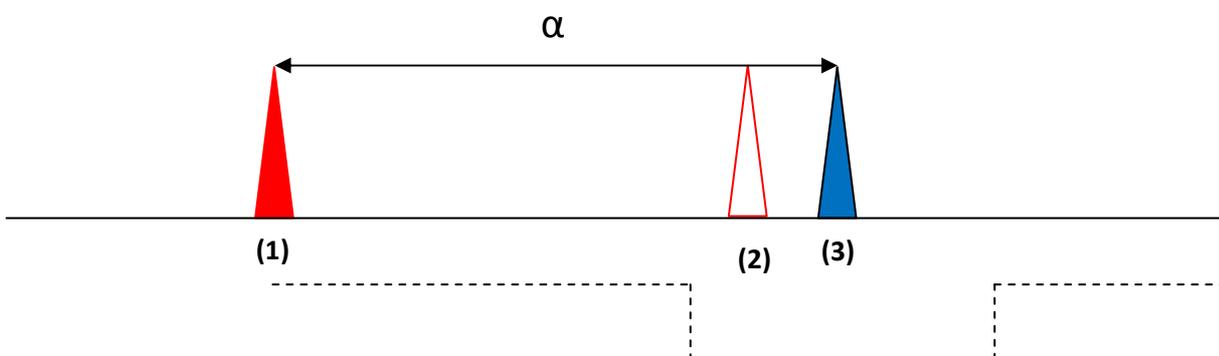
- 3 pics
- Déclenchement ACQUIRIS sur (2) ou (3)
- t_1 dans la fenêtre



Même canal ; Déclenchement sur le (3)

$t_3 - t_1$ dans la fenêtre et connu

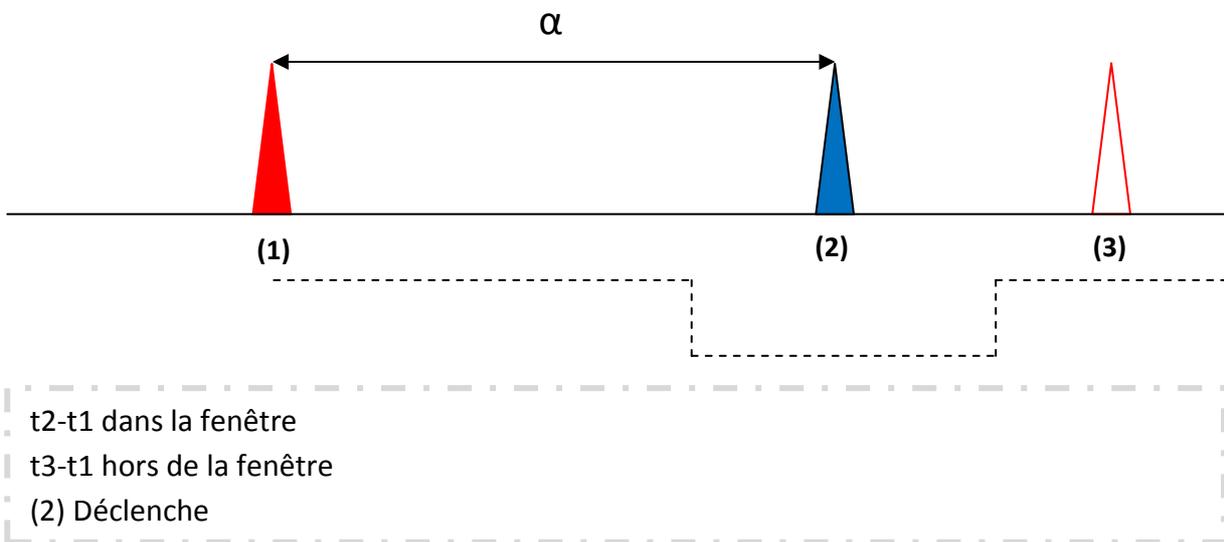
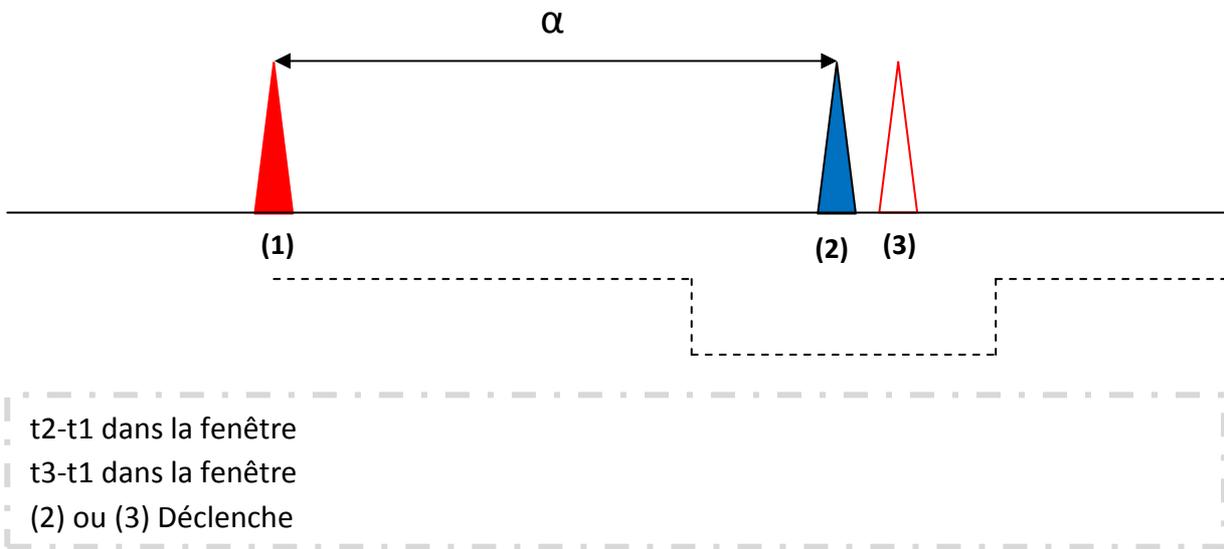
$t_2 \in [t_1 ; t_3]$



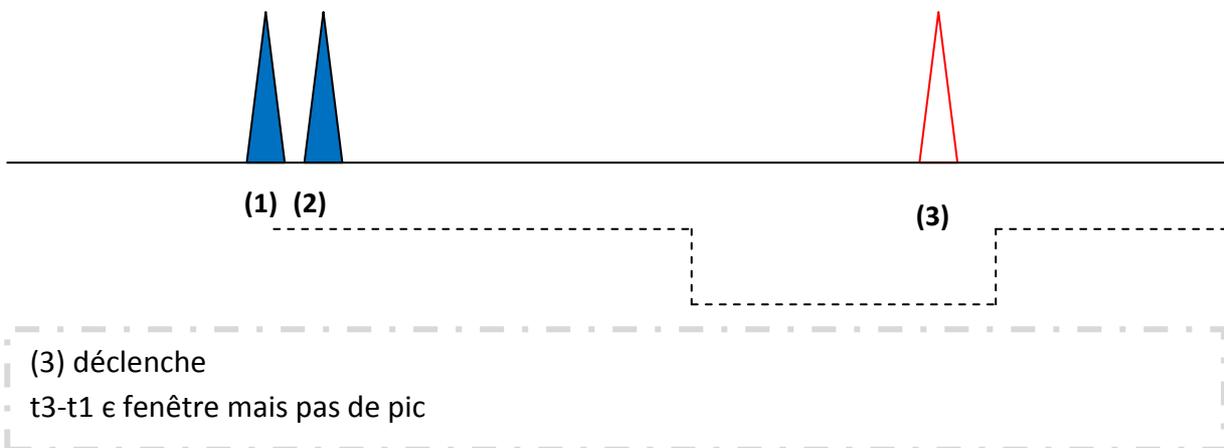
(2) ou (3) Déclenche

$t_2 - t_1$ dans la fenêtre

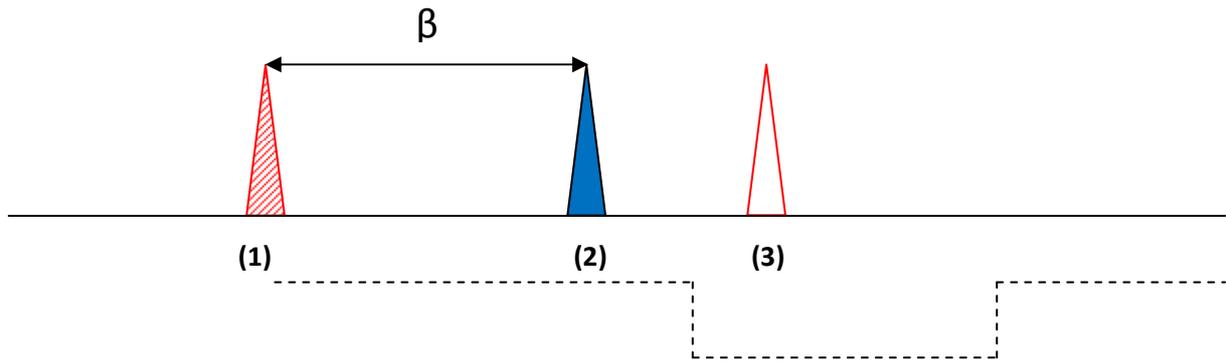
$t_3 - t_1$ dans la fenêtre



Premier Pic : Neutre

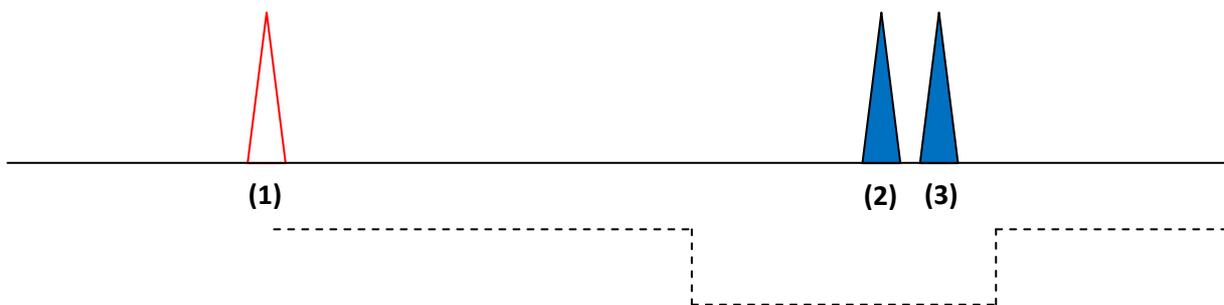


Premier Pic : $H^+(H_2O)_2$

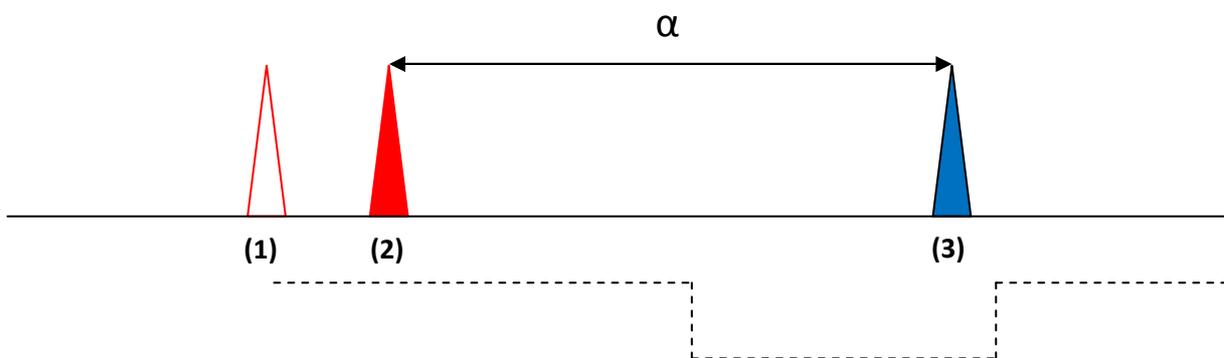


(3) qui déclenche
 $t_2 - t_1$ fixé par le canal de dissociation 2
 $t_3 - t_1$ e fenêtre mais pas de pic

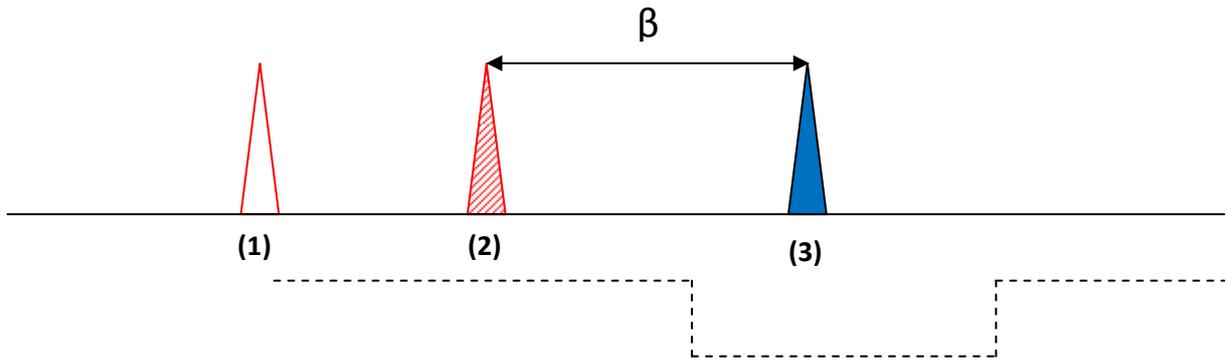
Premier Pic : Autre Incident Non Dissocié



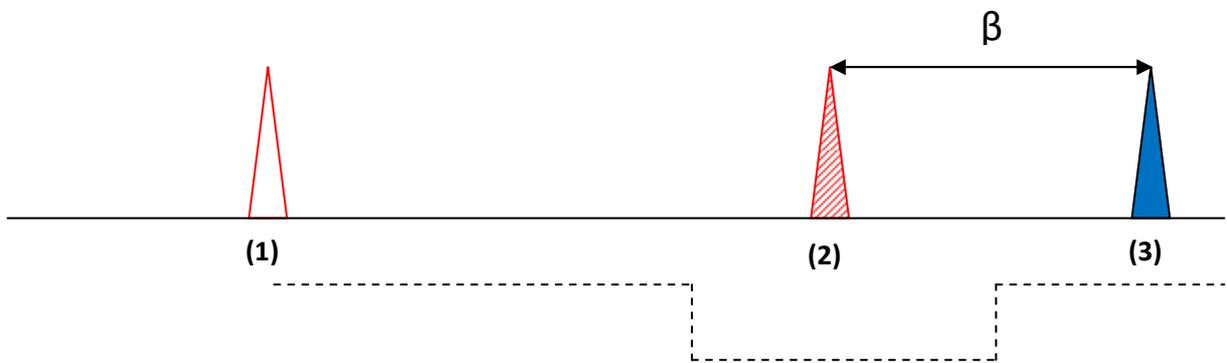
(2) ou (3) déclenche
 $t_2 - t_1$ quelconque



(3) déclenche
 $t_3 - t_2$ fixé par la physique canal de dissociation 1
 $t_2 - t_1$ quelconque $\in [0 ; t_2]$



(3) déclenche
 t3-t2 fixé par la physique canal de dissociation 2
 t2-t1 quelconque



(2) déclenche
 t3-t2 fixé par la physique canal de dissociation 2

Autres événements déclenché par du Bruit

