



HAL
open science

Thermalisation dans une nanogoutte d'eau

Francis Berthias

► **To cite this version:**

Francis Berthias. Thermalisation dans une nanogoutte d'eau. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1164 . tel-01430562

HAL Id: tel-01430562

<https://theses.hal.science/tel-01430562v1>

Submitted on 7 Mar 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'ordre NNT : xxx



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale N° ED52
Physique et Astrophysique de Lyon (PHAST)

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 22/09/2016, par :
Francis BERTHIAS

Thermalisation dans une nanogoutte d'eau

Devant le jury composé de :

CHANFRAY, Guy	Professeur des universités	Université Lyon 1	Président du jury
INCERTI, Sébastien	Directeur de recherche CNRS	Université de Bordeaux	Rapporteur
L'HERMITE, Jean-Marc	Directeur de recherche CNRS	Université Toulouse 3	Rapporteur
CALVO, Florent	Directeur de recherche CNRS	Université Grenoble Alpes	Examineur
SURAUD, Eric	Professeur des universités	Université Toulouse 3	Examineur
TILMANN, Märk	Professeur	Université d'Innsbruck	Examineur
FARIZON, Michel	Professeur des universités	Université Lyon 1	Directeur de thèse
ABDOUL-CARIME, Hassan	Maître de conférences - HDR	Université Lyon 1	Co-encadrant

Remerciements

Tout d'abord, je remercie mes directeurs de thèse, Michel Farizon et Hassan Abdoul-Carime, pour avoir guidé consciencieusement ce travail de thèse, de leur aide quotidienne, leur disponibilité et de leur sympathie. J'ai énormément appris durant ces trois années grâce à eux. Mes remerciements vont également à Bernadette Farizon qui, en plus de son aide quotidienne et de son implication dans mon travail de thèse, m'a accueilli dans le groupe Interactions Particules Matière. Ce manuscrit a bénéficié de leur lecture très attentive et de leurs remarques précieuses. Je remercie également ma collègue de bureau Linda Feketeová pour son travail, également pour son aide quotidienne, de son retour d'utilisation de mes différents codes et surtout pour son optimisme salvateur. Je remercie également les stagiaires et les doctorants du groupe IPM.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail, particulièrement Tilmann Märk qui s'est déplacé depuis Innsbruck. Tout d'abord je souhaiterais remercier mes rapporteurs, Sébastien Incerti et Jean-Marc L'Hermite pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture minutieuse de ce manuscrit et à l'élaboration de leurs rapports. Mes remerciements vont également à Florent Calvo, Eric Suraud et Tilmann Märk pour avoir accepté d'être examinateurs. Et enfin, je remercie Guy Chanfray d'avoir accepté d'être le président du Jury. Je tiens également à remercier ce dernier en tant que directeur de l'IPNL pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie les collaborateurs du groupe IPM et particulièrement Florent Calvo dont les très nombreux calculs de dynamique moléculaire ont été d'une grande aide pour ce travail ainsi que pour sa disponibilité. Je remercie également Henry Chermette pour ces différents calculs et sa bonhomie.

Je remercie l'université Claude Bernard de Lyon qui a financé cette thèse ainsi que Christophe Dujardin, directeur de l'école doctorale PHAST, pour son suivi tout au long de ma thèse. Je remercie particulièrement Sylvie Flores qui a toujours été présente pour répondre à mes questions et pour sa sympathie.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel technique de l'IPNL et surtout Raphaël Fillol, Rodolphe Della Negra, Thierry Dupasquier et Christophe Peaucelle. Je tiens aussi à remercier Clément Chauvet du service informatique qui m'a dépanné plus d'une fois.

Je remercie le Centre de Calcul de l'IN2P3 et plus particulièrement Yonny Cardenas et Pascal Calvat du support pour leur aide et conseils.

Je remercie tout le personnel avec qui j'ai effectué mon monitorat avec un remerciement tout particulier à Kevin Tse Ve Koon.

Je remercie l'État français de m'avoir octroyé une aide financière tout le long de mon cursus universitaire.

Je remercie Gérard Grenier pour avoir été mon parrain à l'IPNL. Je remercie également Clément, David, François, Hubert, Victor, et tous les autres membres de l'IPNL pour les moments de détente durant ces trois ans.

Pour finir, je remercie mes proches.

Résumé

L'évaporation d'une molécule d'eau se traduit par la rupture d'une ou plusieurs liaisons hydrogènes. Ces liaisons hydrogènes sont à l'origine de nombreuses propriétés remarquables de l'eau. À l'échelle macroscopique, l'eau est connue pour son efficacité à thermaliser un système, tandis qu'au niveau microscopique, un transfert ultrarapide d'énergie vibrationnelle par l'intermédiaire des liaisons hydrogène est observé. Qu'en est-il à l'échelle d'une nanogoutte lorsque qu'un nombre limité de molécules entre en jeu ?

Dans l'expérience réalisée auprès du dispositif DIAM de l'IPN de Lyon, la relaxation d'une nanogoutte d'eau protonée est observée après excitation électronique d'une de ses molécules. La mise en œuvre d'une méthode d'imagerie de vecteur vitesse associée à la technique COINTOF (*C*orrelated *I*on and *N*eutral *T*ime-*O*f-*F*light) a permis la mesure de la distribution de vitesse de molécules évaporées d'agrégats d'eau protonés, préalablement sélectionnés en masse et en énergie. La forme des distributions de vitesse mesurées montre que, même pour des nanogouttes composées de quelques molécules d'eau, l'énergie est redistribuée dans la goutte avant évaporation. Pour des nanogouttes contenant moins d'une dizaine de molécules d'eau, les distributions de vitesse mesurées sont proches de celles attendues pour des gouttes macroscopiques. La redistribution statistique de l'énergie apparaît comme un processus de relaxation dominant. Cependant, la mesure de la distribution des vitesses met aussi en évidence une contribution distincte à haute vitesse, correspondant à l'éjection d'une molécule avant redistribution complète de l'énergie. Les distributions de vitesse mesurées pour des nanogouttes d'eau lourdes deutérées mettent en évidence une proportion d'événements non-ergodiques plus importante que pour l'eau normale. Les mesures réalisées avec différents atomes cibles montrent que la proportion d'événements non-ergodiques diminue avec la diminution de l'énergie déposée dans la nanogoutte.

Abstract

The evaporation of a water molecule occurs through the breaking of one or several hydrogen bonds. These hydrogen bonds are responsible for many remarkable features of water. At the macroscopic scale, water is known for its exceptional ability to thermalize a system, while at the microscopic level, a high-speed transfer of vibrational energy via hydrogen bonds is observed. What happens to this thermalisation ability when a small number of water molecules are involved?

In the experiment carried out with the device DIAM IPN Lyon, relaxation of protonated water nanodroplets is observed after electronic excitation of one of its molecules. The implementation of a velocity map-imaging (VMI) method associated with the COINTOF technic (Correlated Ion and Neutral Time-Of-Flight) allowed us the measurement of the velocity distribution of molecules evaporated from protonated water clusters, mass- and energy preselected. The behavior of the measured velocity distributions shows that even for extremely small water nanodroplets, the complete energy redistribution before the evaporation prevails and the velocity distributions of these events is closed to those expected for macroscopic droplets from around ten water molecules. However, these measurements of the velocity distributions also highlight a high speed distinct contribution corresponding to the evaporation of a molecule before complete redistribution of energy. The measured velocity distributions for heavy water nanodroplets show a proportion of these non-ergodic events more important than for normal water. The measurements carried out with different target atoms show that the proportion of non-ergodic events decreases with decreasing the energy deposited in the droplet.

Introduction générale

Les édifices contenant un petit nombre d'atomes ou de molécules (de 2 à plusieurs milliers) liés entre eux/elles, appelés agrégats, sont considérés comme un état intermédiaire de la matière et font l'objet de nombreuses investigations [1,2]. Le système simple qu'ils représentent offre la possibilité de sonder des phénomènes inaccessibles dans la matière condensée et permettent l'étude des interactions dans un système possédant un nombre limité de partenaires ou d'une molécule en présence d'un environnement (quelques molécules de solvant par exemple). Les agrégats rendent également possible l'étude de l'évolution de certaines propriétés en fonction du nombre de molécules ou d'atomes mis-en-jeu, afin de pouvoir faire le lien entre leurs propriétés individuelles et leurs propriétés collectives dans la matière condensée. La diversité des travaux n'est que le reflet du challenge que constituent leur étude et l'exploration de leur potentiel d'applications. Parmi la grande variété des agrégats, allant des agrégats métalliques aux agrégats de molécules, l'eau tient une place particulière.

En apparence simple, l'eau reste une énigme [3] et un sujet d'étude dans des domaines de recherches très variés comme les sciences du climat [4], l'astrochimie [5,6] et la biologie [7]. Elle est un maillon essentiel de la plupart des processus chimiques et biologiques, et donc de la vie sur Terre. Seule molécule présente à l'état liquide, gazeux, et solide, sur la planète, elle

-
- [1] A. W. Castleman et P. Jena, « Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials science, and biology », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no 28, p. 10554-10559, juill. 2006.
 - [2] R. Ludwig, « Water: From clusters to the bulk », *Angew. Chem.-Int. Edit.*, vol. 40, no 10, p. 1808-1827, 2001.
 - [3] P. Ball, « Water - an enduring mystery », *Nature*, vol. 452, no 7185, p. 291-292, mars 2008.
 - [4] « Climate and water », *Nature special issue* vol. 419 (2002).
 - [5] S. Madzunkov, B. J. Shortt, J. A. MacAskill et al. « Measurements of polyatomic molecule formation on an icy grain analog using fast atoms », *Phys. Rev. A*, vol. 73, no 2, p. 20901, févr. 2006.
 - [6] D. J. Burke et W. A. Brown, « Ice in space: surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no 23, p. 5947-5969, 2010.
 - [7] B. C. Garrett, D. A. Dixon, D. M. Camaioni et al. « Role of water in electron-initiated processes and radical chemistry: Issues and scientific advances », *Chem. Rev.*, vol. 105, no 1, p. 355-389, janv. 2005.

est connue depuis très longtemps pour ses « anomalies » et sa dynamique à l'état liquide est encore aujourd'hui imparfaitement comprise. À l'état liquide, les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons dites hydrogène [8]. Elles apparaissent lorsqu'un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau se lie à l'atome d'oxygène d'une molécule voisine. Ces faibles liaisons qui les relient se brisent et se forment constamment, provoquant une réorganisation permanente de l'eau lui donnant ainsi toutes ses propriétés si caractéristiques, comme sa grande capacité à redistribuer l'énergie et donc à thermaliser un système. Ses changements d'état jouent un rôle déterminant dans les transferts de chaleur à l'échelle de la planète entre les océans de l'atmosphère [9], par exemple. À l'échelle microscopique, cela se traduit par des transferts ultra-rapides d'énergie vibrationnelle via les liaisons hydrogènes. Qu'en est-il à l'échelle d'une nanogoutte lorsque qu'un nombre limité de molécules entre en jeu ?

L'enjeu d'une meilleure compréhension de la thermalisation réside dans l'étude de la dynamique de ces liaisons hydrogènes, c'est pourquoi les agrégats d'eau semblent d'excellents candidats. Le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (DIAM), un dispositif expérimental innovant combinant des techniques utilisées en sciences des radiations, spectrométrie de masse et physique des hautes énergies, permet de produire des faisceaux d'agrégats moléculaires de fortes intensités, sélectionnés en masse et en vitesse [10,11]. Le travail présenté ici se focalise sur les agrégats d'eau protonés, $H^+(H_2O)_n$, et d'eau lourde $D^+(D_2O)_n$, de petites tailles ($n = 2$ à 10 molécules). Ils sont formés en continu par détente supersonique et leur température est de l'ordre de 150 K. À cette température, ils

[8] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson et al. « Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water », *Science*, vol. 306, no 5697, p. 851-853, oct. 2004.

[9] E. G. Goken et A. W. Castleman, « Reactions of formic acid with protonated water clusters: Implications of cluster growth in the atmosphere », *J. Geophys. Res.-Atmos.*, vol. 115, p. D16203, août 2010.

[10] G. Bruny, S. Eden, S. Feil 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 », *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, no 1, p. 13305, 2012.

[11] C. Teyssier, R. Fillol, H. Abdoul-Carime et al. « A novel “correlated ion and neutral time of flight” method: Event-by-event detection of neutral and charged fragments in collision induced dissociation of mass selected ions », *Review of Scientific Instruments*, vol. 85, no 1, p. 15118, janv. 2014.

peuvent être considérés comme étant liquides [12,13] et compte-tenu de leur dimension (quelques nanomètres) nous utiliserons indifféremment le terme agrégat ou celui de nanogoutte. À très basse température, différentes structures sont proposées dans le cadre de calculs de chimie quantique *ab initio* [14,15]. On distingue deux grandes « familles » : les structures de type Zundel où les molécules d'eau s'organisent autour du dimère $H^+(H_2O)_2$ et celles de type Eigen où les molécules se positionnent autour de l'ion H_3O^+ .

Dans l'expérience présentée ici, ces agrégats sont accélérés (typiquement de 2 à 10 keV) et entrent en interaction avec une cible gazeuse (Ar et He). Les conditions sont telles que l'agrégat réalise une collision unique à haute vitesse avec un atome de la cible, induisant une excitation électronique d'une molécule de la nanogoutte sur un temps de l'ordre de la femtoseconde. La nanogoutte est alors fortement hors équilibre et relaxe en évaporant une ou plusieurs molécules. Les produits de cette dissociation induite par collision (CID) sont détectés grâce au spectromètre de masse développé par le groupe IPM appelé COINTOF (*CORrelated Ion and Neutral Time-of-Flight*). Ce spectromètre est combiné à une technique d'imagerie de vecteur vitesse (*VMI-Velocity Map Imaging*) développée au cours de mon travail de thèse. Le COINTOF-VMI repose sur une détection multiparamétrique corrélée des produits neutres et chargés de la dissociation sur un même détecteur. Cette détection multiparamétrique (résolue à la fois temporellement et spatialement) permet une observation des conséquences de l'irradiation, nanogoutte par nanogoutte, pour un très grand nombre de nanogouttes. Une autre particularité de cette méthode de détection est qu'elle ne nécessite pas

[12] B. von Issendorff, « Low temperature thermodynamics of water clusters studied by nanocalorimetry », présenté à la conférence internationale ICPEAC (International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 2015.

M. Schmidt et B. von Issendorff, « Gas-phase calorimetry of protonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no 16, p. 164307, avr. 2012.

[13] M. Schmidt et B. von Issendorff, « Gas-phase calorimetry of protonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no 16, p. 164307, avr. 2012.

[14] M. P. Hodges et D. J. Wales, « Global minima of protonated water clusters », *Chemical Physics Letters*, vol. 324, no 4, p. 279-288, juill. 2000.

[15] J. C. Jiang, Y. S. Wang, H. C. Chang et al. « Infrared spectra of $H^+(H_2O)_n$ (5-8) clusters: Evidence for symmetric proton hydration », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no 7, p. 1398-1410, févr. 2000.

de référence temporelle externe, d'où l'utilisation d'un faisceau continu d'agrégats, à la différence d'une utilisation classique de la méthode de temps de vol.

Après évaporation, la molécule d'eau éjectée acquiert une vitesse additionnelle liée à l'énergie libérée lors de la dissociation. C'est la distribution de cette vitesse que nous mesurons à l'aide de la méthode COINTOF-VMI. Ces distributions de vitesse sont directement liées à la redistribution de l'énergie au sein de la nanogoutte et permettent une étude précise de la relaxation du système, et dans notre cas, de la capacité thermalisante de l'eau dans un système de taille nanométrique. Ces résultats peuvent être confrontés directement aux distributions de vitesse calculées par les modèles statistiques de dynamique moléculaire (SMD).

Ce manuscrit s'articule en six chapitres : Les deux premiers chapitres sont consacrés aux nouvelles méthodes développées. Les quatre chapitres suivants présentent les différents résultats expérimentaux comparés entre eux et aux résultats théoriques disponibles.

- Le premier chapitre présente la méthode de mesure de la distribution de vitesse de fragments neutres issus de la dissociation d'un ion moléculaire. Cette méthode repose sur l'association de la spectrométrie COINTOF avec une technique d'imagerie de vecteur vitesse (VMI).
- Le second chapitre décrit la mise en œuvre originale de la méthode COINTOF-VMI pour la mesure de sections efficaces, de rapports de branchement ainsi que pour la spectrométrie du nombre de fragments neutres issus de la dissociation d'un ion moléculaire.
- Le troisième chapitre présente les distributions de vitesse des molécules résultant de l'évaporation d'une seule molécule par des nanogouttes d'eau protonées après collision avec un atome d'argon.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des distributions de vitesse des molécules résultant de l'évaporation de deux et de trois molécules par des agrégats d'eau protonés.
- Le cinquième chapitre présente les distributions de vitesse mesurées pour des agrégats d'eau lourde deutérés.
- Le sixième chapitre présente l'influence de l'énergie déposée lors de la collision sur la distribution de vitesse des molécules évaporées.

Sommaire

Résumé.....	5
Abstract.....	6
Introduction générale	7
Sommaire	12
Chapitre 1: La méthode COINTOF-VMI : mesure de la distribution de vitesse de molécules évaporées d'une nanogoutte d'eau protonée.....	18
Introduction.....	18
1. La méthode COINTOF-VMI	18
1.1. Principe de la méthode	18
1.2. La production et la sélection en masse de l'ion moléculaire avant la collision	20
1.3. La détection corrélée	21
1.4. Mesure de la position des impacts des fragments sur le détecteur	23
1.5. Dispositif d'acquisition des données et mise en forme pour l'analyse multiparamétrique	25
1.6. Validation de la reconstruction des positions des impacts.....	26
1.7. Détermination de la position des impacts des fragments neutres à partir du centre de la distribution.....	28
1.8. Distribution des impacts des fragments neutres pour un canal de dissociation donné.....	31
2. De la distribution des impacts des fragments neutres à la distribution des vitesses des molécules évaporées	33
2.1. La simulation Monte-Carlo du détecteur : d'une distribution de vitesse à la distribution d'impact associée.....	33
2.2. Résolution du problème inverse par unfolding	38
3. Regard sur l'ensemble des événements enregistrés lors d'une expérience	45
4. Mesure du bruit de fond.....	50

4.1. Le bruit de fond MCP	50
4.2. Le bruit de fond faisceau.....	52
5. Fenêtre d'observation et temps caractéristique pour l'évaporation d'une molécule ..	54
5.1. Simulation des trajectoires des fragments dans le dispositif de détection COINTOF-VMI.....	54
5.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux	58
Conclusion	59
Bibliographie du chapitre 1.....	61

Chapitre 2: Mesure de sections efficaces et de rapports de branchement dans le cadre de la méthode COINTOF-VMI..... 64

Introduction.....	64
1. Mesure de l'efficacité de détection	64
2. Mesure de rapports de branchement	71
3. Mesure de sections efficaces.....	78
4. Spectroscopie du nombre de fragments détectés	82
Conclusion	89
Bibliographie du chapitre 2.....	91

Chapitre 3: Distribution de la vitesse d'une molécule évaporée d'un agrégat d'eau protoné après collision avec un atome d'argon à 8 keV 94

Introduction.....	94
1. Évaporation d'une seule molécule.....	94
1.1. Distributions de vitesse de la molécule évaporée	97
1.2. Distributions de vitesse et calculs de dynamique moléculaire.....	104
1.3. Evolution de la partie basse vitesse de la distribution en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte.....	107
1.4. Énergie cinétique libérée : KER.....	109
2. Étude de la proportion entre événements de type Maxwell-Boltzmann et événements non-ergodiques.....	111

2.1. Modèle avec excitation locale.....	111
2.2. Méthode de calcul des contributions relatives des événements de type Maxwell-Boltzmann et des événements non-ergodiques dans la distribution de vitesse.....	114
2.3. Évolution de la proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non-ergodiques en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte.....	116
Conclusion	118
Bibliographie du chapitre 3.....	120

Chapitre 4: Évaporation séquentielle de plusieurs molécules : mesure de la distribution de la vitesse des molécules évaporées..... 123

Introduction.....	123
1. Distributions des impacts des molécules neutres pour les nanogouttes ayant évaporé plusieurs molécules.....	123
2. Distributions de vitesse des molécules évaporées dans le cas de l'évaporation de deux molécules	124
3. Distribution de vitesse pour l'évaporation de trois molécules.....	126
4. Vitesse moyenne et largeur à mi-hauteur pour la partie basse vitesse de la distribution	128
5. Simulation Monte-Carlo de la distribution de vitesse pour l'évaporation de plusieurs molécules à partir des distributions expérimentales mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule.....	130
6. Contribution des événements non-ergodiques dans les distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation de deux molécules	133
7. Évaporation de plus de trois molécules : l'exemple de l'hexamère	136

Chapitre 5: Distribution de la vitesse des molécules évaporées d'un agrégat d'eau lourde deutéré..... 139

Introduction.....	139
1. Production et sélection en masse des agrégats d'eau lourde deutérés	139
2. Évaporation d'une seule molécule d'eau	140

2.1. Comparaison des distributions des vitesses mesurées pour $D^+(D_2O)_n$ et $H^+(H_2O)_n$, pour $n = 2-10$	140
2.2. Comparaison avec les distributions calculées par simulation de dynamique moléculaire.....	142
3. Distribution de la vitesse des molécules évaporées pour l'évaporation de deux et trois molécules	144
4. Comparaison de la composante à basse vitesse des distributions mesurées pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules	146
4.1. Caractéristiques de la partie basse vitesse de la distribution	146
4.2. Valeur moyenne de l'énergie cinétique libérée lors de l'évaporation d'une molécule.....	147
5. Proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non-ergodiques.....	149
Conclusion	150
Bibliographie du chapitre 5.....	151

Chapitre 6: Influence de la quantité d'énergie déposée lors de la collision sur la distribution des vitesses des molécules évaporées 153

Introduction.....	153
1. Distribution de vitesses de la molécule évaporée par le tétramère d'eau protoné après collision sur une cible d'argon ou une cible d'hélium.....	153
2. Distribution de vitesses calculées pour une excitation locale d'énergie déposée fixée	156
2.1. Distributions calculées de l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules pour une excitation locale d'énergie déposée fixée : le cas du tétramère	157
2.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux	160
3. Distribution de vitesse des molécules évaporées pour le tétramère d'eau protoné après collision avec un atome d'argon à différentes énergies incidentes.....	162
4. Distribution de vitesse de la molécule évaporée pour le dimère d'eau protoné après collision avec un atome d'argon à différentes énergies incidentes.....	166
5. Distribution de vitesse de la molécule évaporée pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n = 2-8$, après collision avec un atome d'argon à même vitesse incidente.....	168

5.1. Comparaison avec les distributions mesurées pour des agrégats $H^+(H_2O)_n$, n = 2-10, à la même vitesse incidente.	168
5.2. Caractéristiques de la partie basse vitesse de la distribution	169
5.3. Proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non- ergodiques en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte.....	170
Conclusion	171
Bibliographie du chapitre 6.....	174
Conclusion générale.....	177
Table des figures.....	181

Chapitre 1: La méthode COINTOF-VMI : mesure de la distribution de vitesse de molécules évaporées d'une nanogoutte d'eau protonée

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental et du principe de la mesure de la distribution de vitesse d'une molécule évaporée d'une nanogoutte d'eau. Puis, plusieurs aspects expérimentaux seront discutés : l'identification des événements d'une expérience, l'analyse du bruit dans les distributions mesurées et la question de l'influence de la durée de la fenêtre d'observation.

1. La méthode COINTOF-VMI

1.1. Principe de la méthode

Le groupe IPM a développé un appareil de spectrométrie de masse de type MS/MS permettant de détecter sur un même détecteur les fragments neutres et chargés issus de la dissociation d'un ion précurseur, préalablement sélectionné en masse et en vitesse. Le principe de cette technique de détection par temps de vol appelée COINTOF (*Correlated Ion and Neutral Time Of Flight*) [1,2] associée à une méthode d'imagerie de vecteur vitesse (VMI – *Velocity Map Imaging*) repose sur la détection corrélée des différents fragments issus d'une même dissociation. L'ion parent, préalablement sélectionné en masse et en vitesse, interagit avec un atome cible en condition de collision unique pouvant amener à sa dissociation en fragments de différentes natures (c.-à-d. : fragments neutres et chargés). Les fragments neutres issus de la dissociation conservent la vitesse des ions incidents, leur temps de vol est donc connu. Cette technique repose sur la capacité à détecter les fragments neutres et chargés sur le détecteur composé d'une paire de galettes à micro-canaux (MCP – *Micro Channel Plate*) montées en chevron et d'une anode à fils, ou anode à ligne à retard (DLA – *Delay Line Anode*). Les fragments chargés sont accélérés suivant leur rapport masse sur charge (m/z) ce qui modifie leur instant d'arrivée. C'est la mesure de la différence de temps

d'arrivée des différents fragments qui permet leur identification. Ces différents temps sont enregistrés et étiquetés pour chaque ion incident dissocié. L'enregistrement se fait événement par événement c'est-à-dire que l'on enregistre les temps d'arrivée des fragments issus d'une même dissociation, et ce, dissociation après dissociation. C'est le rapport entre l'intensité du faisceau et la largeur de la fenêtre d'enregistrement qui permet cet enregistrement, événement par événement. Ainsi, il est possible de conserver l'information sur la corrélation dans la production de fragments neutres et chargés. Les stratégies d'analyse statistique empruntées à la physique des hautes énergies sont basées sur la multiplicité des fragments de la dissociation d'un ion précurseur, et sur la corrélation entre la production des fragments neutres et chargés. Le système d'imagerie est possible grâce à la DLA qui permet la détermination de la position de l'impact de chacun des fragments détectés.

La figure 1.1 montre une vue schématique du fonctionnement de la méthode COINTOF-VMI avec l'exemple d'un agrégat d'eau protoné comme ion précurseur accéléré à 8 keV.

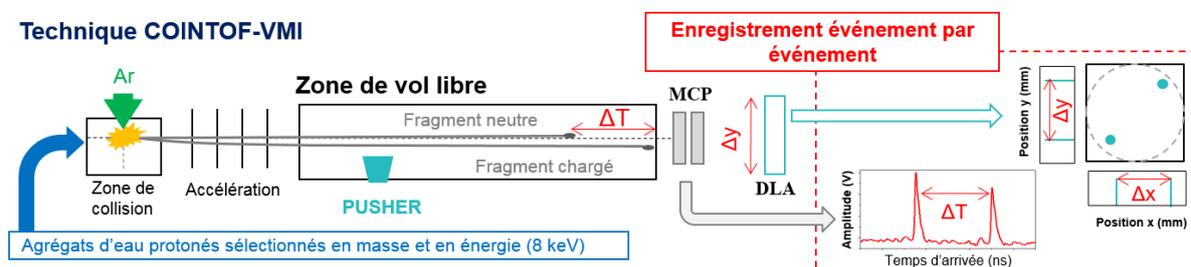


Figure 1.1 : Vue schématique de la technique COINTOF-VMI.

Les agrégats incidents, sélectionnés en masse et en vitesse, arrivent dans la chambre de collision à travers un collimateur de 1 mm d'ouverture. La densité du jet effusif de la cible gazeuse est contrôlée de façon à réaliser des expériences en condition de collision unique. Le jet de la cible est obtenu par détente d'un gaz à travers un capillaire de diamètre inférieur à 2 mm, dont la direction est perpendiculaire à celle du faisceau incident. Après la collision, l'agrégat peut se dissocier par évaporation d'une ou plusieurs molécules d'eau. Le temps de vol se situe juste après la chambre de collision et comporte deux zones principales : une zone d'accélération et une de vol libre.

L'accélération permet l'analyse en masse des ions fils (le résidu protoné après évaporation) qui seront accélérés en fonction de leurs masses. Plus le résidu chargé de l'agrégat est léger plus il est accéléré, et par conséquent plus la différence de temps d'arrivée avec les fragments neutres est grande. La différence de potentiel appliquée pour l'accélération est de -1,7 kV et a lieu au minimum 80 ns après la collision. Ce temps correspond à la traversée de la zone d'extraction située entre la chambre de collision et le début de l'accélération. Le temps typique d'une évaporation est de quelques picosecondes [3]. Ainsi, un agrégat excité lors d'une collision a un temps suffisant pour évaporer une ou plusieurs molécules d'eau avant d'atteindre la zone d'accélération.

La zone de vol libre laisse un parcours où les fragments poursuivent leurs chemins vers le détecteur. Les ions ayant obtenu une vitesse supplémentaire, en plus de la vitesse initiale de l'agrégat incident, arrivent en avance sur le détecteur par rapport aux fragments neutres. Dans cette zone de vol libre est présente une électrode, que l'on appelle *pusher*, pouvant être portée à un potentiel afin de dévier les ions selon leur vitesse sur le détecteur. Par conséquent, la déviation permet de séparer spatialement selon l'axe vertical les impacts des différents types de fragments en présence. Cette séparation spatiale s'ajoute à la séparation temporelle et n'est utilisée que dans certains cas particuliers comme la mesure de l'efficacité de détection ou l'étude des événements de « bruit ».

1.2. La production et la sélection en masse de l'ion moléculaire avant la collision

Le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (DIAM) est un outil dédié à l'étude des processus induits par irradiation à l'échelle du nanomètre, basé sur la combinaison de techniques issues de la physique des hautes-énergie, de la physique moléculaire et des agrégats, et de la spectrométrie de masse. Il produit notamment des faisceaux d'agrégats moléculaires sélectionnés en masse et en énergie.

La production du faisceau d'agrégats est décrite en détails dans la thèse de G. Bruny et dans une des publications associées [4,5]. Des agrégats neutres de différentes masses sont créés par détente supersonique du gaz moléculaire étudié (ici de l'eau) à travers un diaphragme de 20 μm . La détente dépend principalement de la taille de l'orifice, de la pression en amont et en aval de ce dernier, et de la température de stagnation. Le jet

d'agrégats neutres formé est ionisé par un faisceau d'électrons, d'énergie de 80 eV, produit par deux filaments de tungstène. Il en résulte la production d'une large variété d'agrégats dont, notamment, les agrégats d'eau protonés qui sont alors accélérés à une énergie comprise entre 2 à 10 keV avant de traverser un cône écorceur (*skimmer*), permettant de sélectionner le cœur du faisceau. La sélection en énergie est réalisée avec un déflecteur électrostatique et la sélection en masse avec un électro-aimant, ces deux dispositifs constituant le spectromètre de masse à double focalisation *ExB* de DIAM. Le déviateur électrostatique permet l'analyse en énergie des agrégats avec une précision de 0,26% et l'électro-aimant permet de sélectionner en masse, une fois l'analyse en énergie effectuée, avec une résolution de 1/181, dans les conditions de réglages actuelles. Cette résolution est en effet suffisante pour l'ensemble des expériences réalisées dans ce travail.

Le temps entre l'ionisation par impact d'électrons et la sélection en masse est de l'ordre de la milliseconde, laissant ainsi un temps suffisant pour la relaxation d'éventuels états métastables dont l'ordre de grandeur est la microseconde. Les agrégats sont produits avec une certaine quantité d'énergie interne, due à leur formation par impact d'électrons. Ils sont tous produits isolés dans la phase gazeuse, leur empêchant ainsi toute thermalisation par chocs avec d'autres agrégats. Ils sont produits avec une température de l'ordre de 150 K [6].

1.3. La détection corrélée

Tous ces différents fragments sont détectés par le même détecteur composé d'une paire de galettes à micro-canaux (MCP F2225-21SX, Hamamatsu) de 40 mm de diamètre, montées en chevron. Elles constituent un détecteur plan très utilisé dans les mesures de temps de vol. Elles sont équipées d'une anode à ligne à retard (DLA DLD40, Roentdek). La mesure de l'instant d'arrivée des fragments est assurée par les MCP. Chacune d'entre elles est une galette en céramique formée d'une matrice de canaux d'un diamètre de l'ordre de la dizaine de micromètres. L'impact d'une particule dans un canal produit l'émission d'électrons pour peu qu'elle possède une énergie suffisante. Ils sont ensuite accélérés grâce à une tension de polarisation de -1 400 V provoquant une cascade électronique. La surface efficace de détection, correspondant au cumul des faces d'entrée des canaux, est de l'ordre de 60% de la surface totale de la galette. L'assemblage en chevron des deux MCP permet d'obtenir un gain de l'ordre de 10^7 . La brève impulsion électrique induite sur la tension de polarisation du

détecteur est utilisée pour définir l'instant d'arrivée de la particule détectée. Les signaux donnés par la ligne à retard permettent la mesure de la position de l'impact sur le détecteur.

Lors de la dissociation, comme les fragments neutres conservent la composante de vitesse de l'agrégat parent, leur instant d'arrivée est constant, au premier ordre. Ce temps est utilisé comme référence de temps pour chaque événement de dissociation. Ainsi, la différence des temps de détection entre l'ion et les produits neutres, Δt , est caractéristique de la masse de l'ion et permet son identification. Cette détection corrélée en temps permet de tracer l'histogramme des différences de temps d'arrivée, Δt , qui représente le spectre de masse des fragments chargés. Un exemple est présenté sur la Figure 1.2 pour une expérience de dissociation induite par collision (CID) du tétramère d'eau protoné $H^+(H_2O)_4$ accéléré à 8 keV sur une cible d'argon :

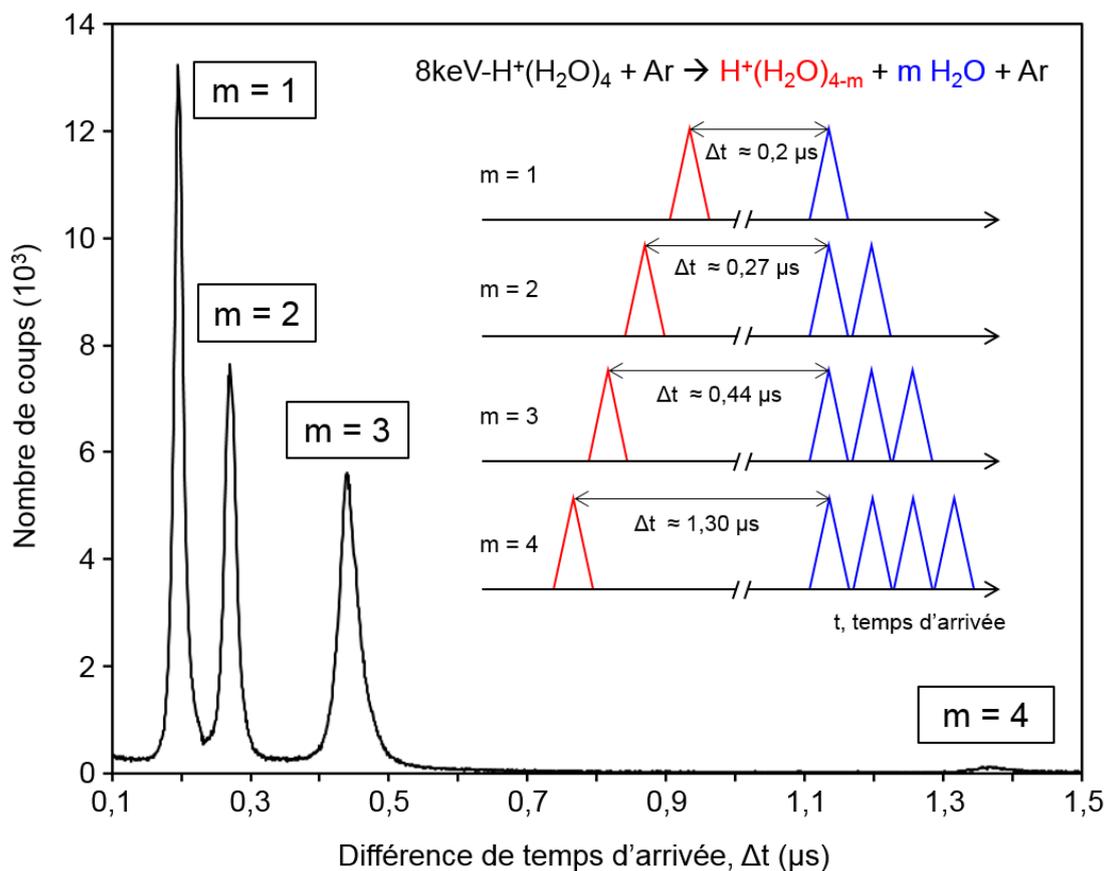


Figure 1.2 : Exemple d'un spectre de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation du tétramère d'eau protoné d'énergie incidente, 8 keV, induite par collision avec un atome d'argon.

L'étiquetage par ordre d'arrivée des fragments permet de tracer la différence de temps entre le premier et le second impact (*hit*) détecté. On observe la présence de plusieurs pics indiquant les différentes voies de dissociation de l'agrégat associées à l'évaporation d'une ou de plusieurs molécules d'eau. Plus l'ion est léger, plus il est accéléré et plus son instant d'arrivée diffère de celui des molécules d'eau évaporées. La différence de l'instant d'arrivée des fragments est donc caractéristique du canal de dissociation suivi par l'agrégat incident et forme un pic sur l'histogramme. Le tétramère d'eau peut se dissocier suivant quatre voies : L'évaporation d'une molécule H_2O ($m = 1$) associée au résidu $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ et correspondant au pic situé le plus à gauche dans la gamme de Δt comprise entre 0,17 et 0,23 μs avec un maximum autour de 0,20 μs ; l'évaporation de deux molécules H_2O ($m = 2$) associée au résidu $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ se situe entre 0,24 et 0,30 μs avec un maximum situé autour de 0,270 μs ; et l'évaporation de trois molécules H_2O ($m = 3$) associée au résidu H_3O^+ se situe entre 0,40 et 0,50 μs avec un maximum autour de 0,44 μs . On observe aussi, dans de moindres proportions, la dissociation de l'ion H_3O^+ associée à la détection du proton qui se situe entre 1,31 et 1,43 μs , avec un maximum vers 1,37 μs . L'identification des ions est réalisée à l'aide d'une simulation Monte-Carlo du système de détection par temps de vol COINTOF qui sera expliquée en détails dans la partie 5 de ce chapitre.

1.4. Mesure de la position des impacts des fragments sur le détecteur

L'imagerie de la position des impacts sur le détecteur est possible grâce à la DLA, ce système de détection est composé de deux fils conducteurs enroulés de façon à former un réseau horizontal et un réseau vertical. Suite à l'impact d'une particule, la charge créée par le passage des électrons issus des MCP induit un signal électrique qui se propage vers les extrémités de chaque fil. Chacun des fils code une coordonnée (x et y, respectivement) du point d'impact sur le détecteur. La différence de temps d'arrivée du signal à leurs extrémités est proportionnelle à la position de l'impact, il est alors possible d'en déduire la position de l'impact en connaissant la vitesse de propagation du signal dans les fils, v_s . Elle est égale à 0,68 $\text{mm}\cdot\text{ns}^{-1}$ selon la notice du constructeur [7], et de l'ordre de $0,69 \pm 0,01 \text{ mm}\cdot\text{ns}^{-1}$ par mesure expérimentale.

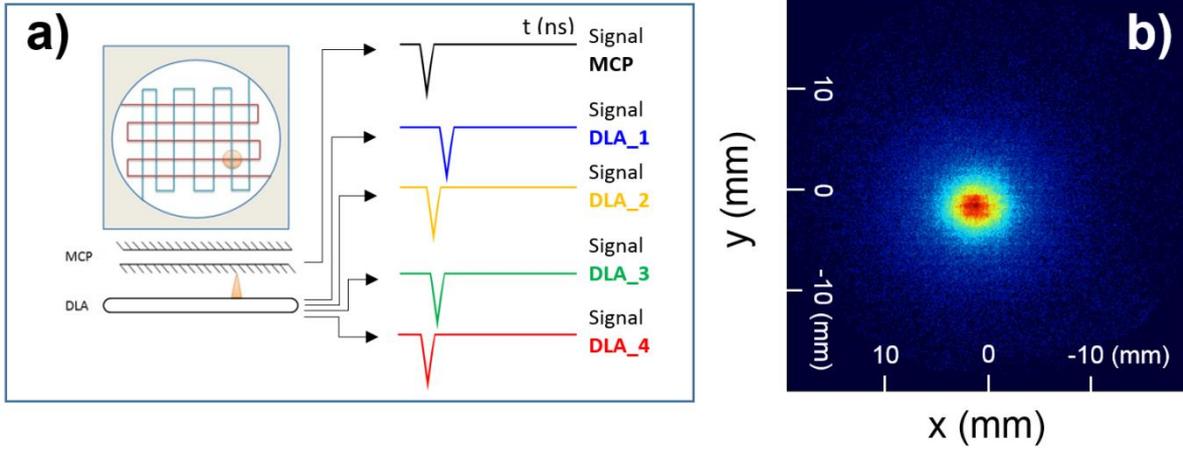


Figure 1.3: Mesure des impacts sur le détecteur à partir des signaux produits en sortie du détecteur MCP-DLA.

Les coordonnées x et y de l'impact de la particule sur le détecteur de chacun des fragments peuvent être calculées avec une résolution inférieure au dixième de millimètre selon ces équations :

$$x = v_s(t_{DLA_2} - t_{DLA_1}) \quad (1.1)$$

$$y = v_s(t_{DLA_4} - t_{DLA_3}) \quad (1.2)$$

où t_{DLA_1} et t_{DLA_2} , et t_{DLA_3} et t_{DLA_4} sont les temps de parcours du signal vers chacune des extrémités du fil. Les extrémités 1 et 2 appartiennent au fil codant la coordonnée horizontale (x) et les extrémités 3 et 4 pour la coordonnée verticale (y). La figure 1.3 a) illustre le fonctionnement du détecteur MCP-DLA. Pour chaque particule détectée 5 signaux sont produits : un signal par les MCP et quatre par la DLA. La figure 1.3 b) montre un exemple des impacts de molécules d'eau évaporées de l'agrégat $H^+(H_2O)_4$ accéléré à 8 keV après collision avec une cible d'argon (tous canaux de dissociation confondus).

1.5. Dispositif d'acquisition des données et mise en forme pour l'analyse multiparamétrique

Les cinq signaux produits par le détecteur sont mis en forme par un discriminateur rapide. Celui-ci introduit un temps mort dans la chaîne de mesure. L'arrivée de deux signaux successifs dans une voie de mesure ne donnera deux mesures de temps que si les pulses sont séparés d'au moins 10 ns. La mesure de l'instant d'arrivée de chaque *hit* pour les cinq signaux dans une fenêtre d'acquisition est effectuée par une carte TDC (*Time to Digital Converter*) multivoies, chaque voie pouvant enregistrer jusqu'à 16 *hits* par événement [5]. On appelle événement, chaque déclenchement de la fenêtre d'acquisition dont la durée est fixée à 4 μ s. Cette fenêtre est déclenchée par l'arrivée d'un signal sur les MCP. L'intensité du faisceau incident est toujours inférieure à 500 coups.s⁻¹, afin de minimiser la probabilité que deux agrégats incidents arrivent dans la même fenêtre de temps.

Ainsi, un événement peut correspondre à la détection d'un agrégat non dissocié. Dans le cas de la détection des fragments d'un agrégat dissocié, l'événement comporte plusieurs impacts correspondant aux fragments neutres et chargés. Ainsi plusieurs *hits* sur chacune des 5 voies du détecteur sont enregistrés. Ces *hits* sont numérotés par ordre d'arrivée sur chaque voie et c'est l'enregistrement, événement par événement, de l'ensemble des informations fournies par le système de détection qui permet de conserver la corrélation des informations associées aux fragments d'un même agrégat. La chaîne d'acquisition « TDC » permet donc d'observer l'ensemble des événements de dissociation d'une expérience mais également l'enregistrement d'événements ne comportant qu'un seul *hit* associé aux agrégats non-dissociés afin d'obtenir des informations sur le faisceau incident.

Une seconde chaîne d'acquisition [2,8] permet l'enregistrement de l'évolution temporelle du signal dans une fenêtre d'acquisition par un convertisseur analogique-numérique (ADC – *Analog to Digital Converter*) rapide permettant d'échantillonner le signal à 8 GHz (125 ps) pour le signal issu de la MCP et à 2 GHz (500 ps) pour chacune des voies de la DLA. Cela permet de s'affranchir du temps mort imposé par le discriminateur, mais augmente aussi de manière significative le nombre d'informations à stocker par événement. Les données issues de cette deuxième chaîne d'acquisition n'ont pas été utilisées dans le cadre de ce travail.

Les données enregistrées sont régulièrement stockées et formatées durant l'acquisition. Une analyse dite *on-line*, en quasi-temps réel, sert à valider la qualité des données et de contrôler le bon déroulement de l'expérience. Après chaque semaine de mesure, les données sont transférées dans l'environnement iRODS (*Integrated Rule-Oriented Data System*) au Centre de Calcul de l'IN2P3 (CCIN2P3). Pour manipuler les données, les mettre en forme et réaliser l'analyse dite *off-line*, des codes spécifiques en langage SHELL et C/C++ ont été développés [8]. Ces derniers traitent et exportent les données brutes issues de l'expérience vers l'environnement ROOT [9] développé par le CERN. ROOT a été conçu pour l'analyse de données multiparamétriques des expériences en physique des particules. Des analyses de données multiparamétriques peuvent être effectuées sur l'ensemble des événements ou par sélection d'une partie. Il est possible de tracer les histogrammes montrant les valeurs prises par un paramètre ou une combinaison de paramètres pour l'ensemble des événements ou pour seulement une partie, suivant des critères de sélection associés aux valeurs d'autres paramètres. On peut aussi tracer des diagrammes de corrélation entre plusieurs paramètres.

1.6. Validation de la reconstruction des positions des impacts

Pour assurer la qualité de la reconstruction des impacts, on introduit deux grandeurs invariantes appelées S_x et S_y pour chaque *hit*. Ces grandeurs sont définies de la manière suivante :

$$S_x = t_{DLA_1} + t_{DLA_2} - 2t_{MCP} \quad (1.3)$$

$$S_y = t_{DLA_3} + t_{DLA_4} - 2t_{MCP} \quad (1.4)$$

Soustraire deux fois le temps de la MCP permet de ramener tous les signaux à la même origine, S_x et S_y ont ainsi la même valeur pour chaque particule détectée. Ainsi, pour chaque groupe de hits détectés sur les cinq voies du détecteur, on peut calculer la valeur des deux invariants. Sur la Figure 1.4 b) est présenté un graphique de S_y en fonction de S_x et les projections selon chacun des axes. On constate une zone dense, contenant plus de 99 % des événements, comprise entre 11 ns et 12,5 ns pour S_x et entre 9 ns et 11 ns pour S_y . Elle correspond aux événements où la position de l'impact sur le détecteur est correctement reconstruite. Les fluctuations des valeurs de S_x et S_y sont liées aux amplitudes des signaux et des seuils des discriminateurs, la largeur à mi-hauteur est d'environ de 0,75 ns, ce qui

correspond à une résolution en temps pour la chaîne d'acquisition (TDC, discriminateur,...) inférieure à 0,25 ns. On remarque également des événements périphériques, très minoritaires au regard des projections, entourant la zone d'intérêt qui correspondent aux cas où l'impact est mal reconstruit. Les structures observables sont caractéristiques de l'origine de ces mauvaises reconstructions.

En effet, l'amplitude d'un ou plusieurs des signaux associés à la détection d'un fragment peut ne pas dépasser le seuil imposé par les discriminateurs. Si un des cinq signaux vient à manquer alors la position de l'impact n'est pas reconstruite correctement. La Figure 1.4 a) schématise un exemple d'un événement où deux particules sont vues par les MCP mais le signal du premier *hit* est absent sur un des fils. Le point d'impact de la particule n'est pas correctement reconstruit pour le *hit* n°1 car le signal utilisé pour le fil 1 est celui du *hit* n°2 qui ne correspond pas à la même particule détectée. Par conséquent, la valeur de S_x calculée pour le *hit* n°1 n'est pas celle attendue et elle participe aux événements périphériques observés sur la figure 1.4 b).

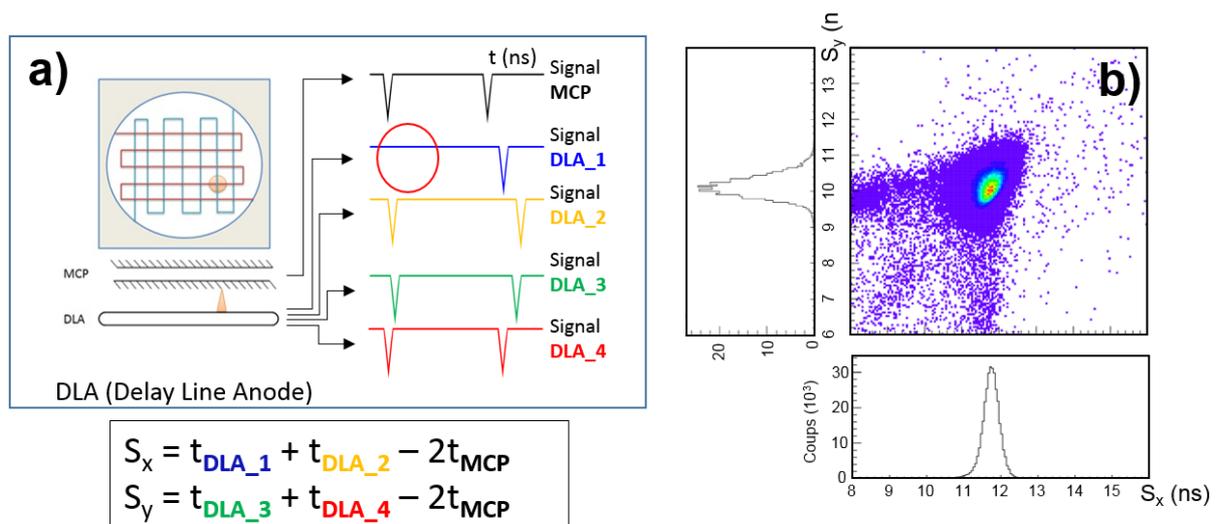


Figure 1.4: Validation de la reconstruction des impacts sur le détecteur.

Une ligne horizontale correspond aux cas où un ou les deux signaux de la particule selon la coordonnée x n'a pas été observé, c'est alors l'instant d'arrivée de la particule suivante qui est utilisé pour la reconstruction tandis que les signaux selon y correspondent à la même particule vue par les MCP. De même, pour une ligne verticale où dans ce cas l'erreur est passée sur le

fil codant y. Une ligne oblique correspond aux cas où au moins un *hit* manque sur les deux fils à la fois.

En amont de toute analyse, on sélectionne donc la zone où les valeurs de S_x et S_y sont correctes de façon à éliminer toutes les erreurs d'étiquetage des différents *hits*. Ainsi, on s'assure que les 5 signaux pour chaque *hit* mesuré correspondent bien à la même particule. De ce fait, on s'assure que les distributions d'impact sur le détecteur sont bien reconstruites.

1.7. Détermination de la position des impacts des fragments neutres à partir du centre de la distribution

Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode de détection COINTOF permet, pour une même expérience, d'avoir accès aux informations sur le faisceau incident, les agrégats non-dissociés, en plus des informations sur les agrégats dissociés. La Figure 1.5 a) montre l'image de la distribution d'impact du faisceau incident de $H^+(H_2O)_4$, accéléré à 8 keV, n'ayant pas interagit avec la cible. La seconde distribution (b) quant à elle représente l'image des impacts des molécules d'eau évaporées de la nanogoutte, suite à une dissociation induite par collision (CID), pour l'ensemble des canaux de dissociation.

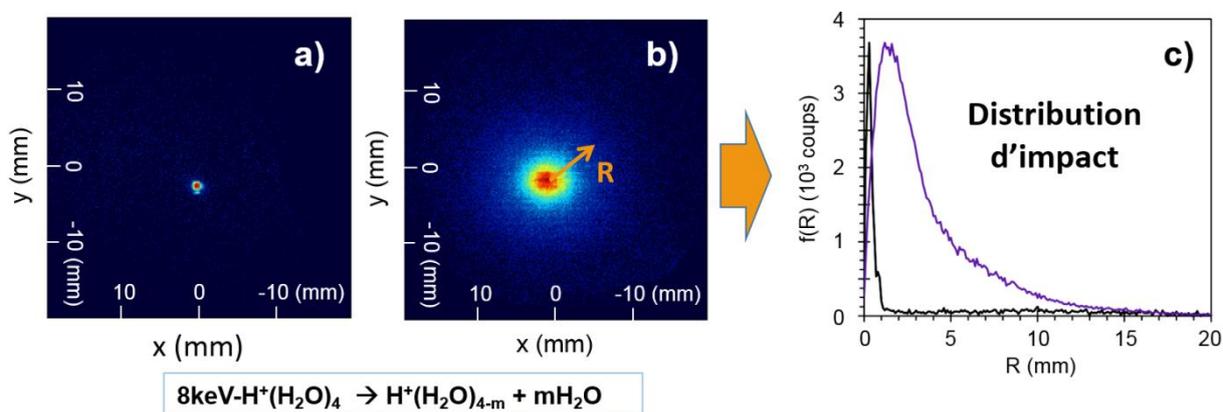


Figure 1.5: a) et b), Distributions d'impact à deux dimensions du faisceau d'agrégats incidents et des molécules d'eau évaporées (tous canaux de dissociation confondus) pour l'agrégat $H^+(H_2O)_4$ accéléré à 8 keV. c), Distributions d'impact à une dimension, R , des molécules d'eau évaporées (courbe violette) et du faisceau d'agrégats incidents (courbe noire, normalisée au maximum de la courbe violette).

De manière évidente, on remarque que la distribution des impacts des molécules d'eau évaporées est bien plus large que celle des agrégats non dissociés. Lorsqu'une molécule est évaporée, elle acquiert une vitesse additionnelle orientée de manière aléatoire dans le centre de masse de l'agrégat. Dans le référentiel du laboratoire, cette vitesse, liée à l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation de l'agrégat, vient s'ajouter à la vitesse de l'agrégat incident. Ainsi, la position de l'impact est directement liée à la projection sur le plan du détecteur de la vitesse de la molécule évaporée dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat. Les deux distributions présentées dans la figure 1.5 possèdent une symétrie radiale. Il est alors possible de les caractériser en termes de distance entre la position de l'impact et la position du centre de la distribution. Cette distance, que l'on appellera R , permet de tracer les histogrammes présentés sur la figure c) associés aux distributions à deux dimensions a) et b). La distribution d'impact du faisceau incident (courbe noire) est normalisée au maximum de celle des molécules d'eau évaporées (courbe violette). Ici aussi, on remarque que la distribution du faisceau est beaucoup moins large que celle des molécules évaporées, d'environ un facteur 7.

L'orientation de la vitesse additionnelle prise par les molécules d'eau évaporées étant aléatoire, le centre des distributions de molécules d'eau doit être aligné avec le centre du faisceau avant la collision, c'est-à-dire avant le passage dans le détecteur COINTOF. En effet, les fragments neutres ne subissent pas l'effet des différents champs électriques dans le temps de vol et le centre de la distribution des fragments neutres est le même pour tous les fragments neutres issus des différents canaux de dissociation. La détermination de ce centre, de coordonnées $(x_0 ; y_0)$, s'effectue par le calcul du barycentre des impacts considérés. La figure 1.6 montre un autre exemple de distribution en R pour différents secteurs du détecteur.

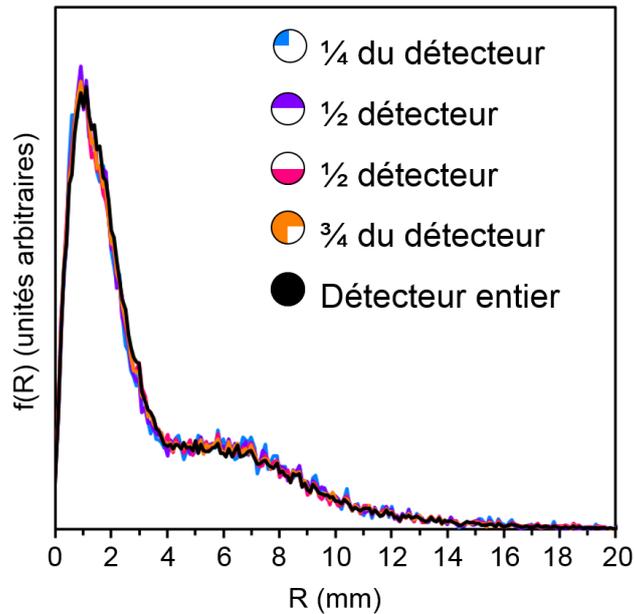


Figure 1.6: Mise en évidence de la symétrie des distributions des fragments neutres.

La distribution reste inchangée que l'on prenne soit un quart du détecteur (courbe bleue), soit une moitié (courbes violette et rose), soit trois quarts du détecteur (courbe orange) ou la totalité (courbe noire). Ceci est la preuve, d'une part, que les distributions à deux dimensions possèdent effectivement une symétrie radiale et, d'autre part, que le centre a été correctement déterminé. Ceci implique également la possibilité de pouvoir retirer des portions de détecteur sans compromettre l'analyse des distributions. En effet, après plusieurs mois d'expérience, il se peut qu'une perte locale d'efficacité apparaisse sur les MCP du fait de l'impact du faisceau incident, toujours localisé dans la même zone. Durant nos expériences, nous appliquons toujours une faible tension sur le *pusher* (de l'ordre de -30 V) de façon à dévier légèrement le faisceau afin ne pas endommager la partie centrale du détecteur et de pouvoir retirer cette zone endommagée lors des analyses, si nécessaire. Cette zone de plus faible efficacité, de l'ordre de 1 mm², peut avoir pour effet de déformer la distribution des particules neutres en périphérie et de fausser la détermination directe du centre, par le calcul du barycentre. Dans ce cas, un code C++ est utilisé pour la détermination des coordonnées du centre. Le détecteur est coupé en tranche selon les axes x et y, et le centre y est calculé pour chacune des tranches. Le tracé de ces valeurs selon les deux directions permet d'isoler la zone de moindre efficacité et donc d'avoir accès à la position du centre. La validation du code a été effectuée lors d'un changement de détecteur, les valeurs obtenues sont en parfait accord avec celles obtenues par le barycentre pour une même expérience.

1.8. Distribution des impacts des fragments neutres pour un canal de dissociation donné

La distribution en position présentée sur la Figure 1.6 est celle de l'évaporation d'une seule molécule par le tétramère d'eau protoné. La séparation des canaux de dissociation est possible grâce à la différence de temps d'arrivée entre les fragments chargés et molécules d'eau évaporées. L'accumulation de toutes les valeurs de Δt durant l'expérience permet de tracer le spectre de masse des fragments chargés, un exemple est présenté sur la Figure 1.7 toujours pour l'expérience $8 \text{ keV-H}^+(\text{H}_2\text{O})_4 + \text{Ar} \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{4-m} + m\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ ($m = 1, 2, 3, 4$). Le pic rouge est la signature de l'évaporation d'une molécule d'eau, le pic bleu de l'évaporation de deux molécules et le vert, de l'évaporation de trois molécules.

Pour chaque canal d'évaporation est présentée la distribution d'impact des molécules d'eau associées (le second *hit* mesuré). Deux sélections sont effectuées pour les obtenir, d'abord une sélection temporelle du pic dans l'histogramme des Δt afin de ne sélectionner que les événements dont la différence de temps d'arrivée correspond au canal d'évaporation étudié. Ensuite, une sélection spatiale sur les ions fils (*hit* n°1) est réalisée. Comme les impacts de ces ions sont très localisés, on peut retirer la portion du détecteur ne les accueillant pas et ainsi s'affranchir de certaines coïncidences fortuites (les coïncidences fortuites et le bruit sont discutés dans les parties 3 et 4 de ce chapitre). L'évolution des distributions d'impact met en évidence un élargissement avec le nombre de molécules évaporées et un étalement des valeurs les plus probables. Pour $m = 2$ et 3 , les distributions d'impact présentées ici sont celles de la première molécule arrivant sur le détecteur. Cette molécule n'est pas obligatoirement la première évaporée car tout dépend de l'orientation de la vitesse supplémentaire obtenue par chaque molécule durant l'évaporation. Ces distributions représentent donc la distribution des impacts des molécules évaporées, et pas seulement celle de la première évaporée. Ces impacts sont liés à la vitesse emportée par la molécule lors de l'évaporation, nous allons maintenant décrire la méthode permettant le passage d'une distribution d'impact à une distribution de vitesse.

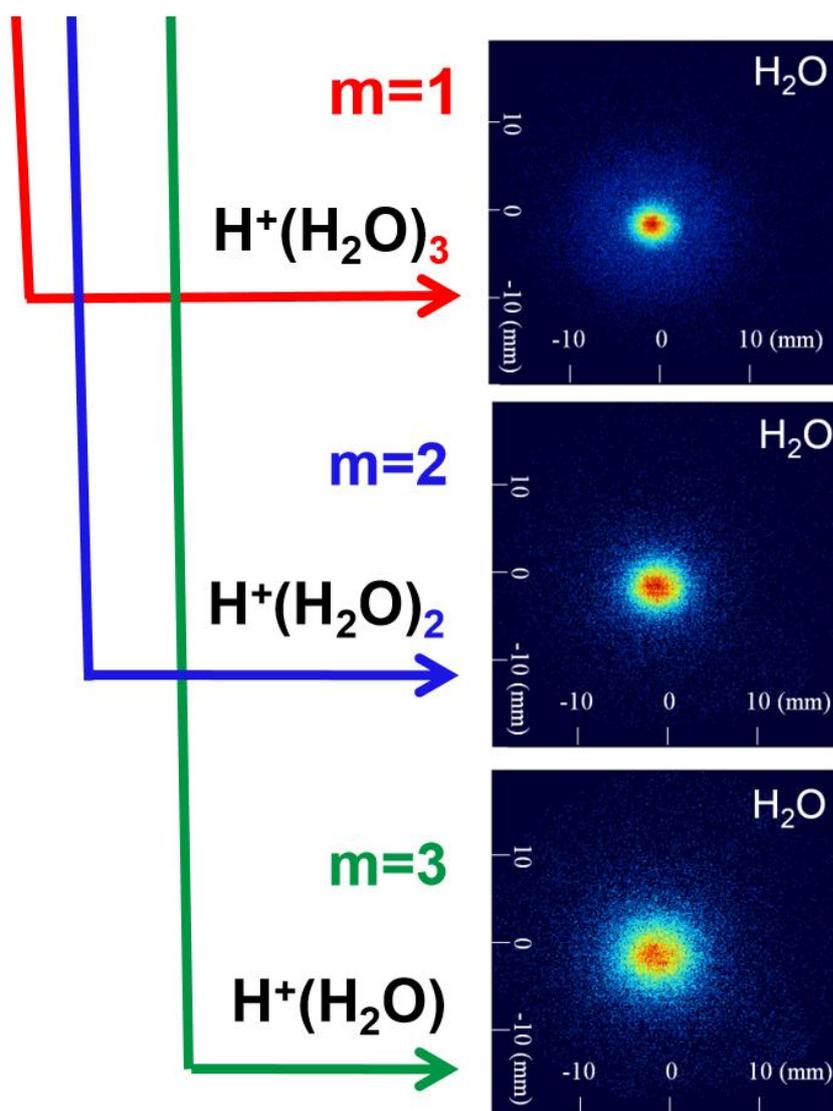
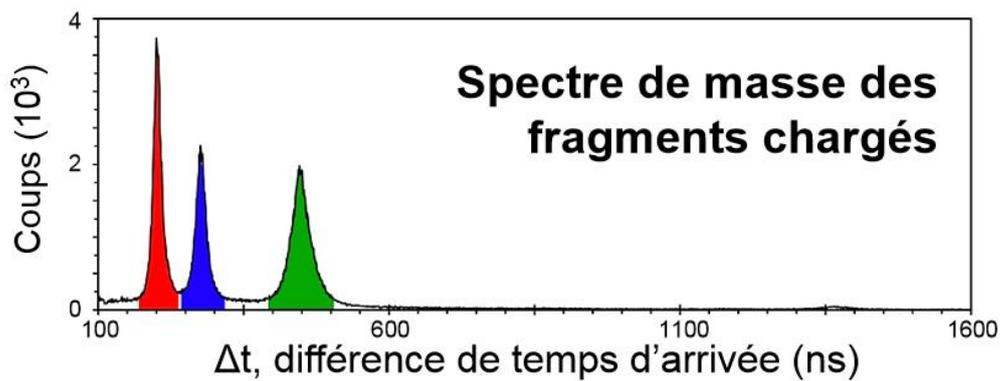


Figure 1.7 : Distributions des impacts des molécules d'eau évaporées pour un canal de dissociation spécifique. $m=1$ (rouge), évaporation d'une molécule d'eau, $m=2$ (bleu) évaporation de deux molécules d'eau, $m=3$ (vert), évaporation de trois molécules d'eau.

2. De la distribution des impacts des fragments neutres à la distribution des vitesses des molécules évaporées

Comme expliqué précédemment, suite à son excitation électronique lors de la collision unique, la relaxation dans la nanogoutte peut conduire à l'évaporation d'une ou plusieurs molécules. Lors de l'évaporation d'une molécule, les deux fragments emportent l'énergie cinétique libérée durant la dissociation. Dans le référentiel du centre de masse ces deux fragments partent dans une direction opposée, cette direction étant aléatoire. Cette vitesse vient s'ajouter dans le référentiel du laboratoire à la vitesse de l'agrégat incident. C'est la vitesse de la molécule évaporée, V , dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat incident qui est mesurée par la distribution d'impact des molécules d'eau sur le plan de détection. Par conservation de la quantité de mouvement, le résidu chargé de l'agrégat se dote d'une vitesse, dite de recul, qui est orientée à l'opposé de V et égale à $-\frac{m_{H_2O}}{m_{résidu}}V$. L'intérêt de la mesure avec le fragment neutre est l'indépendance des distributions mesurées par rapport aux tensions appliquées sur le système de temps de vol. De plus, elle possède une meilleure précision puisque l'on travaille avec le fragment le plus léger, qui possède la vitesse la plus grande. La reconstruction de la distribution des vitesses des molécules d'eau évaporées à partir de la distribution des impacts représente ce que l'on appelle un problème inverse, à savoir la détermination des causes d'un phénomène à partir des observations expérimentales de ses effets. La résolution de ce problème passe par une première étape de modélisation du phénomène, nous présenterons la simulation Monte-Carlo du détecteur permettant de décrire la projection des vitesses sur le plan du détecteur et l'identification des grandeurs d'influence. Ensuite, nous présenterons la technique d'imagerie de vecteur vitesse, COINTOF-VMI, développée permettant la détermination d'une distribution de vitesse à l'origine de la distribution d'impact mesurée expérimentalement.

2.1. La simulation Monte-Carlo du détecteur : d'une distribution de vitesse à la distribution d'impact associée

Dans le centre de masse de l'agrégat, chaque molécule est évaporée avec une composante de vitesse, \vec{V} , d'orientation aléatoire et équiprobable selon une sphère de rayon, $\|\vec{V}\|$. La

position de l'impact est reliée à la projection de \vec{V} sur le plan du détecteur. Cependant, une position d'impact donnée peut être le résultat de la projection de différents vecteurs, \vec{V} , dont la norme et l'orientation amènent à la même position une fois le détecteur atteint. La Figure 1.8 illustre ce principe :

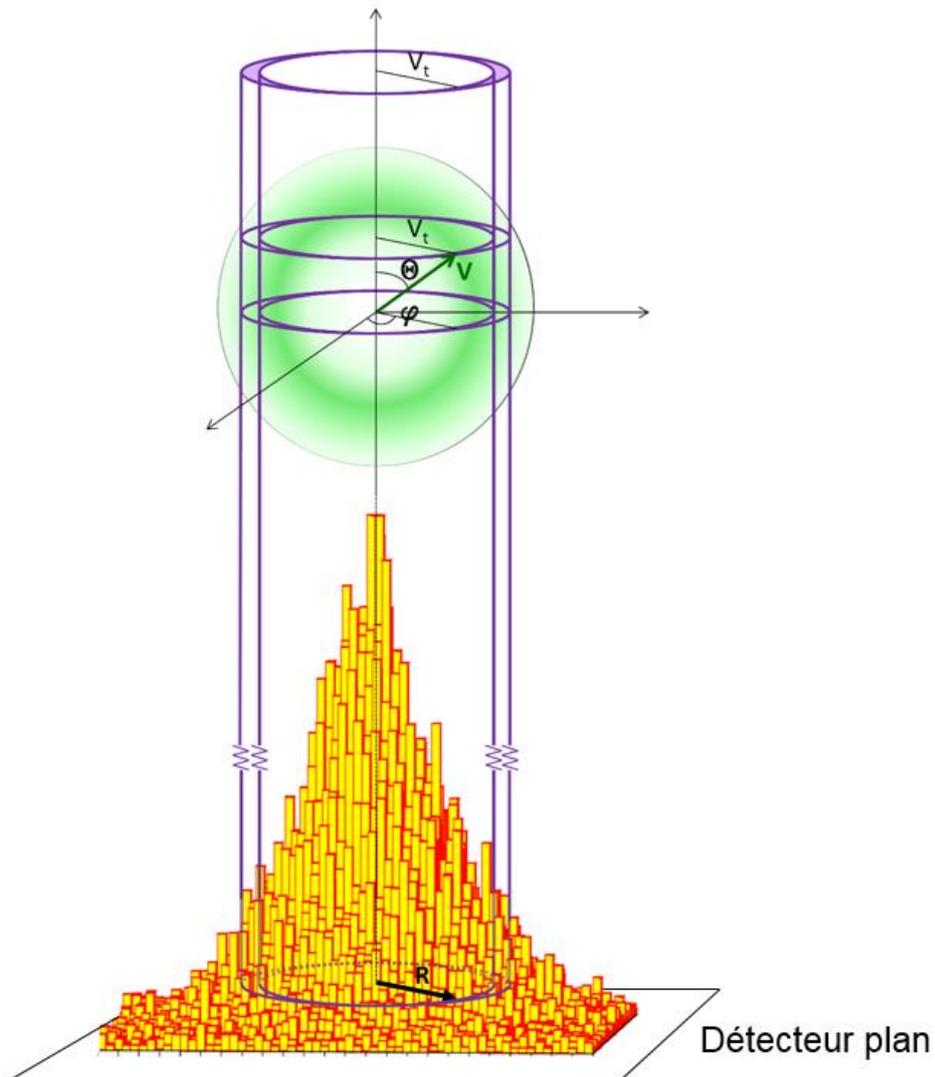


Figure 1.8: D'une distribution de vitesse des molécules évaporées dans le référentiel du centre de masse de chaque nanogoutte à la distribution mesurée des impacts des molécules évaporée.

C'est une schématisation de la sphère d'évaporation pour une vitesse, V , donnée dans le centre de masse de l'agrégat (en vert) et un exemple de distribution de position (en jaune) sur le plan du détecteur dans le référentiel du laboratoire. Chaque impact peut être caractérisé par sa distance, R , au centre de la distribution. Pour un intervalle, ou *bin*, de valeurs de R de 0,1 mm de large, par exemple, dans ce *bin* participent toutes les vitesses situées dans

l'intersection du cylindre creux d'épaisseur 0,1 mm ; c'est-à-dire toute une gamme de normes de vitesse et d'angles θ . Il existe donc plusieurs causes pour un même effet mesuré. Par ailleurs, il faut tenir compte des conditions expérimentales. En pratique, toutes les dissociations ne se font pas en un point, la taille du faisceau est également à prendre en compte. Ce problème peut être analytiquement formulé de la manière suivante :

$$f(R) = \iint f(V)f(V, R_0)F_f(R_0 - R)dVdR_0 \quad (1.5)$$

où :

- $f(R)$ est la distribution d'impact mesurée
- $f(V)$ est la distribution de vitesse.
- $f(V, R_0)$ est le facteur de projection pour un faisceau d'agrégat infiniment fin, centré en R_0 .
- $F_f(R_0 - R)$ est le facteur de forme du faisceau.

La Figure 1.9 a) présente la distribution d'impact simulée pour une unique valeur de vitesse ($V = 3538 \text{ m.s}^{-1}$) de la molécule évaporée et pour un faisceau infiniment fin centré en $x = 0$ et $y = 0$ (courbe orange). Cette distribution est la projection d'une sphère de rayon V sur le plan du détecteur. Ceci correspond au facteur de projection $f(V, R_0)$ qui vaut analytiquement (courbe rouge pointillée):

$$f(V, R_0) = \frac{4\pi R_0 V}{\sqrt{1 - \left(\frac{R_0 v_i}{VD}\right)^2}} \quad (1.6)$$

où :

- D est la longueur du temps de vol.
- v_i est la vitesse incidente de l'agrégat.

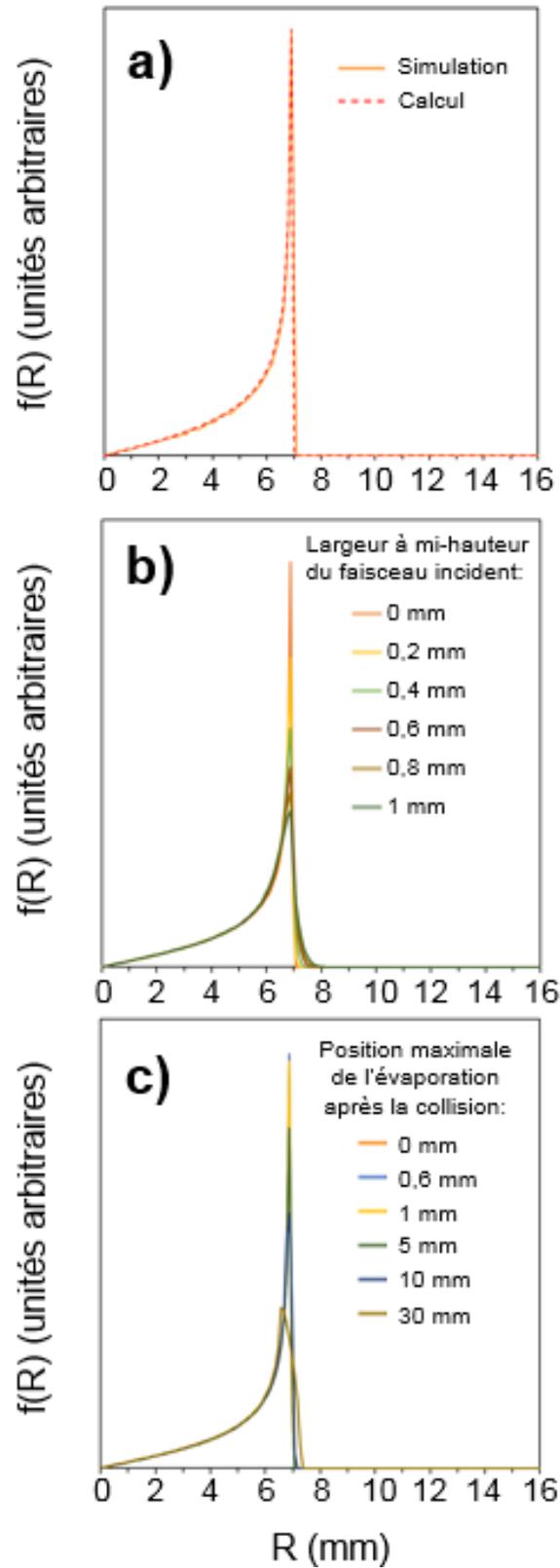


Figure 1.9: Simulation de distributions d'impact pour une valeur de vitesse donnée ($V = 3538 \text{ m.s}^{-1}$). a) dans le cas d'un faisceau infiniment fin, b) influence de la taille du faisceau, c) influence du lieu de l'évaporation après la collision.

On remarque donc qu'une vitesse donnée contribue à plusieurs valeurs de position. La Figure 1.9 b) montre l'influence de la forme du faisceau sur la projection, $F_f(R_0 - R)$, pour une taille allant d'un faisceau infiniment fin (0 mm) à une largeur à mi-hauteur de 1 mm, pour le même nombre d'événements (10^6). Le faisceau passe à travers un collimateur de 1 mm d'ouverture avant de rencontrer la cible et sa distribution est plutôt gaussienne avec des tailles typiques de 0,6-0,8 mm à mi-hauteur sur le détecteur. La largeur du faisceau incident est mesurée à chaque expérience. La simulation met en évidence une diminution du maximum et un étalement de la partie droite de la distribution avec l'augmentation de la taille du faisceau. La figure c), quant à elle, montre l'influence de la position de la dissociation après la collision. On remarque très peu de changement jusqu'à 1 cm puis une déformation un peu plus marquée pour 3 cm. L'accélération des ions a lieu environ 2,5 cm après la collision, laissant suffisamment de temps pour l'évaporation. On peut conclure que dans la configuration de l'expérience, le lieu de l'évaporation n'affecte que très peu le facteur de projection des vitesses. Les distributions en R mesurées sont la somme des projections sur le détecteur de toutes les vitesses possibles.

Cette simulation Monte-Carlo du détecteur est un programme C++, utilisé dans l'environnement ROOT, qui permet la simulation d'une distribution d'impact à partir d'une distribution de vitesse donnée. Les paramètres dont dépend la projection des vitesses sont la vitesse de l'agrégat étudié et la largeur à mi-hauteur du faisceau. La distribution de vitesse stockée dans un histogramme est chargée en début d'exécution du programme. Pour un événement, on réalise un tirage au hasard de la norme de la vitesse dans l'histogramme de la distribution de vitesse. Puis, on tire une orientation aléatoirement donnant un vecteur de 3 composantes (V_x , V_y , V_z). Comme il n'y a pas de direction privilégiée lors de l'évaporation, toutes les orientations sont équiprobables. La trajectoire de la molécule d'eau est ensuite calculée jusqu'au plan du détecteur, la position de l'impact (x ; y) est calculée, ainsi que sa distance par rapport au centre, R. Ceci est réalisé pour typiquement 10^6 événements. La distribution des positions d'impact (R) simulée est stockée dans un histogramme et exportée en fichier .txt. Le programme prend en compte un éventuel angle du faisceau incident avec le plan du détecteur et il est possible de donner un intervalle sur le lieu de l'évaporation après l'impact avec la cible, comme nous l'avons vu. Simuler une distribution d'impact à partir d'une distribution de vitesse nous permet de connaître la forme de la projection de chacune

des vitesses. Cette information est utilisée pour le passage de la distribution d'impact mesurée à la distribution de vitesse correspondante.

2.2. Résolution du problème inverse par unfolding

Un problème inverse consiste à déterminer des causes à partir de la connaissance des effets mesurés. Autrement dit, cela consiste à remonter à la distribution des causes à partir de la distribution mesurée. La difficulté de la résolution d'un tel problème réside dans le fait qu'il peut y avoir plusieurs causes pour un même effet. Cette non-unicité de la solution pose un premier problème car il est nécessaire de disposer d'informations sur le lien causes/effets. Considérons une distribution de n_C causes C pouvant donner n_E différents effets E :

$$C = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{n_C} \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

La description mathématique du problème inverse d'une distribution discrète à une dimension s'écrit grâce de l'équation de Fredholm :

$$E_j = \sum_i S_{ij} C_i \quad (1.8)$$

La matrice de réponse (ou de migration), S_{ij} , de dimension $n_C \times n_E$ permet le passage de la distribution des causes vers la distribution mesurée. Elle est reliée à la probabilité que la cause C_i donne l'événement E_j . On peut alors penser que :

$$C_i = \sum_j S_{ij}^{-1} E_j \quad (1.9)$$

où S_{ij}^{-1} est la matrice inverse de S_{ij} . Cependant, une simple inversion ne peut pas résoudre le problème. En effet, l'inversion serait possible avec un échantillon de données infini sans fluctuations statistiques. En pratique, avec un échantillon fini, l'inversion de S_{ij} amplifie les fluctuations statistiques amenant à d'inévitables valeurs négatives. L'inversion directe de la matrice donne des résultats instables et ne permet pas de retrouver l'information sur la distribution *vraie*. On appelle *unfolding* l'ensemble des techniques statistiques utilisées pour résoudre ce problème inverse [10,11]. Cela consiste à inférer une distribution *vraie* inconnue à partir d'une distribution mesurée, en utilisant les connaissances et/ou des hypothèses sur la distribution des probabilités qui lient ces deux distributions. Le problème de la récupération de l'information à partir de sa mesure dégradée par la migration des événements et voire de sa mesure partielle (efficacité et acceptance du détecteur) est commun à de nombreux domaines. Les processus de *unfolding* sont très utilisés dans la physique des hautes énergies [12-19] mais également dans d'autres domaines de la physique [20-23].

La procédure utilisée ici, basée sur l'inférence bayésienne, diffère des procédures statistiques plus usuelles comme l'approche fréquentiste [24]. Elle est basée sur un principe itératif, utilisant le théorème de Baye, qui a été introduit dans les années 90 par Giulio D'Agostini [25-27]. Cependant, il existe d'autres approches basées sur ce théorème comme le FBU (*Fully Bayesian Unfolding*) [28]. Les principaux avantages de l'approche bayésienne itérative résident dans le fait que la théorie mathématique est très bien connue et qu'elle s'applique parfaitement à des problèmes multidimensionnels. Elle peut gérer des domaines de définition et un nombre de *bin* différents entre la distribution mesurée et celle inférée. Elle peut inclure les différentes sources de bruit de fond et prendre en compte n'importe quel type de migration des événements. La procédure ne nécessite pas l'inversion de la matrice de réponse et elle fournit en sortie une matrice de corrélation des résultats obtenus. De plus, la robustesse de cette procédure et la fiabilité des résultats ont été également beaucoup étudiées [10,25,26,29,30].

Son principe général est le suivant : chaque cause peut produire différents effets, mais, pour un effet donné, la cause l'induisant est inconnue. Cependant, la probabilité d'un effet produit par une cause particulière, $P(E_j|C_i)$, peut être estimée en supposant certaines informations sur la migration des événements, l'efficacité, la résolution et l'acceptance lors de la détection.

Ceci peut être obtenu par simulation Monte-Carlo à partir des connaissances du système de détection et de la physique du phénomène étudié. Le but de la méthode *unfolding* basée sur l'inférence bayésienne est d'estimer la probabilité $P(C_i|E_j)$ des différentes causes C_i à l'origine de l'effet E_j observé. Le théorème de Bayes permet de formuler cette probabilité, c'est-à-dire qu'une cause C_i , parmi n_c causes indépendantes C ($C_i, i = 1, 2, \dots, n_c$), produise un effet E_j , parmi une distribution de n_E différents effets ($E_j, j = 1, 2, \dots, n_E$):

$$P(C_i|E_j) = \frac{P(E_j|C_i)P(C_i)}{\sum_{l=1}^{n_c} P(E_j|C_l)P(C_l)} \quad (1.10)$$

où :

- $P(C_i|E_j)$ est la probabilité conditionnelle de C_i sachant E_j .
- $P(C_i)$ est la probabilité de la cause i .
- $P(E_j|C_i)$ est la probabilité de l'effet E_j sachant la cause C_i .

Cette équation implique $\sum_{i=1}^{n_c} P(C_i|E_j) = 1$. Le nombre attendu d'événements, $n(C_i)$, pouvant être assigné à chaque cause peut être déterminé par :

$$n(C_i) = \frac{1}{\epsilon_i} \sum_{j=1}^{n_E} n(E_j)P(C_i|E_j) \quad \epsilon_i \neq 0 \quad (1.11)$$

ϵ_i est appelée probabilité de migration, c'est la probabilité de trouver la cause C_i dans n'importe quel effet.

$$\epsilon_i = \sum_{l=1}^{n_E} P(E_l|C_i) \quad (1.12)$$

ϵ_i peut être également vu comme une efficacité de détecter la cause C_i . Si $\epsilon_i = 0$, la cause n'est pas mesurée et ne peut donc pas être estimée.

On peut réécrire la formule 1.11 en faisant apparaître M, la matrice de *unfolding* ou de corrélation :

$$n(C_i) = \sum_{j=1}^{n_E} M_{ij} n(E_j) \quad (1.13)$$

où :

$$M_{ij} = \frac{1}{\epsilon_i} \sum_{j=1}^{n_E} P(C_i|E_j) = \frac{P(E_j|C_i)P(C_i)}{(\sum_{l=1}^{n_E} P(E_l|C_i)) \sum_{l=1}^{n_C} P(E_j|C_l)P(C_l)} \quad (1.14)$$

M permet la détermination de la distribution des causes à partir de celle des effets comme le montre la formule 1.13. On constate qu'elle n'est pas la matrice inverse de S_{ij} de l'équation 1.8. Cependant, le problème semble toujours insurmontable car la connaissance de M nécessite les probabilités $P(C_i)$ qui ne sont pas connues. Ce qui semble être un point faible de l'approche bayésienne peut être surmonté par une approche itérative du processus car la formule du théorème de Bayes permet d'améliorer la connaissance de $P(C_i)$ avec le nombre d'observations. Dans ce cas, la formule 1.10 peut être réécrite comme :

$$P(C_i|E_j) = \frac{P(E_j|C_i)P_0(C_i)}{\sum_{l=1}^{n_C} P(E_j|C_l)P_0(C_l)} \quad (1.15)$$

où $P_0(C_i)$ est la probabilité initiale de la cause C_i . On utilise des probabilités *a priori* dont l'effet s'estompe au fur et à mesure du processus itératif. Par conséquent, M devient alors :

$$M_{ij} = \frac{P(E_j|C_i)P_0(C_i)}{(\sum_{l=1}^m P(E_l|C_l)) \sum_{l=1}^{n_C} P(E_j|C_l)P_0(C_l)} \quad (1.16)$$

Si la distribution initiale des probabilités, $P_0(C)$, n'est pas consistante avec les données, elle ne sera pas en accord avec la distribution finale, $P(C)$, déterminée lors du processus itératif. Plus la distribution initiale est proche de la vraie distribution plus l'accord sera grand. Le processus itératif suit le schéma logique suivant :

- On détermine la meilleure distribution initiale, $P_0(C)$, à partir des connaissances que l'on a du phénomène étudié. En cas de totale ignorance du phénomène, $P_0(C)$ peut-être choisie uniforme ($P_0(C_i) = 1/n_c$).
- Les calculs de $n(C)$ et $P(C)$ sont réalisés.
- Un calcul de χ^2 est réalisé entre $n(C)$ et $n_0(C)$
- On remplace $P_0(C_i)$ par $P(C_i)$ et $n_0(C)$ par $n(C)$ puis on recommence à l'étape 2 si la valeur du χ^2 n'est pas suffisamment proche.

De par le principe de l'inférence bayésienne, nous n'obtenons pas la *vraie* distribution mais la distribution la plus probable des causes qui a pu donner les effets mesurés.

Un programme C++, utilisant les bibliothèques *RooUnfold* [29], a été développé afin de permettre la détermination des distributions de vitesses à partir des distributions d'impact à une dimension, R. Son organigramme est montré sur la Figure 1.10 :

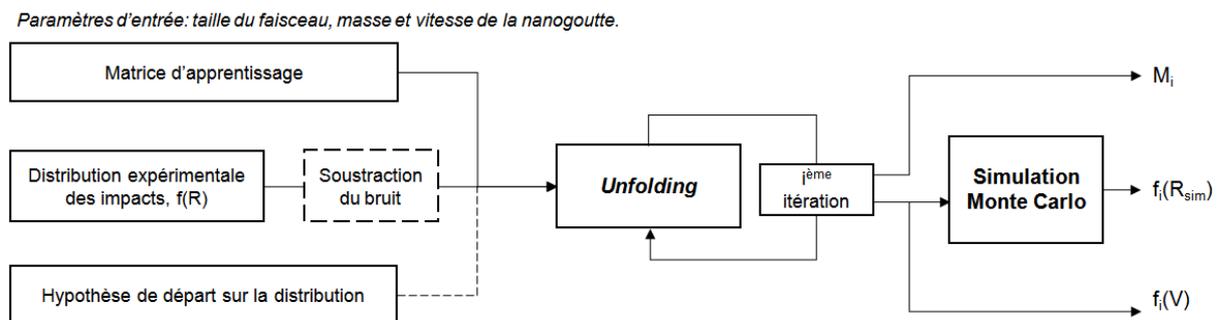


Figure 1.10 : Organigramme du programme permettant la reconstruction des distributions de vitesse à partir des distributions d'impact des molécules d'eau ; $f(R)$ correspond à la distribution d'impact à une dimension mesurée ; $f_i(R_{sim})$ correspond à la distribution d'impact simulée à partir de la distribution de vitesse de l'itération $n^{\circ}i$; $f_i(V)$ correspond à la distribution de vitesse de l'itération $n^{\circ}i$; M_i correspond à la Matrice d'unfolding obtenue à l'itération $n^{\circ}i$.

Le programme est lancé à partir d'un script SHELL qui vérifie l'existence de tous les fichiers nécessaires avant son exécution au CCIN2P3. Dans une première étape, le code appelle la simulation Monte-Carlo du détecteur afin de créer ce que l'on appelle une matrice

d'apprentissage. La forme de la distribution d'impact de chaque vitesse projetée sur le détecteur y est simulée. On a vu un exemple sur la Figure 1.9 pour une vitesse de molécule évaporée particulière, ceci est réalisé pour toutes les vitesses. Cette étape revient à donner une information sur $P(E_j|C_i)$. La simulation fournit en sortie une matrice de taille 400×400 où chaque colonne correspond à un *bin* de la distribution en vitesse et chaque ligne à un *bin* de la distribution en position. Pour chaque ligne, on peut connaître quelles sont les vitesses susceptibles de participer à la distribution de position. On garde le même nombre de *bin* entre la distribution d'impact mesurée et la distribution de vitesse. La largeur des *bins* en position est de 0,1 mm, cette valeur découle de la résolution spatiale du détecteur. Avec une taille de 400×400 , la correspondance vitesse-position donnée par la matrice est donc plus grande que la taille du détecteur. En effet, lors d'expériences à basse énergie d'accélération (2 et 3 keV), il se peut que la projection des plus grandes vitesses des molécules évaporées soit plus grande que la taille du détecteur. Toute l'information sur ces vitesses n'est alors pas mesurée ; en effet, la sphère de projection est plus grande que la taille du détecteur, mais nous mesurons tout même une majeure partie de l'information (on ne mesure pas la totalité de l'équation 1.6 sur notre détecteur). Il est possible d'avoir une estimation de ces événements ; cela implique une efficacité ϵ_i inférieure à 1 (voir équation 1.11) car une partie des effets n'est pas mesurée. Lorsque la totalité de la projection est mesurée, cette efficacité est égale à 1.

La matrice d'apprentissage ne dépend que de la vitesse des agrégats incidents et de la taille du faisceau. Ceci implique que la correspondance entre la vitesse de la molécule évaporée et la position de l'impact ne dépend pas de la nature de la particule évaporée. Cette matrice d'apprentissage est unique par expérience.

Le programme permettant d'inférer la distribution de vitesse est ensuite exécuté. C'est un code C++, développé dans l'environnement ROOT, qui utilise les bibliothèques *RooUnfold*. La distribution d'impact, $f(R)$, mesurée expérimentalement, est chargée et stockée dans un histogramme. Dans une première étape, il est possible de soustraire une distribution de bruit. Cette étape est facultative car nous verrons dans une prochaine partie que la quantité d'événements de bruit est négligeable dans les distributions mesurées. Une autre étape facultative concerne la possibilité de donner une hypothèse de départ, *a priori*, de la distribution *vraie* des vitesses. En effet, si la forme de la distribution est connue, ou si elle peut être supposée, il est possible de pondérer chaque ligne de la matrice d'apprentissage par

cette hypothèse sur la distribution. Sans hypothèse *a priori*, elle est considérée uniforme et le processus nécessite plus d'itérations pour converger. L'effet de l'hypothèse de départ s'estompe au fur et à mesure, et dans les cas où $\epsilon_i=1$, c'est-à-dire lorsque la totalité des effets sont mesurés, des résultats quasi-similaires sont obtenus quelle que soit l'hypothèse de départ. Cette étape est particulièrement utile pour estimer la quantité des événements manquants dus au manque d'efficacité de détection, c'est-à-dire lorsque certaines causes possèdent une efficacité $\epsilon_i \neq 1$.

Le programme utilise les routines de remplissage de *RooUnfold* [29] servant à déterminer la matrice M. Une fois l'étape d'apprentissage terminée, la procédure d'*unfolding* est réalisée par processus itératif. À chaque itération i , on extrait la matrice M_i ainsi que la distribution de vitesse $f_i(V)$. On exécute à nouveau la simulation Monte-Carlo du détecteur de façon à simuler la distribution d'impact à partir de la distribution de vitesse, $f_i(V)$, obtenue. Si la distribution simulée, $f_i(R_{sim})$, est consistante avec la distribution expérimentale, $f(R)$, cela signifie que $f_i(V)$ est une bonne estimation de la distribution *vraie*. Cette étape de simulation sert à valider la distribution de vitesse obtenue. Un exemple est présenté sur la Figure 1.11:

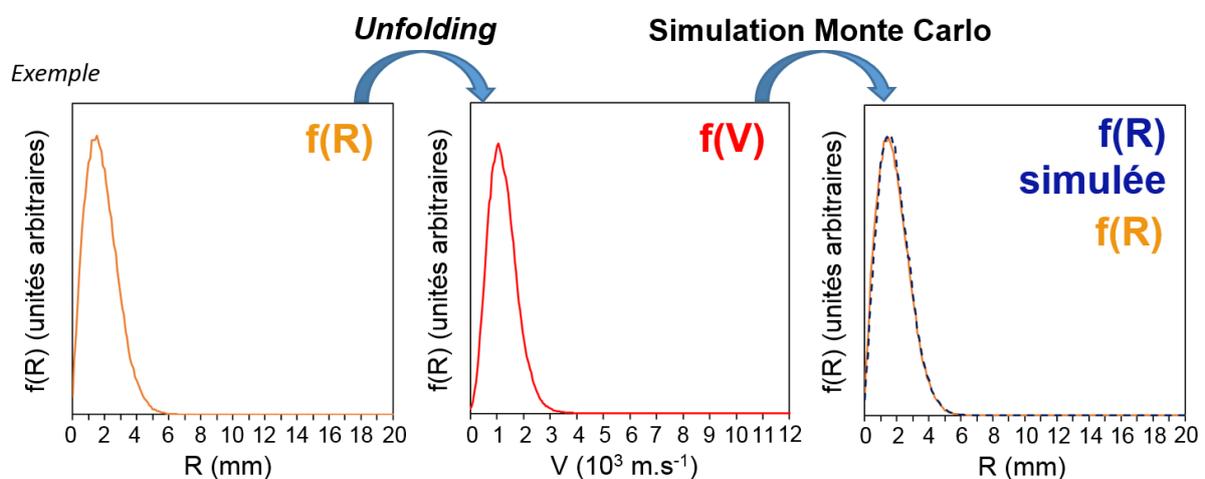


Figure 1.11: Validation par simulation Monte-Carlo des distributions de vitesse obtenues.

Il a été observé qu'une erreur de 5 m.s^{-1} réalisée sur la taille des *bins* en vitesse, lors de la fabrication de la matrice d'apprentissage, ne permet pas de converger vers un résultat satisfaisant.

3. Regard sur l'ensemble des événements enregistrés lors d'une expérience

L'analyse d'une expérience consiste à rechercher des événements présentant certaines caractéristiques qui sont calculées à l'aide de la simulation du détecteur. Néanmoins, l'observation de l'ensemble des événements enregistrés permet une vérification du fonctionnement normal de l'expérience. Nous présentons un exemple, dans le cas d'une expérience sur l'heptamère d'eau protoné $H^+(H_2O)_7$ (8 keV, cible d'argon). Dans cette expérience, une tension de -2250 V est appliquée sur le *pusher* entraînant la déviation des fragments chargés. Les événements sont enregistrés avec une fenêtre de $4 \mu s$. Un événement est constitué par l'enregistrement de plusieurs *hits* sur chaque voie de détection. On appelle, événement de multiplicité détectée égale à 2, tout événement pour lequel deux *hits* sont enregistrés sur chacune des cinq voies du détecteur. C'est ce type d'événement que l'on attend quand un agrégat a évaporé au moins une molécule. Nous pouvons ainsi reconstruire la position d'impact associée au premier *hit* et celle associée au second. Nous disposons également de la différence de temps d'arrivée entre le second et le premier *hit*.

La distribution spatiale des impacts sur le détecteur, associés au premier *hit*, est présentée dans la Figure 1.12 a) et celle pour le second *hit* est présentée dans la figure 1.12 b). Dans ces histogrammes, comme précédemment, la couleur violette correspond à la présence d'au moins un événement dans le *bin* considéré, les couleurs rouge et jaune correspondent à plus de 5 000 événements et le blanc correspond à l'absence d'événement dans le *bin* pour le lot d'événements considéré. Dans la figure 1.12, on observe quatre taches de forte intensité décalées vers les valeurs de y_1 négatives. Elles correspondent à la détection soit des agrégats incidents non dissociés $H^+(H_2O)_7$, soit des fragments chargés $H^+(H_2O)_{6-4}$; les autres résidus chargés de plus petites masses étant déviés au-delà du détecteur. Comme attendu, le premier *hit* correspond principalement à un fragment chargé. Sur la figure 1.12(b), la tache principale est située au centre du détecteur. Ce sont les fragments neutres qui ne sont pas déviés par la tension appliquée sur le *pusher*. Comme attendu, le deuxième *hit* correspond principalement aux fragments neutres. On observe cependant une seconde tache qui correspond à la détection d'ions incidents non dissociés comme l'indique leur position ($-12 \text{ mm} \leq y_1 \leq -10 \text{ mm}$). D'un autre côté, on observe aussi une tache au centre du détecteur dans la figure 1.12 (a). Dans ce

cas, le premier *hit* est provoqué par un fragment neutre pour lequel le fragment chargé associé n'a pas été détecté. Enfin, sur l'ensemble de la surface, on observe en très faible proportion des *hits* associés au bruit électronique du détecteur. Le bruit électronique du détecteur sera discuté dans le prochain paragraphe.

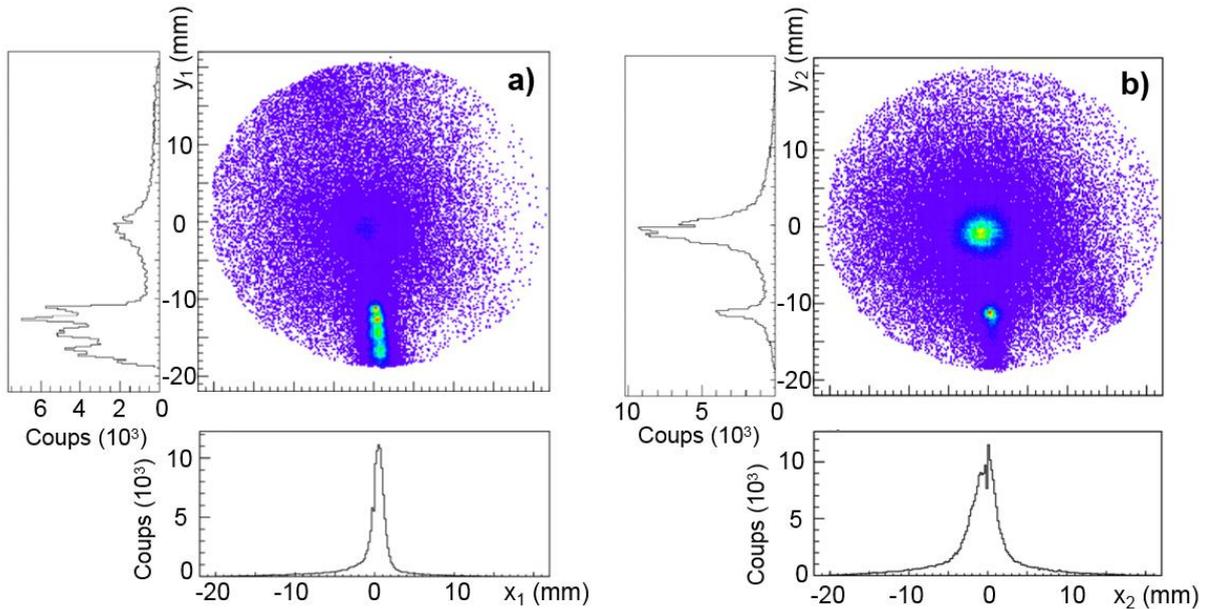


Figure 1.12: Distribution de la position de l'impact pour le premier hit détecté (a) et pour le deuxième hit détecté (b).

Les deux Figure 1.12 a) et b) ne visualisent pas les corrélations existantes entre le premier et le second *hit* détectés pour chaque événement enregistré. Pourtant, à chaque *hit* de la figure 1.12 a), est associé un second *hit* de la figure 1.12 b). Une manière de faire apparaître ces corrélations est présentée dans la figure 1.13 en traçant la corrélation entre la position de l'impact suivant la direction y et la différence de temps d'arrivée (Δt) entre le second *hit* et le premier.

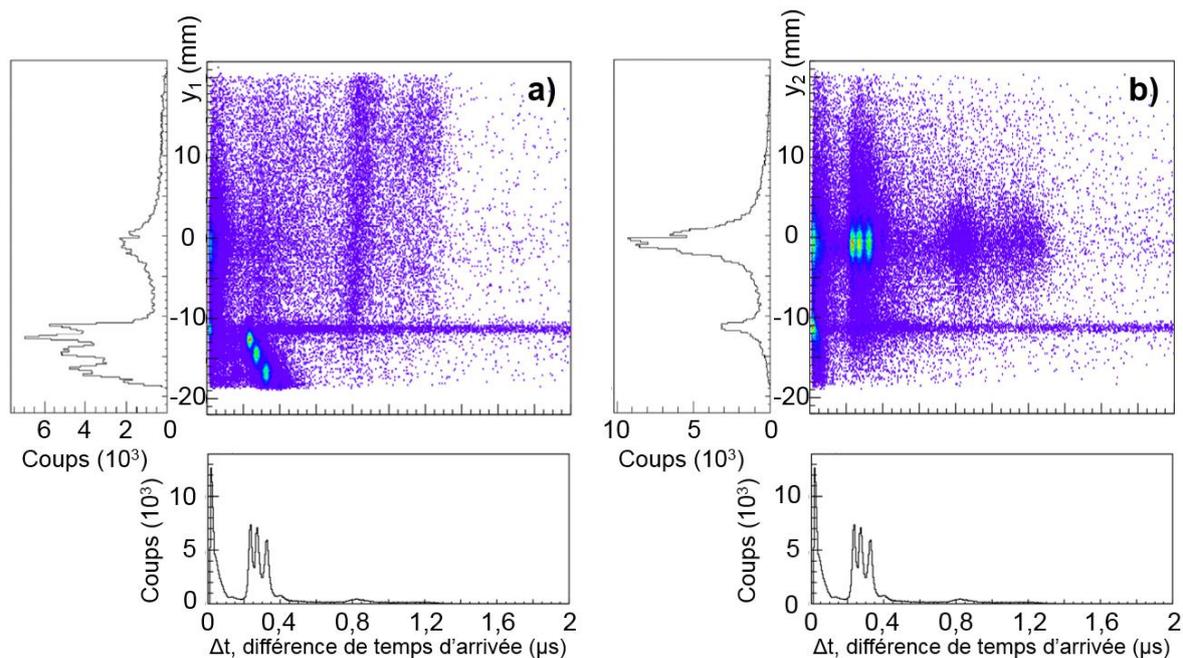


Figure 1.13: Corrélation pour le premier hit (a) et le second hit (b) entre la position de l'impact selon l'axe y et la différence de temps d'arrivée, Δt , entre les deux hits.

La Figure 1.13 montre la corrélation entre la position verticale, y , et la différence de temps d'arrivée entre les deux *hits*. Dans la figure de gauche (1.13(a)), c'est la position de l'impact associé au premier *hit* qui est représentée alors que la figure de droite (1.13(b)) correspond au second *hit* de l'événement.

Sous chacun des deux graphes est représenté l'histogramme des valeurs de différence de temps d'arrivée. Cet histogramme correspondant au spectre de masse des fragments chargés permet d'identifier les événements de dissociations grâce aux différents pics en présence dans la zone $0,2 \mu\text{s} \leq \Delta t \leq 0,4 \mu\text{s}$. Le pic, situé entre $0,21 \mu\text{s} \leq \Delta t \leq 0,25 \mu\text{s}$, correspond au fragment chargé $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$. Sur la figure a), ce pic correspond à une tache de forte intensité, comprise entre $-14 \text{ mm} \leq y_1 \leq -12 \text{ mm}$ et, dans la figure b), ce même pic correspond à une tache oblongue très étalée allant de $-10 \text{ mm} \leq y_2 \leq 10 \text{ mm}$ et centrée autour de $y_2 = 0$. On observe ainsi que la sélection d'une gamme de différence de temps permet la sélection d'un canal de dissociation avec identification de l'impact du fragment chargé $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ et de celui du fragment neutre (molécule d'eau).

La même observation peut être faite pour l'évaporation de deux et de trois molécules, produisant $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$, respectivement. Sur la figure a), les fragments $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ se

situent entre $0,25 \mu\text{s} \leq \Delta t \leq 0,30 \mu\text{s}$ formant une tache d'événements comprise entre $-16 \text{ mm} \leq y_1 \leq -14 \text{ mm}$, les molécules d'eau associées à ces fragments se trouvent aux mêmes valeurs de Δt et forment une tache étalée aux environs de $-10 \text{ mm} \leq y_2 \leq 10 \text{ mm}$, centrée autour de $y_2 = 0$ dans la figure b). Les ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ correspondent à la zone située entre $0,3 \mu\text{s} \leq \Delta t \leq 0,35 \mu\text{s}$ et $y_1 \leq 16 \text{ mm}$ et la molécule détectée associée forme la troisième distribution aux mêmes valeurs de Δt .

Dans les deux figures, on observe une ligne horizontale dont l'ordonnée ($-12 \text{ mm} \leq y \leq -10 \text{ mm}$) correspond à la zone de détection d'un ion non dissocié. Ces événements correspondent à l'arrivée fortuite d'un deuxième ion incident sur le détecteur pendant la durée de la fenêtre d'acquisition. Nous discuterons de l'influence de ce type d'événement dans le prochain paragraphe consacré à l'étude du bruit.

Une seconde manière de visualiser les corrélations entre les deux *hits* d'un même événement est présentée dans la figure 1.14.

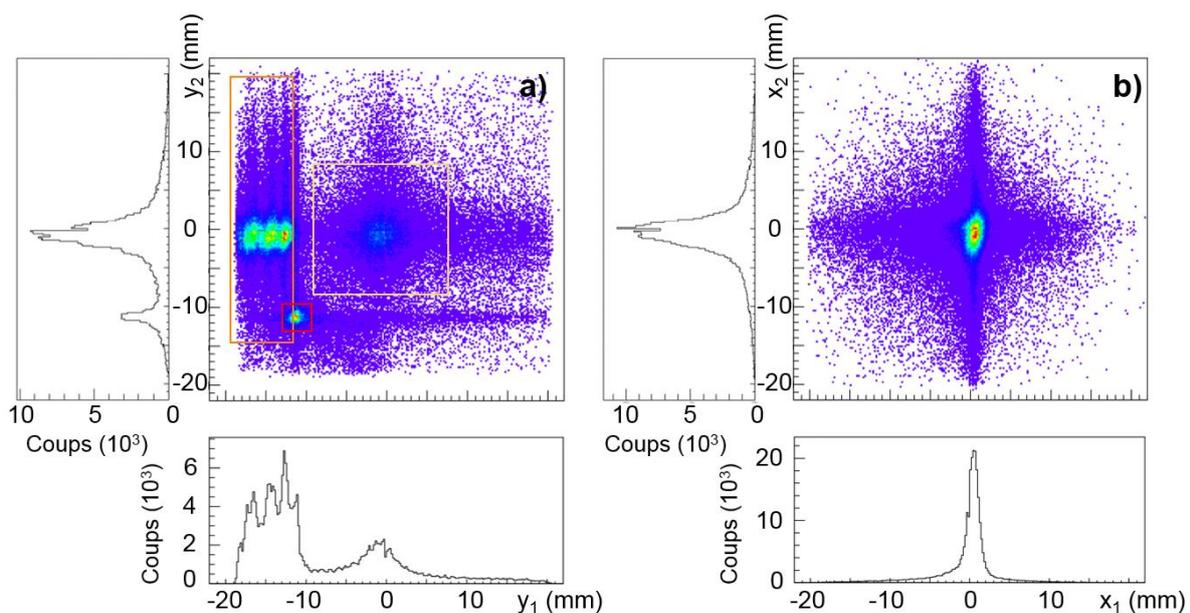


Figure 1.14: Corrélation entre la distribution d'impact selon l'axe y du premier hit et celle du deuxième hit (a). Corrélation entre la distribution d'impact selon l'axe x du premier hit et celle du deuxième hit (b).

Dans la figure 1.14 a), l'histogramme montre la corrélation entre la position verticale (y_1) du premier *hit* et la position verticale du deuxième *hit* (y_2). La corrélation entre la position horizontale du premier *hit* et celle du second est présentée dans la figure 1.14 b).

Dans la figure 1.14 a), les événements de dissociation enregistrés sont majoritaires et se situent dans l'encadré orange où le *hit* n°1 est situé spatialement au niveau des impacts des résidus chargés et le *hit* n°2 est localisé autour du centre du détecteur. Les trois zones de forte intensité correspondent à l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules.

Dans cette même figure, on remarque que lorsque le premier *hit* est un ion incident non-dissocié ($-10 \text{ mm} \leq y_1 \leq -12 \text{ mm}$), il est possible que le second *hit* n°2 soit un résidu chargé, une molécule d'eau, un bruit du détecteur mais il s'avère être principalement un autre agrégat non-dissocié (zone rouge). La probabilité de détecter successivement deux agrégats incidents dépend à la fois de l'intensité du faisceau et de la taille de la fenêtre d'enregistrement. On fait le même constat lorsque le second *hit* est un ion incident ($-10 \text{ mm} \leq y_2 \leq -12 \text{ mm}$).

Les lignes horizontale et verticale autour de y_1 et $y_2 = 0$ représentent les cas où le *hit* n°1 et le *hit* n°2 est une molécule d'eau, respectivement. On peut être en présence de coïncidences fortuites avec soit un résidu chargé (y_1 ou $y_2 \leq -12 \text{ mm}$), soit un agrégat non-dissocié ($-10 \text{ mm} \leq y_1$ ou $y_2 \leq -12 \text{ mm}$), soit du bruit électronique du détecteur, mais, la majorité des événements de coïncidences fortuites se produisent avec une deuxième molécule d'eau (encadré jaune). La différence de temps d'arrivée de ces deux molécules est inférieure à 100 ns sur l'histogramme des Δt (avec environ la moitié avant 30 ns) comme observé sur la Figure 1.13. Ces deux molécules sont issues du même canal de dissociation lorsque le résidu chargé n'est pas détecté. En effet, il est peu probable compte tenu de l'intensité du faisceau (ici, de l'ordre 330 coups.s^{-1}) et du taux de dissociation des agrégats (typiquement 5 %) d'observer deux dissociations consécutives dans la durée de la fenêtre de 4 μs . De plus, les coïncidences fortuites mettant en jeu deux résidus chargés ne sont pas observées.

La figure 1.14 b) présente la corrélation entre les positions selon l'axe x pour les deux *hits* mesurés. Comme la déviation du *pusher* n'affecte pas la position des fragments selon l'axe horizontal, on observe la totalité des ions autour de $x = 0 \text{ mm}$ pour les deux *hits*. Les molécules d'eau, quant à elles, bien qu'également situées autour de $x = 0$, possèdent une distribution d'impact bien plus étalée, ce qui explique les bandes horizontales et verticales observées. Les événements périphériques, de faible intensité si l'on regarde les projections, correspondent à des coïncidences fortuites entre deux molécules d'eau et entre une molécule d'eau et un bruit électronique du détecteur.

L'ensemble de ces observations sont caractéristiques du bon fonctionnement de l'expérience pendant toute la prise de données. Ceci montre que les événements de dissociation correctement enregistrés sont dominants et cela va nous permettre d'étudier les sources de bruit de fond intervenant dans la mesure des distributions de vitesse des molécules évaporées.

4. Mesure du bruit de fond

L'extraction de la distribution d'impact des molécules d'eau pour un canal de dissociation particulier passe d'abord par une coupe temporelle du pic d'intérêt dans l'histogramme des différences de temps d'arrivée, Δt . Ceci retire la plupart des coïncidences fortuites entre particules, par exemple les coïncidences entre deux molécules d'eau qui ne sont pas situées dans la zone de Δt où se trouvent les événements de dissociation. Dans cette partie, nous allons étudier plus en détail les deux sources de bruit pouvant affecter la mesure des distributions d'impact des molécules d'eau évaporées, à savoir, les événements contenant du bruit électronique du détecteur, ou bien, l'arrivée fortuite d'un deuxième agrégat non dissocié dans la fenêtre d'acquisition.

4.1. Le bruit de fond MCP

Le bruit électronique est principalement la conséquence de micro-claquages dans les MCP dus à la tension de polarisation. L'avalanche électronique, créée par la détection d'une particule dans les canaux des MCP, est amplifiée par la tension de polarisation améliorant ainsi l'efficacité de détection. Cependant, plus sa valeur est importante, plus les claquages sont nombreux. Sa valeur, fixée à -1400 V, est un compromis permettant de minimiser le plus possible le bruit électronique, tout en conservant une efficacité de détection des particules neutres suffisante pour pouvoir réaliser les expériences.

Une expérience sans faisceau d'agrégats et sans cible est réalisée sur 24 h, le temps typique d'une expérience, afin de pouvoir caractériser les événements de bruit des MCP. La distribution d'impact pour le *hit* n°1 est présentée sur la figure 1.15 a) avec les projections selon chacun des axes, x et y. La distribution en R de ces événements est présentée dans la figure b).

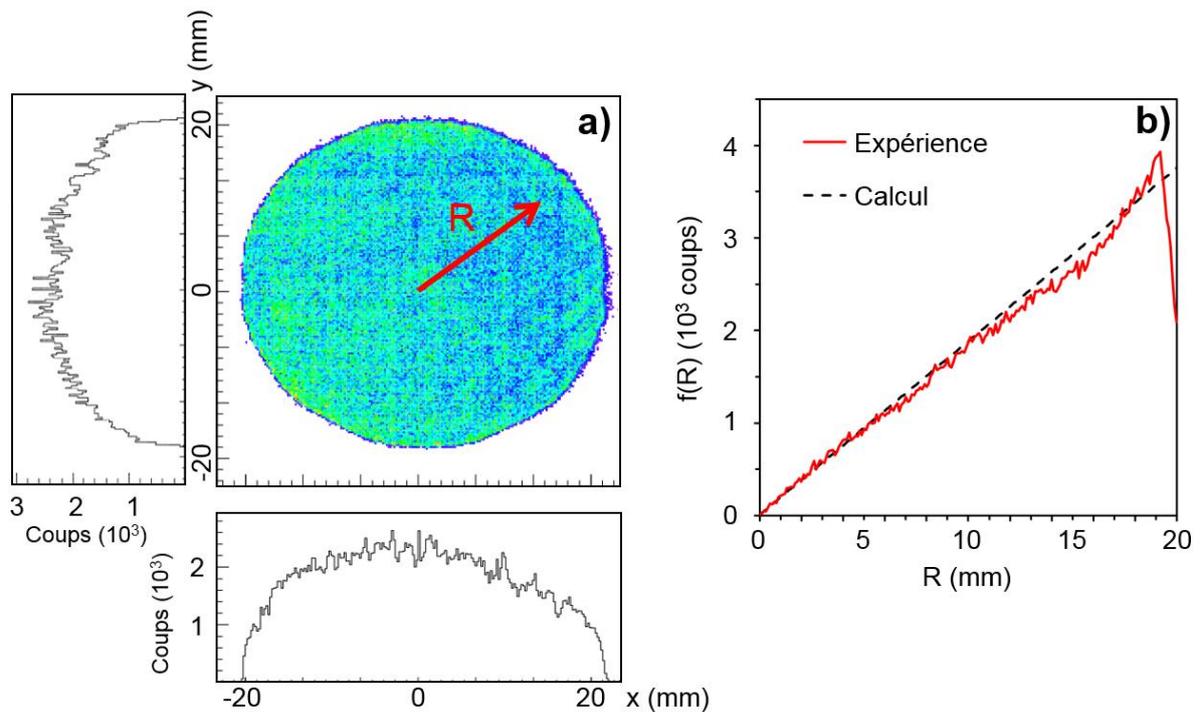


Figure 1.15: Distributions d'impact à deux dimensions (a) et à une dimension (b) des événements du bruit électronique du détecteur (durée d'enregistrement : environ 24 heures)

Durant cette expérience, environ $3 \cdot 10^5$ événements ont été enregistrés dont seulement 380 avec deux *hits* durant les $4 \mu\text{s}$ de la fenêtre d'enregistrement. Par conséquent, les coïncidences fortuites entre deux bruits électroniques sont négligeables. Par contre, en présence de faisceau, un événement de bruit du détecteur est susceptible d'intervenir pendant la durée de la fenêtre d'acquisition. Cependant, ces événements de bruit sont dispersés sur toute la surface du détecteur, à la différence des impacts des ions. Lors de la sélection d'un canal de dissociation, nous sélectionnons spatialement la distribution d'impact des résidus chargés qui est très localisée comme nous l'avons sur la Figure 1.12, de l'ordre de quelques mm^2 . En ne sélectionnant que cette zone dense d'événements, le premier hit est très peu affecté par les événements du bruit du détecteur.

La fréquence de ces événements est de l'ordre de 3,5-4 coups par seconde. Ceci est relativement peu fréquent en comparaison de la plage de différence de temps d'arrivée, Δt , sélectionnée pour choisir un fragment chargé de masse donnée (typiquement 30-50 ns). La figure b) montre l'allure typique de la distribution en R des événements de bruits (courbe rouge). Elle correspond à celle attendue pour une répartition d'événements homogènes sur le détecteur (courbe noire en pointillé), à savoir, une augmentation linéaire jusqu'au bord du

détecteur. Une telle contribution n'est pas observée sur les distributions mesurées. Quelques événements de bruit du détecteur sont possiblement présents dans les distributions des molécules d'eau évaporées mais en quantité négligeable.

4.2. Le bruit de fond faisceau

Nous avons identifié une seconde source de bruit associée à l'arrivée fortuite d'un second agrégat incident dans la fenêtre de détection. La Figure 1.16 présente l'histogramme des différences de temps d'arrivée entre le *hit* n°2 et le *hit* n°1 pour la totalité des événements enregistrés (courbe noire) et pour les événements correspondant à la détection successive de deux agrégats non dissociés (courbe rouge). Elle est obtenue par la sélection de la zone rouge sur le graphique de corrélation présenté en haut à gauche de la figure. L'encart dans l'histogramme des Δt montre ces coïncidences fortuites sur la totalité de la fenêtre d'enregistrement.

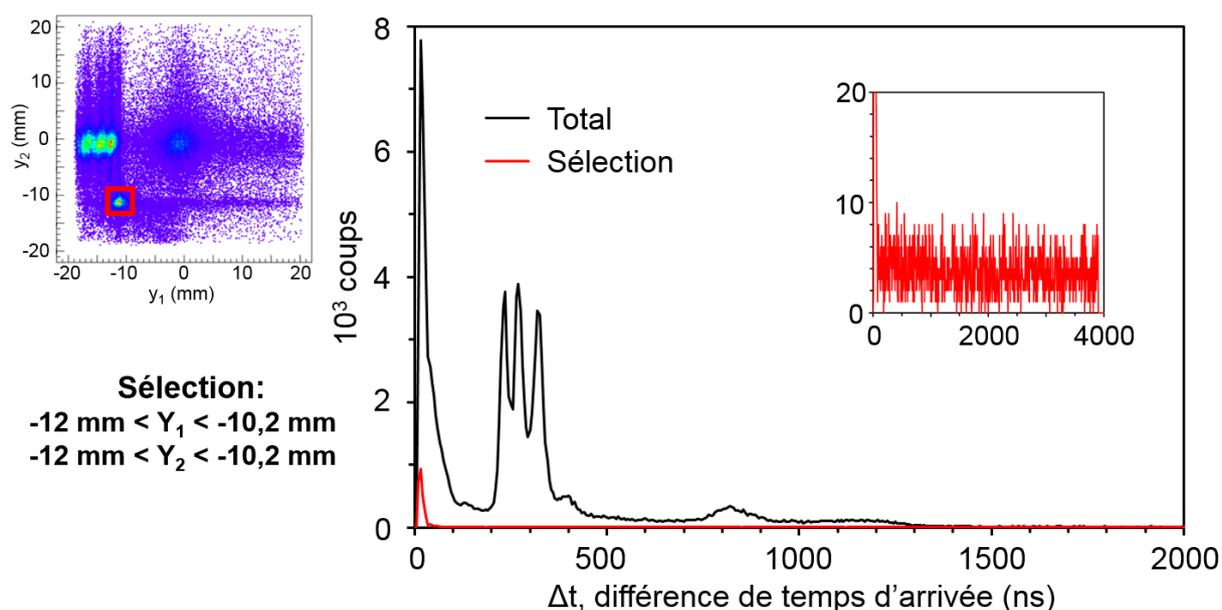


Figure 1.16: Contribution des coïncidences fortuites impliquant deux agrégats non dissociés (courbe rouge) dans l'histogramme des différences de temps d'arrivée Δt (courbe noire). En encart, l'histogramme des différences de temps d'arrivée de ces coïncidences fortuites, sur toute la fenêtre d'enregistrement.

On remarque une accumulation d'événements avant $\Delta t = 30 \text{ ns}$, pour les coïncidences impliquant deux agrégats incidents. L'arrivée d'agrégats sur le détecteur n'étant pas corrélée, il est surprenant d'observer cette accumulation. Ces événements peuvent correspondre à de

l'évaporation ayant lieu après la déviation du *pusher*. En effet, la molécule d'eau et l'ion posséderaient alors la même vitesse que celle d'un agrégat incident accéléré et atteindraient le détecteur dans la même zone spatiale à peu près en même temps. Le reste des événements ($\Delta t \geq 30$ ns) ne présente aucune corrélation et se répartit sur toute la fenêtre de 4 μ s. La détection de deux agrégats non dissociés durant l'ouverture de la fenêtre dépend de l'intensité du faisceau. L'intensité moyenne sur cette expérience est d'environ 330 coups par seconde pour une expérience de 4 h 30 min. La moyenne des événements dans la fenêtre d'acquisition est de 0,709 coups par bin de 1 ns avec un écart-type d'environ 0.84 coups par bin de 1 ns. Il est possible de simuler ces coïncidences fortuites par un tirage aléatoire d'événements. La simulation donne une moyenne de 0,708 coups par bin de 1 ns avec un écart-type de 0.57 coup par bin de 1 ns. Les valeurs moyennes mesurée et simulée sont en très bon accord et la différence de valeur des écart-types peut s'expliquer par le fait que l'intensité, lors de l'expérience, bien que relativement stable, peut changer au cours du temps, ce qui n'a pas été pris en compte dans la simulation. On peut estimer le nombre de coïncidences fortuites impliquant deux agrégats non-dissociés sur la largeur du pic en Δt de l'évaporation d'une molécule à environ 30 événements. Ce nombre est négligeable par rapport aux nombres de dissociations de ce canal qui est de l'ordre de 17 000 événements.

Les coïncidences fortuites, impliquant un agrégat non dissocié pour l'un des deux *hits*, peuvent aussi être une source de bruit. Lors des expériences présentées dans ce travail, nous appliquons toujours au moins une faible tension sur le *pusher*, de l'ordre de -30 V pour dévier la position du faisceau incident du centre, vers la partie inférieure droite du détecteur. Ainsi, le centre de la distribution des molécules d'eau n'est pas confondu avec celui de la distribution des agrégats non dissociés. Par la suite, toutes les distributions d'impact des molécules d'eau sont obtenues en retirant le quart inférieur droit du détecteur afin de s'affranchir définitivement des coïncidences fortuites avec un agrégat non-dissocié dans le *hit* n°2. De plus, ces événements sont rares comme on peut le voir sur la Figure 1.6 où selon le secteur du détecteur choisi, aucun changement significatif n'est observé dans la distribution. Concernant la détection d'un agrégat non-dissocié pour le *hit* n°1, dans le cas où la tension du *pusher* est faible, celle-ci permet de séparer légèrement la distribution des résidus chargés de celle des agrégats non-dissociés, et dans ce cas on peut observer la présence ou l'absence de faisceau incident dans la distribution d'impact des résidus chargés. Dans le cas où la tension du *pusher* est élevée (comme dans l'exemple étudié ici), il n'y a aucun doute sur l'absence du

faisceau incident car ce dernier est suffisamment dévié pour être séparé. L'expérience sur l'heptamère a été réalisée avec et sans *pusher* et il apparaît que les distributions d'impact des molécules neutres sont similaires.

Après l'étude du bruit du détecteur et du bruit issu du faisceau incident, nous pouvons conclure que les distributions d'impact des molécules d'eau évaporées ne sont pas affectées par le bruit.

5. Fenêtre d'observation et temps caractéristique pour l'évaporation d'une molécule

Par construction du dispositif, l'analyse des fragments chargés commence à une distance fixe en aval de la zone de collision. Cette distance correspond à une fenêtre temporelle pendant laquelle l'agrégat, excité par la collision, peut relaxer et évaporer une ou plusieurs molécules. Cette fenêtre d'observation est associée à une distance et dépend donc ainsi de la vitesse de l'agrégat incident. Elle varie entre 80 ns et 270 ns. Dans le cas de l'heptamère, $H^+(H_2O)_7$, accéléré à 8 keV, la durée entre la collision et le début de l'accélération est de l'ordre de 230 ns. La simulation Monte-Carlo du dispositif de détection nous permet de caractériser les conséquences de la durée de la fenêtre d'observation pour différentes constantes de temps pour l'évaporation d'une molécule.

5.1. Simulation des trajectoires des fragments dans le dispositif de détection COINTOF-VMI

Cette simulation permet de calculer la trajectoire dans le temps de vol des résidus chargés et des particules, pour tous les canaux de dissociation d'un agrégat de taille n , $H^+(H_2O)_n$. En supposant que l'excitation intervient à l'instant $t = 0$, la probabilité, $P(t)$ d'évaporer une molécule à l'instant t est donnée par :

$$P(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.17)$$

où τ est une constante de temps représentant l'instant moyen de l'évaporation.

Après chaque évaporation, l'évaporation d'une molécule par l'ion résiduel peut intervenir.

La simulation reproduit les différentes zones du temps de vol, à savoir :

- Une première zone, sans champs électrique, de largeur 2,5 cm correspondant à la distance entre la collision et le début de l'accélération.
- La zone d'accélération de 5 cm, dont la différence de potentiel est de $-1\,700$ volts.
- La zone de vol libre avec le *pusher* qui peut être porté à un potentiel.

Pour chaque molécule évaporée, il est possible de donner une vitesse à la molécule d'eau et une vitesse de recul au résidu chargé, par tirage aléatoire dans une distribution de vitesse.

Dans une première étape, les temps absolus de chaque évaporation sont déterminés de manière aléatoire, suivant la probabilité indiquée ci-dessus, et on calcule toutes les positions et les vitesses des différentes particules, en tenant compte des champs électriques. Une fois que toutes les particules ont atteint le détecteur, on sauvegarde l'instant et la position de chaque évaporation et, pour chaque particule, on enregistre l'instant et la position d'arrivée lors de la détection ainsi que sa masse.

Pour un agrégat incident de taille n , on simule les n dissociations pour chaque ion incident. La simulation est réalisée pour 10^5 agrégats incidents et la totalité des informations sauvegardées sont stockées dans un arbre ROOT. Ceci nous permet de tracer des histogrammes de corrélation comme celui présenté dans la Figure 1.17. Dans cette figure est représentée la corrélation entre le lieu de l'évaporation dans le dispositif de détection et la différence de temps d'arrivée entre la molécule d'eau et le résidu chargé. Nous nous limiterons ici au cas de l'évaporation d'une molécule d'eau. Dans cet exemple, aucune vitesse additionnelle n'est donnée à la molécule d'eau et la constante de temps, τ , pour l'évaporation est choisie égale à 600 ns afin de rendre probable l'évaporation d'une molécule sur toute la longueur du temps de vol. La zone d'accélération, située entre 25 et 75 mm, est mise en évidence sur le graphique, les deux autres zones ($Z_i < 25$ mm et $Z_i > 75$ mm) ne possèdent pas de champ électrique.

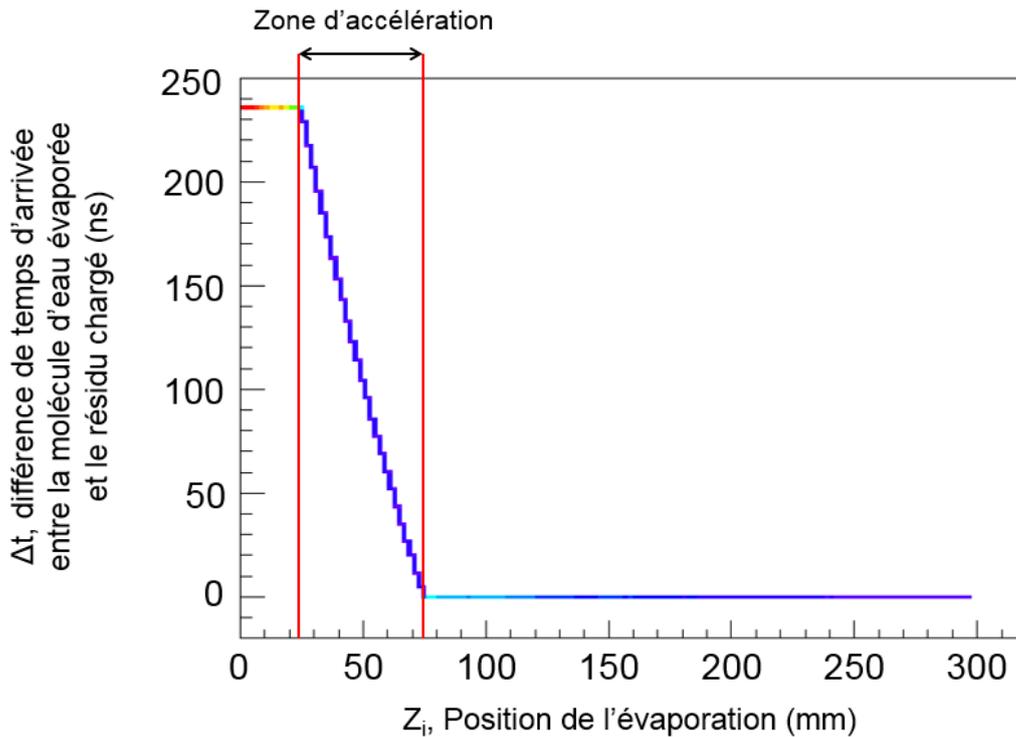


Figure 1.17: Simulation de la corrélation entre la position de la première évaporation dans le système de détection et la différence de temps d'arrivée, Δt , entre le résidu chargé $H^+(H_2O)_6$ et la molécule d'eau évaporée.

Dans ces conditions, la valeur de la différence de temps d'arrivée, Δt , est constante lorsque l'évaporation a lieu dans la fenêtre d'observation. La valeur de Δt simulée de 231 ns est cohérente avec le maximum de la valeur mesurée expérimentalement, qui est de 234 ns. Lorsque l'évaporation a lieu dans la zone d'accélération, l'agrégat incident commence à être accéléré jusqu'au lieu de l'évaporation, Z_i . La molécule d'eau évaporée de l'agrégat accéléré conserve la vitesse supplémentaire acquise et continue son temps de vol sans subir le reste du champ d'accélération. L'ion fils, quant à lui, subit la fin du champ d'accélération, il aura donc une vitesse moins importante en sortie de l'accélération par rapport à un événement d'évaporation situé avant l'accélération. L'évaporation dans la zone d'accélération a pour conséquence de diminuer la différence de temps d'arrivée des deux particules. Si la dissociation a lieu après l'accélération, le résidu chargé et la molécule d'eau posséderont la même vitesse et arriveront donc en même temps sur le détecteur, $\Delta t = 0$ ns pour $Z_i > 75$ mm.

Sans prendre en compte la distribution de vitesse de la molécule d'eau évaporée, la valeur de la différence de temps d'arrivée apparaît être constante. La Figure 1.18 montre la forme du

pic en différence de temps d'arrivée, Δt , entre le fragment neutre et le fragment chargé, obtenue avec la simulation en tenant compte de la distribution de vitesse de la molécule évaporée obtenue après *unfolding*.

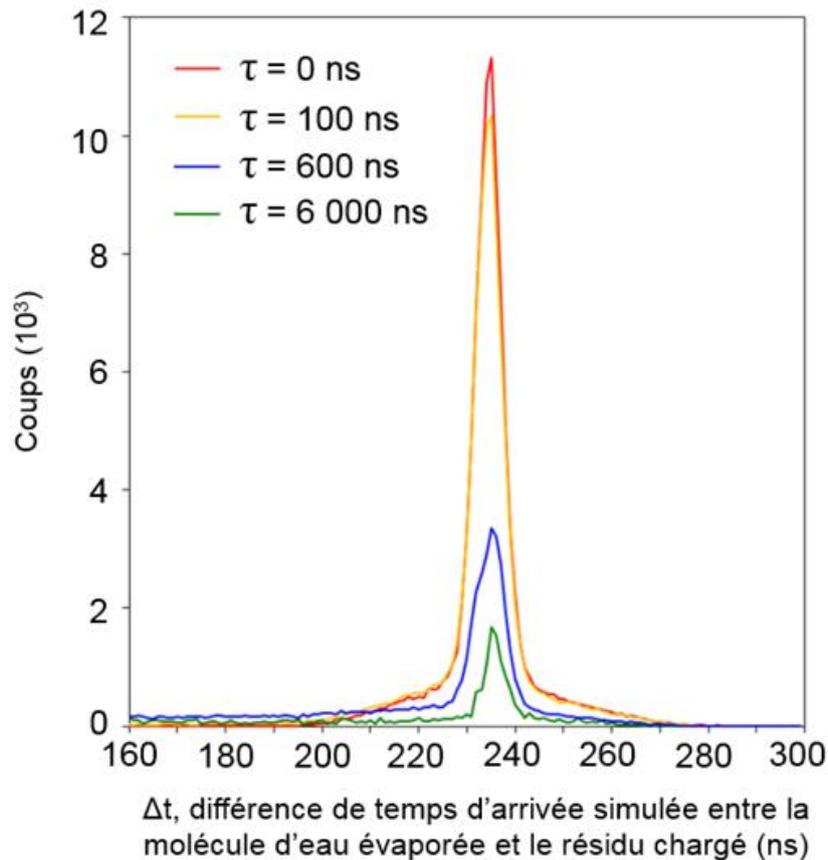


Figure 1.18: Influence du lieu de l'évaporation sur la forme du pic en Δt obtenu avec la simulation.

On constate que la largeur des pics observés expérimentalement est due à la vitesse qu'emporte la molécule lors de son évaporation. Lorsque la collision est directement suivie de l'évaporation (courbe rouge avec $\tau = 0$ ns) ou si elle a lieu principalement dans la fenêtre d'observation (courbe jaune avec $\tau = 100$ ns), le pic apparaît symétrique. À contrario, si l'évaporation a lieu durant ou après l'accélération (courbes verte et bleue avec respectivement $\tau = 600$ et $6\,000$ ns), on observe une dissymétrie du pic, et des événements supplémentaires à plus courtes valeurs de Δt sont observés jusqu'à $\Delta t = 0$. Ces événements à plus court Δt correspondent aux évaporations après la fenêtre d'observation de 230 ns pour l'exemple présenté. La différence d'amplitude des pics présentés vient du fait que lorsque le temps caractéristique d'évaporation τ est trop élevé, l'évaporation se fait en grand nombre pendant et après l'accélération ou bien n'a pas lieu avant d'atteindre le détecteur.

5.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour les agrégats d'eau, comme nous l'avons déjà indiqué, l'ordre de grandeur du temps caractéristique pour une évaporation est estimé à la dizaine de picosecondes [3]. Ainsi, l'évaporation a lieu principalement pendant la fenêtre d'observation. Cependant, nous avons recherché la possibilité d'observer des événements pour lesquels l'évaporation a lieu à l'intérieur de la zone d'accélération

Pour cela, il faut soustraire les événements associés à une dissociation avant la zone d'accélération. Il suffit alors d'extraire les événements pour lesquels la différence de temps d'arrivée correspond aux valeurs calculées par la simulation. La Figure 1.19 montre les graphiques de corrélation des positions verticales y_1 et y_2 avant la soustraction (figure 1.19 a)) et une fois ces événements retirés (figure 1.19 b)). Les événements correspondent à l'expérience réalisée sur l'heptamère (8 keV, cible d'argon) avec une tension de déviation sur la *pusher*. Ce jeu de données est celui utilisé dans le paragraphe 5.3.

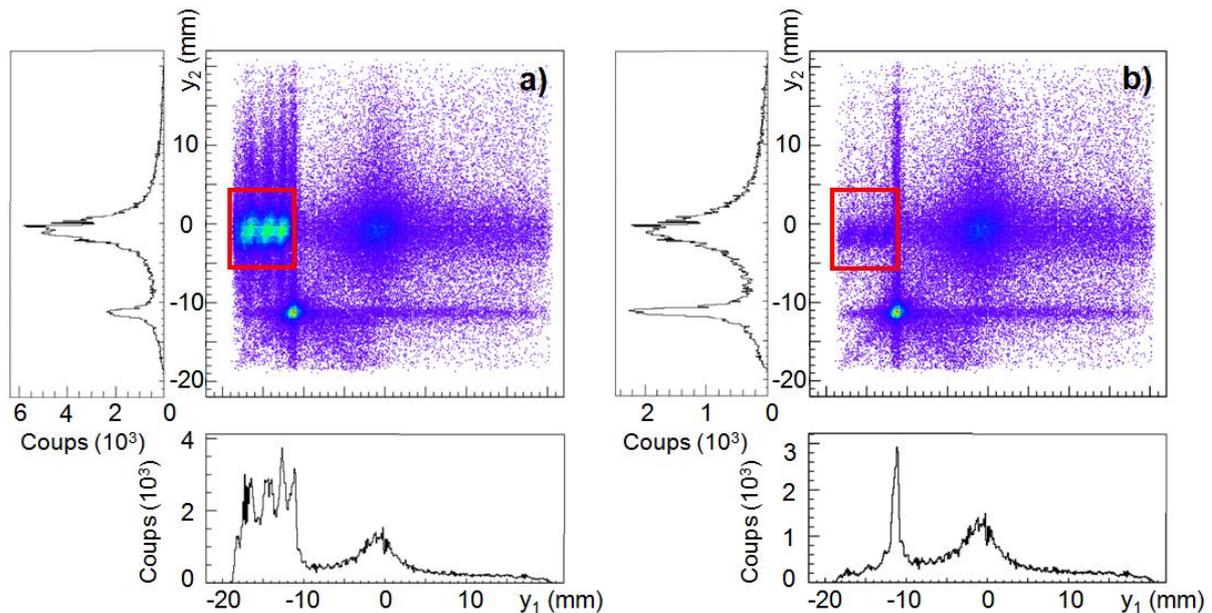


Figure 1.19: Corrélation entre la distribution d'impact selon l'axe y du premier hit et celle du deuxième hit avant (a) et après (b) soustraction des évaporations ayant eu lieu dans la fenêtre d'observation de 230 ns.

Dans la figure 1.19 b), on observe trois taches séparées (encadré rouge) correspondant à l'évaporation d'une, deux et trois molécules dans une gamme de différence de temps inférieure à celle attendue pour l'évaporation avant la zone d'accélération. En effet, les trois

taches correspondent aux valeurs de y_1 attendues pour les fragment chargés $H^+(H_2O)_6$, $H^+(H_2O)_5$ et $H^+(H_2O)_4$, et la valeur de y_2 est la signature d'un fragment neutre. Le nombre d'événements reste faible, mais il est néanmoins possible d'observer de l'évaporation au-delà de la fenêtre d'observation prise en compte dans l'analyse des résultats.

Conclusion

Dans ce chapitre consacré au dispositif expérimental, nous avons présenté l'ensemble des résultats permettant la validation de la méthode de mesure de la distribution de vitesse d'une molécule évaporée d'une nanogoutte d'eau protonée. Cette méthode est basée sur l'association d'une technique d'imagerie de vecteur vitesse avec la méthode COINTOF, une technique de spectrométrie de masse de type MS/MS permettant de détecter sur un même détecteur les fragments neutres et chargés issus de la dissociation d'un ion précurseur, préalablement sélectionné en masse et en vitesse. Plusieurs codes ont été créés dans l'environnement ROOT pour permettre l'analyse des données multiparamétriques : la sélection des nanogouttes ayant évaporé un nombre donné de molécules, la reconstruction des positions d'impact sur le détecteur pour les molécules et les résidus chargés, la production de la distribution des impacts des molécules pour des nanogouttes ayant évaporé un nombre donné de molécules.

Une simulation du dispositif de détection incluant le calcul de la position et de la vitesse des différentes particules, en tenant compte des champs électriques appliqués, a été construite et validée. Cette simulation a permis de cerner l'influence de différents paramètres comme le lieu de la collision et la dimension transverse du faisceau incident sur la distribution des vitesses des molécules évaporées. Elle a aussi été utilisée pour créer la matrice d'apprentissage utilisée dans l'étape initiale d'*unfolding*. En effet, la distribution de vitesse de la molécule évaporée est la cause de la distribution d'impact mesurée, et ce problème inverse est résolu en utilisant une technique d'*unfolding*, disponible dans la bibliothèque de l'environnement ROOT. La simulation permet enfin la validation de la distribution de vitesse obtenue.

L'étude de l'ensemble des événements enregistrés lors d'une expérience met en évidence deux sources de bruit possibles pour la mesure de la distribution de vitesse d'une molécule évaporée. L'analyse détaillée montre qu'une possible contribution du bruit électronique du

détecteur ou de l'arrivée fortuite de deux ions incidents dans la fenêtre d'acquisition est négligeable. Enfin, l'étude des conséquences de la fenêtre d'observation et du temps caractéristique pour l'évaporation d'une molécule sur les événements enregistrés montre que l'évaporation au-delà de la fenêtre d'observation est observable mais dans de faibles proportions.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] C. Teyssier, R. Fillol, H. Abdoul-Carime *et al.* « A novel “correlated ion and neutral time of flight” method: Event-by-event detection of neutral and charged fragments in collision induced dissociation of mass selected ions », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, n° 1, p. 15118, janv. 2014.
- [2] C. Teyssier, « Spectrométrie de masse COINTOF: Conception d’un analyseur à temps de vol et développement de la méthode d’analyse », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [3] V. V. Rybkin, A. O. Simakov, V. Bakken *et al.* « Insights into the dynamics of evaporation and proton migration in protonated water clusters from large-scale bornoppenheimer direct dynamics », *J. Comput. Chem.*, vol. 34, n° 7, p. 533-544, mars 2013.
- [4] G. Bruny, S. Eden, S. Feil *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. Instrum.*, vol. 83, n° 1, p. 13305, 2012.
- [5] G. Bruny, « Production et caractérisation d’agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d’eau auprès de dispositif DIAM », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- [6] J. C. Jiang, Y. S. Wang, H. C. Chang *et al.* « Infrared spectra of $H^+(H_2O)_{5-8}$ clusters: Evidence for symmetric proton hydration », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no 7, p. 1398-1410, févr. 2000.
- [7] RoentDek, MCP Delay Line Detector Manual version 11.0.1607.2. Disponible sur : <http://www.roentdek.com/manuals/MCP%20Delay%20Line%20manual.pdf>
- [8] V. Buridon, « Application de la spectrométrie de masse COINTOF à l’étude de la dissociation de petits agrégats d’eau protonés par collision sur un atome d’argon. Développement d’une cible de nano-gouttes de gaz rare », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [9] R. Brun *et* F. Rademakers, « ROOT — An object oriented data analysis framework », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 389, no 1, p. 81-86, avr. 1997.
- [10] F. Spano, « Unfolding in particle physics: A window on solving inverse problems », in *Sos 2012 - In2p3 School of Statistics*, vol. 55, T. Delemontex *et* A. Lucotte, Éd. Cedex A: E D P Sciences, 2013, p. 3002.
- [11] R. Uhlig, « Iterative unfolding procedure », *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. -Phys. Chem.*, vol. A 68, no 4, p. 401-+, 1964.

- [12] G. Aad, B. Abbott, J. Abdallah *et al.* « A search for new physics in dijet mass and angular distributions in pp collisions at $\sqrt{s} = 7$ TeV measured with the ATLAS detector », *New J. Phys.*, vol. 13, no 5, p. 53044, 2011.
- [13] G. Aad, T. Abajyan, B. Abbott *et al.* « Measurement of the top quark pair production charge asymmetry in proton-proton collisions at $\sqrt{s}=7$ TeV using the ATLAS detector », *J. High Energy Phys.*, no 2, p. 107, févr. 2014.
- [14] G. Aad, T. Abajyan, B. Abbott *et al.* « Measurement of the distributions of event-by-event flow harmonics in lead-lead collisions at $\sqrt{s_{NN}}=2.76$ TeV with the ATLAS detector at the LHC », *J. High Energy Phys.*, no 11, p. 183, nov. 2013.
- [15] G. Choudalakis, « Unfolding in ATLAS », ArXiv Prepr. ArXiv11042962, 2011.
- [16] J. P. Lees, V. Poireau, V. Tisserand *et al.* « Precision measurement of the $B \rightarrow X_s \gamma$ photon energy spectrum, branching fraction, and direct CP Asymmetry $A_{CP}(B \rightarrow X_s + d\gamma)$ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no 19, p. 191801, nov. 2012.
- [17] J. P. Lees, V. Poireau, V. Tisserand *et al.* « Measurement of $B(B \rightarrow X_s \gamma)$, the $B \rightarrow X_s \gamma$ photon energy spectrum, and the direct CP asymmetry in $B \rightarrow X_s + d\gamma$ decays », *Phys. Rev. D*, vol. 86, no 11, p. 112008, déc. 2012.
- [18] V. Khachatryan, A. M. Sirunyan, A. Tumasyan *et al.* « Charged particle multiplicities in pp interactions at $\sqrt{s} = 0.9, 2.36, \text{ and } 7$ TeV », *J. High Energy Phys.*, no 1, p. 79, janv. 2011.
- [19] M. Kuusela et V. M. Panaretos, « Statistical unfolding of elementary particle spectra: empirical bayes estimation and bias-corrected uncertainty quantification », *Ann. Appl. Stat.*, vol. 9, no 3, p. 1671-1705, sept. 2015.
- [20] P. Saha et T. Williams, « Unfolding kinematics from galaxy spectra - a bayesian Method », *Astron. J.*, vol. 107, no 4, p. 1295-1302, avr. 1994.
- [21] F. D. Brooks et H. Klein, « Neutron spectrometry—historical review and present status », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 476, no 1–2, p. 1-11, janv. 2002.
- [22] J. Wyckoff, B. Ziegler, H. Koch *et al.* « Total photonuclear cross sections for low Atomic number elements », *Phys. Rev.*, vol. 137, no 3B, p. B576-+, 1965.
- [23] K. Schelhaas, J. Henneberg, M. Sanzonearenhovel *et al.* « Nuclear photon scattering by Pb-208 », *Nucl. Phys. A*, vol. 489, no 2, p. 189-224, nov. 1988.
- [24] C. Röver, C. Messenger, et R. Prix, « Bayesian versus frequentist upper limits », ArXiv11032987 Gr-Qc Physicsphysics Stat, mars 2011.
- [25] G. D'Agostini, « A multidimensional unfolding method based on Bayes theorem », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. -Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 362, no 2-3, p. 487-498, août 1995.

- [26] G. D'Agostini, « Improved iterative Bayesian unfolding », ArXiv10100632 Phys., oct. 2010.
- [27] G. D'Agostini, *Bayesian reasoning in data analysis: a critical introduction*. River Edge, NJ: World Scientific, 2003.
- [28] G. Choudalakis, « Fully Bayesian unfolding », ArXiv Prepr. ArXiv12014612, 2012.
- [29] T. Adye, « Unfolding algorithms and tests using RooUnfold », ArXiv11051160 Hep-Ex Physicsphysics, mai 2011.
- [30] K. Bierwagen, U. Blumenschein, et A. Quadt, « Bayesian unfolding », Present. PHYSTAT 2011 CERN Geneva January 2011, 2011.

Chapitre 2: Mesure de sections efficaces et de rapports de branchement dans le cadre de la méthode COINTOF-VMI

Introduction

Parallèlement à la mesure des distributions de vitesses des fragments neutres, la méthode COINTOF-VMI permet la mesure de section efficace et de rapport de branchement associés aux dissociations induites par collision. Ces mesures quantitatives s'appuient sur la mesure de l'efficacité de détection des fragments neutres. L'ensemble des informations quantitatives qui peuvent être extraites des données nous permettent de proposer une mesure originale : celle du nombre de fragments neutres associés à la production d'un fragment chargé donné.

1. Mesure de l'efficacité de détection

La méthode de mesure de l'efficacité de détection des particules neutres, ε_0 , est illustrée, ici, sur l'exemple d'une expérience de dissociation induite par collision (CID) du tétramère d'eau protoné $H^+(H_2O)_4$, d'énergie 8 keV, en collision unique avec une cible gazeuse d'argon. Sur la Figure 2.1 sont représentés les graphiques de corrélations entre la position selon l'axe vertical (y) du premier fragment (a) et celle du second fragment (b), en fonction de la différence de temps d'arrivée, Δt , des fragments détectés sur le détecteur. À chaque histogramme à deux dimensions est associé deux histogrammes à une dimension montrant la projection des événements selon chaque axe : la position verticale du premier fragment détecté (y_1) pour la figure 2.1 a), la position du deuxième fragment détecté (y_2) pour la figure 2.1 b) et la différence de temps d'arrivée, Δt , commune à 2.1a) et b).

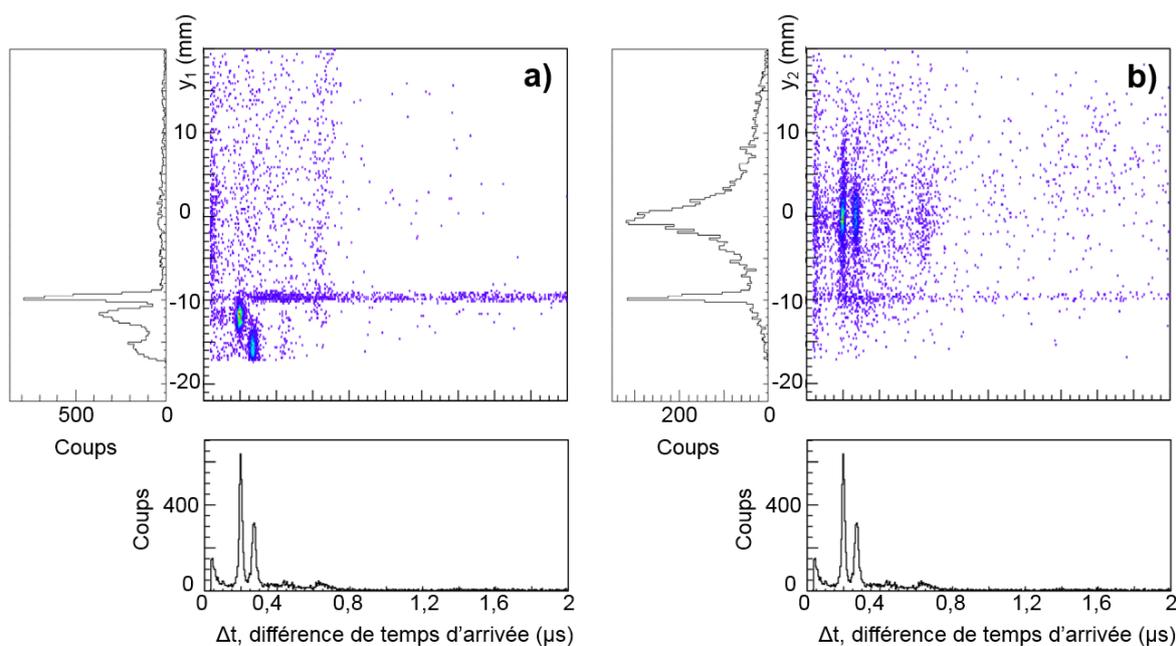


Figure 2.1 : Corrélation entre la position verticale de l'impact et la différence de temps d'arrivée, Δt . a) premier fragment détecté et b) deuxième fragment détecté avec une multiplicité égale à 2.

Les pics présents sur l'histogramme des différences de temps d'arrivée, Δt , permettent d'identifier les différents canaux de dissociation où le résidu chargé est détecté en corrélation avec les molécules d'eau évaporées. Après l'évaporation, le temps de vol des fragments neutres est quasiment constant car ils conservent la vitesse de l'agrégat parent contrairement au résidu chargé qui est accéléré par une différence de potentiel de -1700 V. Le temps de vol des espèces chargées dépend alors de leur masse, plus elle est importante plus le temps de vol sera long. Par conséquent, les fragments chargés de masses importantes sont associés aux pics présents à faibles valeurs de Δt . La nature du résidu est obtenue à partir de la comparaison des résultats expérimentaux et des résultats de la simulation de la trajectoire des ions comme décrit précédemment partie 5 du chapitre 1. Dans cette expérience, le *pusher* est portée à un potentiel de -2050 V permettant de dévier les fragments chargés en fonction de leurs énergies cinétiques selon l'axe vertical (y). Ainsi sur la figure 2.1 a), on observe plusieurs zones d'impact que l'on décrira de haut en bas :

- Les impacts des agrégats non dissociés, $H^+(H_2O)_4$, spatialement localisés autour de $y_1 = -10$ mm. Comme ces ions ne possèdent aucune corrélation temporelle avec d'autres particules, leur instant d'arrivée est aléatoire, c'est pourquoi ils sont observés sur toute la plage de Δt présentée ici (de 0 à 2 μs).

- Les impacts des ions $H^+(H_2O)_3$, correspondant à l'évaporation d'une molécule d'eau, sont situés entre $y_1 = -11$ et -14 mm. Lorsqu'ils sont détectés en corrélation avec la molécule d'eau évaporée, ils forment le premier pic (autour de $0,2 \mu s$) sur l'histogramme des Δt , et une zone oblongue de forte intensité sur le graphique de corrélation spatiale et temporelle.
- Les impacts des ions $H^+(H_2O)_2$, correspondant à l'évaporation de deux molécules d'eau, sont localisés en $y_1 > -14$ mm. Lorsqu'ils sont détectés en corrélation avec au moins une des deux molécules d'eau évaporées, ils forment le second pic situé (autour de $0,3 \mu s$) sur l'histogramme, et une tache oblongue de forte intensité sur le graphique de corrélation spatiale et temporelle.

Sur la figure 2.1 b), toujours du haut vers le bas, on identifie :

- Les impacts de toutes les différentes molécules d'eau évaporées détectées formant un large pic centré autour de $y = 0$ mm. Les molécules neutres ne sont pas affectées par les différents champs électriques et poursuivent leurs trajectoires dans la même direction que le faisceau d'agrégats incidents initialement centré au milieu du détecteur.
- Comme pour la figure 2.1 a), les pics observés dans l'histogramme des différences de temps d'arrivée, Δt , permettent d'identifier les différents canaux de dissociation, chacun contribuant à une zone d'impact distincte sur le graphique des corrélations (y , Δt). Les molécules d'eau détectées en corrélation avec les ions $H^+(H_2O)_3$ se situent au niveau du premier pic correspondant à $\Delta t = 0,2 \mu s$. Pour les molécules détectées en corrélation avec les ions $H^+(H_2O)_2$ le pic se situe à $\Delta t = 0,3 \mu s$.

Les autres événements périphériques observés en faible quantité correspondent à des coïncidences fortuites et ont déjà été discutés dans la partie 3 du chapitre 1 pour l'exemple de l'heptamère d'eau protoné.

La méthode de mesure de l'efficacité de détection des molécules d'eau est réalisée sur le canal de dissociation correspondant à l'évaporation d'une molécule et nécessite l'utilisation du *pusher* afin de séparer spatialement les espèces chargées. C'est pourquoi, les canaux de dissociation correspondant à l'évaporation de trois et quatre molécules, sont absents sur cet

exemple. En effet, les ions les plus légers produits (H_3O^+ et H^+) sont déviés hors du détecteur. L'efficacité de détection des particules neutres, ε_0 , peut être déterminée grâce au rapport entre le nombre d'ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ détectés en corrélation avec la molécule d'eau évaporée et le nombre total d'ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ détectés:

$$\varepsilon_0 = \frac{N_{1d}^{(n)}}{N_{1d,tot}^{(n)}} = \frac{N_i^{(n)} \sigma_n e R_1^{(n)} \varepsilon_+ \varepsilon_0}{N_i^{(n)} \sigma_n e R_1^{(n)} \varepsilon_+} \quad (2.1)$$

où :

- $N_{1d}^{(n)}$ est le nombre d'ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ détectés en corrélation avec la molécule d'eau évaporée. L'indice n représente le nombre de molécules d'eau dans l'agrégat incident et l'indice 1 représente le canal de dissociation.
- $N_{1d,tot}^{(n)}$ est le nombre total d'ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ détectés.
- σ_n est la section efficace de dissociation de l'agrégat $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, elle dépend de la nature de la cible utilisée et de l'énergie du faisceau incident.
- e est l'épaisseur de cible.
- $R_1^{(n)}$ est le rapport de branchement du canal de dissociation correspondant à l'évaporation d'une molécule d'eau, pour l'agrégat de taille n.
- ε_+ est l'efficacité de détection de l'ion $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$.

Lorsque la particule arrive sur la première galette MCP, sa capacité à ioniser dépend de sa vitesse et de la position de l'impact par rapport aux micro-canaux de la première galette. De ce fait, l'efficacité dépend également de la tension de polarisation de la MCP qui est responsable de l'avalanche électronique. Dans les expériences présentées dans ce travail, la tension de polarisation est fixée à une valeur de -1400 V, quelle que soit l'expérience (cf. partie 1.4, chapitre 1). Dans l'exemple illustré dans la figure 2.1, la vitesse du tétramère est de l'ordre de $145.10^3 \text{ m.s}^{-1}$. Le système de détection associé à une analyse multiparamétrique dans l'environnement ROOT [1] permet de déterminer, dans la même expérience, N_{1d}^n et

$N_{1,d,tot}^n$. La mesure de ces deux nombres nécessite de séparer spatialement l'ion issu de l'évaporation d'une molécule des autres ions. On peut voir sur la figure 2.2 un zoom de la projection selon l'axe vertical y_1 des impacts sur le détecteur pour le premier fragment détecté (exemple du tétramère).

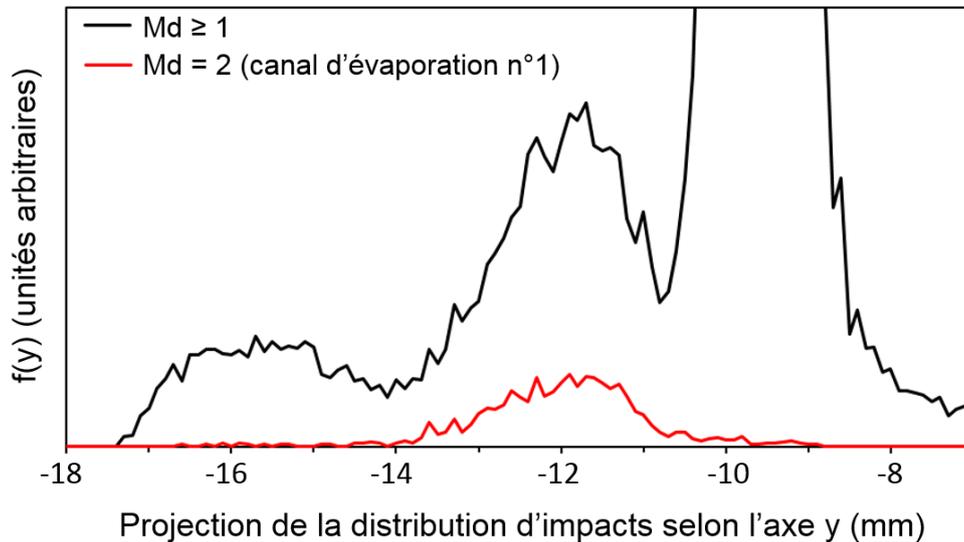


Figure 2.2: Distribution d'impact du premier fragment détecté : projection sur l'axe vertical pour les événements de multiplicité au moins égale à 1 (courbe noire) et pour les événements de multiplicité égale à 2 pour le premier canal de dissociation de $H^+(H_2O)_4$ accéléré à 8 keV (courbes rouge)

La courbe noire représente la projection du premier *hit* détecté où la multiplicité est choisie au moins égale à 1, ce qui signifie l'enregistrement d'au moins une particule pour l'événement. On reconnaît de droite à gauche :

- La projection de la distribution des impacts des agrégats non-dissociés $H^+(H_2O)_4$ située entre -10,8 et -8 mm. Ces événements, très majoritaires compte tenu du faible taux de dissociation des agrégats, contribuent à un pic dont le maximum est d'environ 15 000 événements, non visible sur la figure et situé autour de -9.7 mm.
- La projection de la distribution des impacts des ions $H^+(H_2O)_3$ entre -10,8 et -14 mm avec un maximum de 313 coups situé autour -11.7 mm.
- La projection de la distribution des impacts des ions $H^+(H_2O)_2$ entre -14 mm jusqu'à -18 mm.

La courbe rouge est la projection des impacts de l'ion $H^+(H_2O)_3$ détecté en corrélation avec la molécule d'eau évaporée. Cette distribution est obtenue par sélection temporelle du pic de

l'histogramme des différences de temps d'arrivée ($170 \text{ ns} \leq \Delta t \leq 225 \text{ ns}$) en imposant une multiplicité strictement égale à 2. Ainsi, on a directement accès au nombre d'événements N_{1d}^4 , égal à 1 400. On peut déterminer le nombre total d'ion $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ détectés $N_{1d,tot}^4$ à partir de la courbe noire correspondant à l'ensemble des événements pour lesquels on détecte cet ion, que la molécule d'eau évaporée soit détectée ou non. Cependant, sa détermination n'est pas aussi direct que pour N_{1d}^4 car les contributions des agrégats non-dissociés et des ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ recouvrent partiellement le pic correspondant à la détection de l'ion $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. Néanmoins, la courbe rouge donne accès à la forme de la distribution (position, largeur et amplitude) sans autres contributions. D'abord, nous l'ajustons avec une distribution gaussienne, puis les trois différentes distributions d'impact de la courbe noire sont ajustées par une somme de trois gaussiennes, en fixant la position du maximum et la largeur pour la distribution des ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. On intègre ensuite cette dernière gaussienne pour déterminer le nombre N_{1d}^4 recherché. Dans le cas présenté ici, $N_{1d,tot}^4$ est environ égal à 6 900 coups.

Il est alors possible de calculer l'efficacité de détection des molécules d'eau évaporées. Pour le tétramère d'eau protoné, d'énergie 8 keV, ε_0 est égale à 0.202 ± 0.006 . L'incertitude est calculée par propagation des erreurs statistiques des nombres N_{1d}^4 et $N_{1d,tot}^4$:

$$\Delta\varepsilon_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial N_{1d}^4}\right)^2 \left(\sqrt{N_{1d}^4}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial N_{1d,tot}^4}\right)^2 \left(\sqrt{N_{1d,tot}^4}\right)^2} \quad (2.2)$$

$$\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_0 \sqrt{\left(\frac{1}{N_{1d}^4}\right) + \left(\frac{1}{N_{1d,tot}^4}\right)} \quad (2.3)$$

L'efficacité de détection calculée est celle de l'ensemble du détecteur et de la chaîne d'acquisition. En effet, cette méthode, basée sur la mesure temporelle et spatiale, nécessite l'enregistrement de chaque signal à la fois sur les MCP et sur la DLA. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite que quelques milliers d'événements dans le canal de dissociation correspondant à l'évaporation d'une molécule H_2O pour pouvoir réaliser la mesure. Ceci représente environ 30 minutes d'enregistrement pour l'exemple présenté ici.

Ainsi, il est possible de réaliser, à chaque changement de détecteur ou de réglages des discriminateurs, une succession rapide d'expériences sur tout un panel d'agrégats afin d'obtenir ou de vérifier régulièrement l'évolution de l'efficacité de détection des particules neutres en fonction de la vitesse.

Les valeurs d'efficacité de détection des fragments neutres sont reportées dans la figure 2.3 (ronds rouges) en fonction de la vitesse. Cette courbe est obtenue à partir de plusieurs expériences de CID d'agrégats $H^+(H_2O)_n$ sur une cible d'argon et d'énergie 8 keV. Avec les tailles d'agrégats variant de $n = 2$ à 10, la gamme de vitesse étudiée s'étend de 204.10^3 à 92.10^3 m.s^{-1} , respectivement. Ces résultats sont comparés avec les valeurs d'efficacité de détection d'atomes (H en jaune et D en orange) et d'atomes ionisés (O^+ en bleu et Ar^+ en violet) mesurées par Peko et Stephen sur des MCP [2].

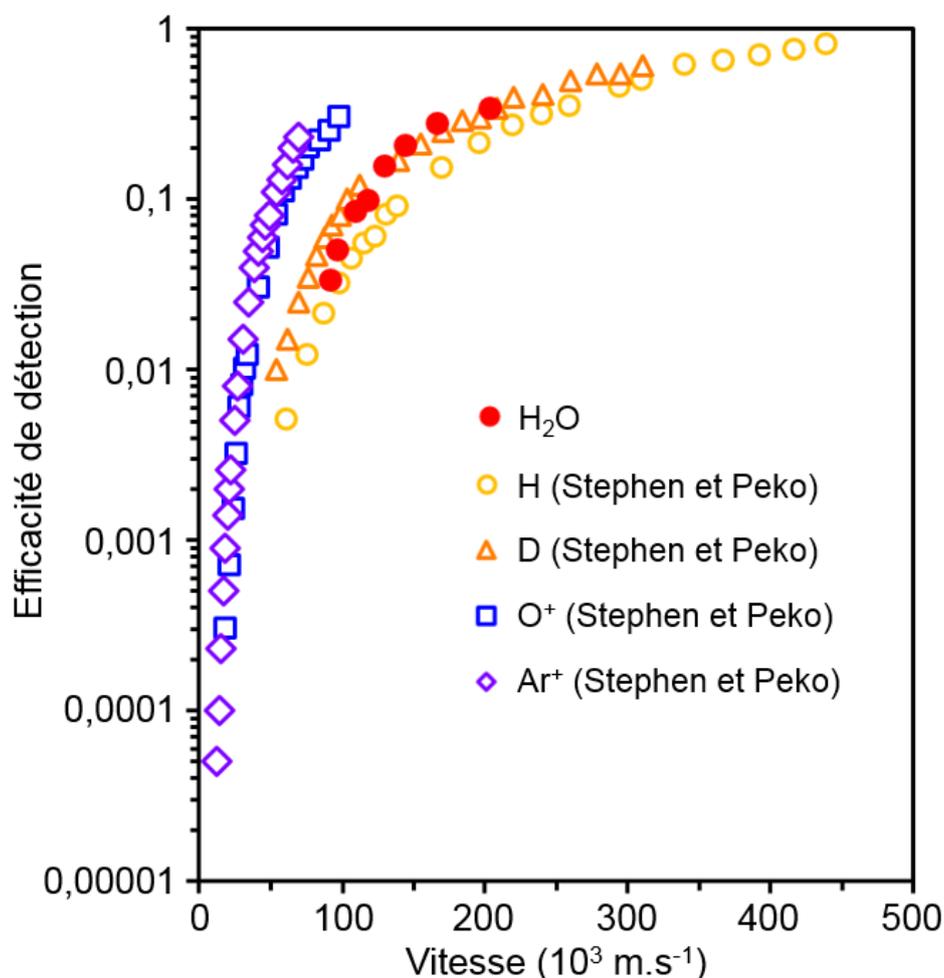


Figure 2.3: Efficacités de détection d'une molécule d'eau (ronds rouge pleins) en fonction de sa vitesse, comparées à celles mesurées par Peko et Stephen [2] pour des atomes H (ronds jaune creux), D (triangles orange creux), et des ions O^+ (carrés bleu creux) et Ar^+ (losanges violet creux).

On observe que, plus la vitesse de la molécule augmente, plus l'efficacité de détection est importante, avec une tendance à la saturation. Les résultats de Peko et Stephen montrent une différence de comportement suivant la nature de la particule. En effet, l'efficacité de détection des particules neutres sature moins rapidement que celle des particules chargées. L'évolution des efficacités mesurées dans ce travail est en bon accord avec celles de Stephen et Peko. Cependant, il est difficile d'aller au-delà d'une simple comparaison compte tenu de la différence des systèmes de détection impliqués (MCP, électronique d'acquisition ...). Par ailleurs, nous mesurons l'efficacité de molécules et non d'atomes. Les valeurs d'efficacité mesurées varient de 3% pour une vitesse de 92.10^3 m.s^{-1} à environ 34% pour une vitesse de l'ordre de $204.10^3 \text{ m.s}^{-1}$. À partir de ces valeurs, on peut d'établir une loi empirique ($R^2 = 0,9977$) de l'efficacité en fonction de la vitesse pour notre système de détection, valable dans la gamme de vitesses étudiée et pour le jeu de galettes micro-canaux en cours d'utilisation :

$$\varepsilon_0 = -2,78154.10^{-16}v_i^3 + 1,15460.10^{-10}v_i^2 - 1,23193.10^{-5}v_i + 0.407487 \quad (2.4)$$

où v_i est la vitesse de l'agrégat incident. Cette courbe rend possible l'estimation de la valeur d'efficacité pour d'autres expériences et nous permet l'estimation de grandeurs physiques absolues comme les rapports de branchement et les sections efficaces.

2. Mesure de rapports de branchement

Dans le domaine de vitesse considéré, une collision unique avec un atome de la cible provoque une excitation électronique d'une molécule de l'agrégat. Suite à cette excitation, l'agrégat d'eau protoné $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ va relaxer et évaporer un certain nombre de molécules d'eau. Pour un agrégat contenant n molécules, on observe la possibilité d'évaporer, 1, 2, ..., $n-1$ molécules et la dissociation de l'ion H_3O^+ . Cela donne n canaux de dissociation, chacun associé à un rapport de branchement dont la somme doit respecter :

$$\sum_{m=1}^n R_m^{(n)} = 1 \quad (2.5)$$

où $R_m^{(n)}$ désigne le rapport de branchement pour l'évaporation de m molécule(s), pour un agrégat de taille n . Pour un canal de dissociation m donné, il est possible d'évaluer le nombre d'ions $H^+(H_2O)_{n-m}$ détectés en corrélation avec au moins une des m molécules d'eau évaporées :

$$N_{m,d}^{(n)} = N_{diss}^{(n)} R_m^{(n)} \varepsilon_+ F(\varepsilon_0, n, m) \quad (2.6)$$

où :

- $N_{m,d}^{(n)}$ est le nombre d'ion $H^+(H_2O)_{n-m}$ détectés en corrélation avec au moins une des m molécules d'eau évaporées.
- $N_{diss}^{(n)}$ est le nombre d'agrégats incidents dissociés.
- ε_+ est l'efficacité de détection de l'ion $H^+(H_2O)_{n-m}$.
- ε_0 est l'efficacité de détection des molécules d'eau.
- $F(\varepsilon_0, n, m)$ décrit la probabilité de détection d'au moins une des molécules d'eau parmi les m molécules évaporées par l'agrégat de taille n . Ce terme s'exprime comme :

$$F(\varepsilon_0, n, m) = \sum_{j=1}^m \frac{m!}{(m-j)! j!} (\varepsilon_0)^j (1 - \varepsilon_0)^{j-m} \quad (2.7)$$

Les molécules évaporées possédant toutes, en première approximation, la même vitesse, l'identification d'un canal de dissociation par la différence de temps de vol est possible par la détection d'une seule molécule d'eau. Il n'est donc pas nécessaire d'imposer la détection de toutes les molécules d'eau, qui ferait de surcroît diminuer la probabilité d'observer le canal. Pour l'exemple d'un agrégat $H^+(H_2O)_4$ évaporant quatre molécules, la probabilité de $F(0.2,4,4)$ est égale à 0.59 alors que si l'on impose la détection de la totalité des molécules d'eau cette probabilité vaut $(0.2)^4$ soit environ $1.6 \cdot 10^{-3}$. Imposer une multiplicité au moins égale à deux permet de ne pas faire intervenir le temps mort (10 ns) dans le calcul de la

probabilité, car nous nous intéressons à la détection d'au moins une molécule. La différence de temps d'arrivée entre la première molécule d'eau et l'ion fils est toujours supérieure à 100 ns alors que le temps mort est de 10 ns.

L'équation 2.6 montre qu'intervient aussi l'efficacité des fragments chargés, ε_+ . Stephen et Peko [2] ont montré que les efficacités de détection de particules chargées sur les MCP atteignent une valeur de saturation comprise entre 0.8 et 1, pour une énergie cinétique supérieure à 1 keV. Les ions produits par notre dispositif possèdent tous une énergie cinétique supérieure à 1 keV car le parent est d'abord accéléré à 8 keV, s'ajoute ensuite l'énergie cinétique acquise lors l'accélération par une différence de potentiel de -1 700 V dans le temps de vol. On considère alors que ε_+ est identique pour toutes les espèces chargées. On s'affranchit ainsi de sa valeur et de celle de $N_{diss}^{(n)}$, en réécrivant la formule 2.5 comme :

$$\frac{1}{R_1^{(n)}} = 1 + \sum_{m=2}^n \frac{R_m^{(n)}}{R_1^{(n)}} \quad (2.8)$$

À partir des formules 2.6, 2.7 et 2.8, on obtient une expression permettant de calculer le rapport de branchement du premier canal de dissociation correspondant à l'évaporation d'une molécule ($m = 1$) dépendant de l'efficacité de détection des molécules d'eau et du nombre d'événements mesurés pour chaque canal de dissociation :

$$\frac{1}{R_1^{(n)}} = 1 + \sum_{m=2}^n \frac{N_{m,d}^{(n)}}{N_{1,d}^{(n)}} \frac{1}{\sum_{j=1}^m \frac{m!}{(m-j)!j!} (\varepsilon_0)^{j-1} (1 - \varepsilon_0)^{j-m}} \quad (2.9)$$

La détermination de chacun de ces nombres d'événements se fait par intégration de l'aire sous chacun pic de l'histogramme des Δt . Chaque pic est ajusté par une fonction de Lorentz en tenant compte du bruit de fond supposé constant sur la fenêtre d'enregistrement de 4 μ s, comme il a été montré dans la partie 4 du chapitre 1. À l'aide des équations 2.8 et 2.9, on peut déterminer les autres rapports de branchement ($m > 1$) :

$$R_m^{(n)} = R_1^n \frac{N_{m,d}^{(n)}}{N_{1,d}^{(n)}} \frac{1}{\sum_{j=1}^m \frac{m!}{(m-j)!j!} (\varepsilon_0)^{j-1} (1-\varepsilon_0)^{j-m}} \quad (2.10)$$

Tous les modes d'évaporation possibles étant observés au cours d'une expérience, la détermination de la totalité des rapports de branchement se fait dans les mêmes conditions expérimentales. La figure 2.4 présente les valeurs mesurées des rapports de branchement en fonction du nombre de molécules évaporées, pour des expériences de CID sur des nanogouttes d'eau protonées composées de 2 à 8 molécules et accélérées à 8 keV, en collision unique avec un atome d'argon.

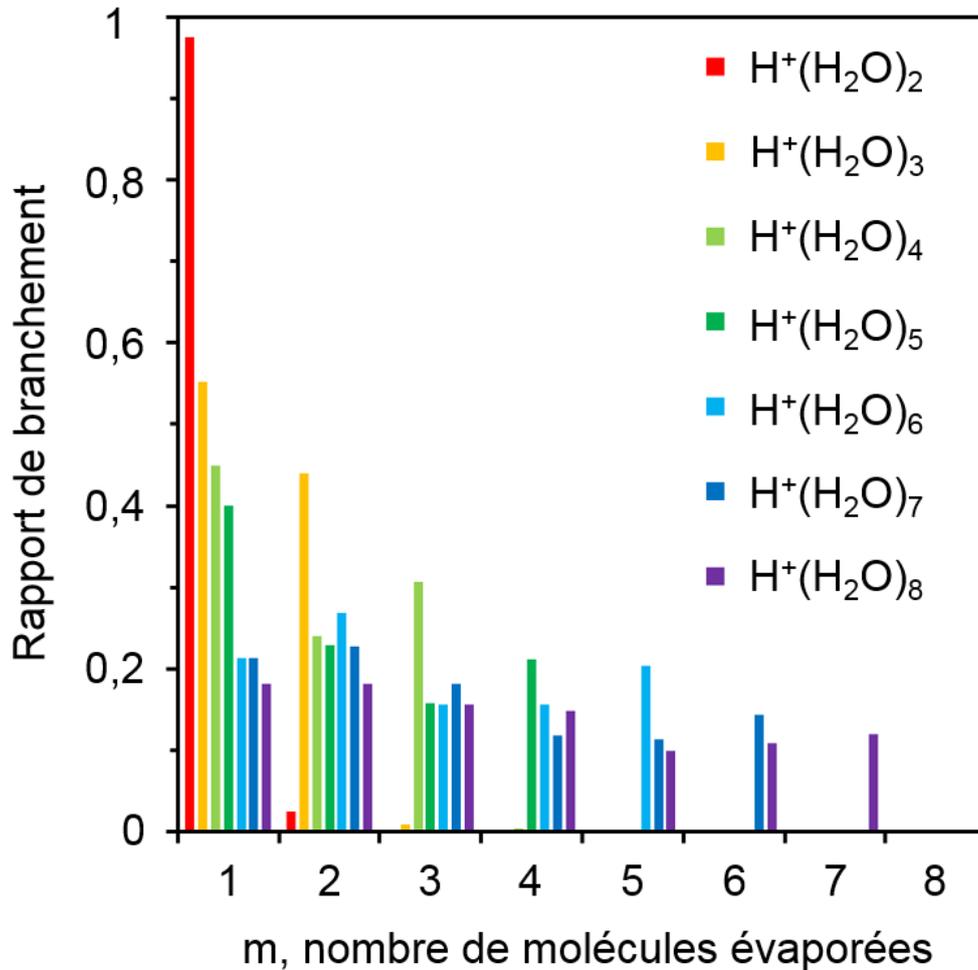


Figure 2.4: Rapports de branchement pour tous les canaux de dissociation des agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n=2-8$, accélérés à 8 keV par CID avec une cible d'argon.

Les valeurs de $R_m^{(n)}$ présentées sont des valeurs moyennes réalisées sur plusieurs expériences. Les barres d'erreurs, obtenues à partir des écart-types des différentes valeurs obtenues, sont comprises entre 5 et 10% pour les canaux de $m = 1$ à $n-1$. Pour le canal $m = n$, elles sont plus importantes variant de 20% à 50% environ compte tenu de la faible probabilité de ce canal de dissociation (entre 2,5 et 0,08 %). Par conséquent, la détermination des rapports de branchement nécessite un très grand nombre d'événements, de l'ordre de la centaine de milliers dans le premier canal de dissociation. Cela correspond à une durée comprise entre 12 h et 48 h, pour chaque agrégat incident.

On constate globalement que $R_m^{(n)}$ diminue lorsque m augmente. Cette allure générale est en accord avec ce qui est attendu pour de l'évaporation séquentielle, et elle est d'autant plus prononcée que l'ion précurseur est petit. Cette tendance est marquée pour $n = 2$ à 5 (rouge, orange, vert clair et foncé) et devient beaucoup plus légère pour les plus grandes masses $n > 5$ (bleu clair, bleu foncé et violet). Par conséquent, il apparaît que l'évaporation d'une seule molécule est dominante, particulièrement pour $n = 2$ à 5 où l'évaporation d'une molécule est majoritaire et diminue plus n augmente ($R_1^{(2)} = 97,5 \% > R_1^{(3)} = 55,2 \% > R_1^{(4)} = 44,9 \% > R_1^{(5)} = 40,0 \%$). Ce comportement a été également observé par Armentrout *et al.* sur des expériences de CID à basse énergie (20 eV) avec des agrégats $H^+(H_2O)_{n=2-6}$ sur une cible de xénon [3]. Pour les masses supérieures à 5, aucune valeur de rapport de branchement ne ressort clairement. Les évaporations de deux molécules apparaissent parfois plus favorables que l'évaporation d'une molécule, ou bien du même ordre de grandeur ($R_2^{(6)} = 26,9 \% > R_1^{(6)} = 21,4 \%$; $R_2^{(7)} = 22,8 \% > R_1^{(7)} = 21,4 \%$ et $R_2^{(8)} = 18,1 \% > R_1^{(8)} = 18,2 \%$). Dawson *et al.* ont eux aussi observé cette augmentation pour $n = 6$, lors d'expériences de CID à basse énergie (jusqu'à 50 eV) avec des ions $H^+(H_2O)_{n=2-6}$ sur une cible d'argon [4]. Il semble y avoir deux groupes d'agrégats, le premier composé d'un nombre n de molécules allant de $n = 2$ à 5 et $n = 6$ à 8 pour le deuxième, pouvant indiquer la présence d'un effet de taille sous-jacent.

Pour tout n supérieur à 2, on observe un maximum relatif de la production de l'ion hydronium H_3O^+ ($R_{n-1}^{(n)}$) diminuant avec le nombre de molécules de l'agrégat (de $R_2^{(3)} = 43,9 \%$ à $R_7^{(8)} = 12 \%$). De plus, on remarque également une augmentation de la production de l'ion $H^+(H_2O)_2$ à partir de $n = 6$ ($R_4^{(6)} = 15,6 \%$ à $R_7^{(8)} = 12 \%$). Les structures des

agrégats d'eau protonés ont été beaucoup étudiés [5-12] et il est admis qu'ils s'organisent autour de deux structures internes différentes [13] : une, appelée Eigen [14], où le proton est fortement lié à une molécule d'eau formant un ion H_3O^+ , et une seconde, dite Zundel [15], où le proton est partagé entre deux molécules formant un dimère $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ [16]. Au regard des différentes structures prédites par la théorie [5,6,8], il apparaît que les isomères des agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=3-5}$ sont composés préférentiellement à partir d'une structure Eigen et les agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=2,6-8}$ à partir d'une structure Zundel. Plus en détail, concernant l'agrégat $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=6}$, les résultats des références [8] et [17] montrent que les isomères de plus basse énergie sont composés autour de structures Eigen et Zundel. Néanmoins, la structure Zundel est prédite comme la structure de plus basse énergie par les calculs *ab initio* réalisés par Jiang *et al* [5]. Pour l'agrégat $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=7}$, la structure identifiée comme étant celle de plus basse énergie est composée d'un anneau de 5 molécules d'eau et de deux molécules d'eau en périphérie [5,6]. Pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_8$, les références [5] et [6] identifient une structure de type Zundel comme structure de plus basse énergie et les calculs de Jiang *et al.* tendent à montrer que la structure de plus basse énergie s'organise autour d'un anneau formé de 5 molécules.

La dynamique hors équilibre des agrégats d'eau protonés après une excitation est assez mal connue et il est difficile de connaître l'influence de la structure initiale avant excitation, lors de la répartition de l'énergie via les modes de vibration des molécules d'eau. Cependant, l'existence de ces configurations Zundel et Eigen, présentées plus haut, pourrait expliquer les maxima relatifs observés menant à la création de H_3O^+ et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$, plus difficile à dissocier à cause de l'affinité protonique. Puisque nos agrégats sont produits isolés en phase gazeuse avec une certaine quantité d'énergie interne due à leurs formations par impact d'électrons [20] et que les structures de basse énergie prédites sont très proches énergétiquement [5], il peut coexister dans le faisceau incident différentes structures pour une nanogoutte composée de n molécules d' H_2O . De plus, les résultats sur la transition liquide-solide pour les agrégats d'eau protonés montrent que, dans les expériences présentées dans ce travail, les nanogouttes avant collision sont dans l'état liquide [18-22].

L'observation de la production de l'ion $\text{H}^+ (R_n^{(n)})$ dans une faible proportion, allant de 2,5 % pour $R_2^{(2)}$ à 0,08 % pour $R_8^{(8)}$, permet d'affirmer que l'on observe bien la totalité des modes d'évaporation, pour toutes les vitesses de collision. Ceci montre également que la quantité d'énergie déposée et le temps avant analyse du fragment chargé sont suffisants pour

que l'agrégat puisse évaporer la totalité de ses molécules. Cooks *et al.* ont évalué le dépôt d'énergie lors d'expériences de dissociation induite par collision d'agrégats $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ de 7 keV avec une cible d'argon [23]. Nous pouvons, dans une première approximation, estimer que la quantité d'énergie déposée, dans les expériences présentées ici, est comprise entre 0 et 12 eV et que dans environ 80% des collisions, elle est inférieure à 4 eV. L'affinité protonique a été estimée allant de 7.2 à 9.3 eV pour les agrégats avec un nombre de molécules compris entre $n = 2$ et $n = 8$ [24-26]. Ces valeurs correspondent à une gamme d'énergie déposée importante, peu probable mais observable, expliquant ainsi la faible production de l'ion H^+ .

Les expériences présentées jusqu'à présent sont toutes réalisées à une énergie de l'agrégat incident de 8 keV. Nous avons, dans le cas du tétramère, mesuré les rapports de branchement pour différentes énergies de l'agrégat incident, 3, 4, 6 et 8 keV correspondant à des vitesses de 89.10^3 , 103.10^3 , 126.10^3 et $145.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ dans le référentiel du laboratoire, respectivement. Les rapports de branchement correspondant à l'évaporation d'une molécule (rouge), de deux (bleu), de trois (vert) et à la dissociation de l'ion H_3O^+ (violet) sont présentés dans la figure 2.5.

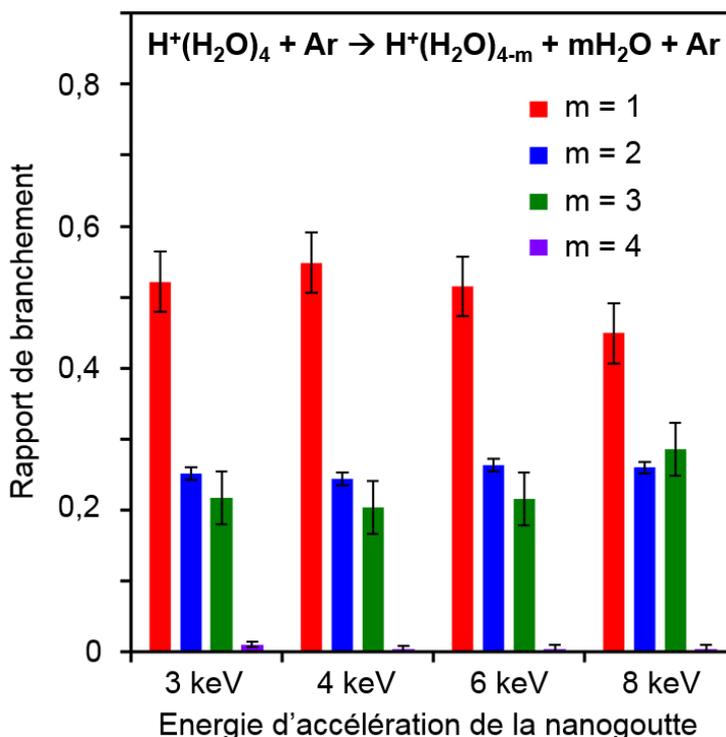


Figure 2.5: Rapports de branchement dans le cas de l'évaporation d'une, deux, trois et quatre molécules par l'agrégat $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ pour différentes énergies incidentes (3, 4, 6 et 8 keV).

Pour l'évaporation d'une molécule, on observe une diminution globale de la valeur du rapport de branchement avec l'énergie d'accélération, $R_1^{(4)}$ varie de 51,9 % pour 3 keV à 44,9 % pour 8 keV avec un maximum à 54,8 % pour 4 keV. L'évaporation de deux molécules reste stable, avec 25,1 % pour 3 keV, 24,4 % pour 4 keV, 26,4 % pour 6 keV et 24 % pour 8 keV. L'évaporation de trois molécules reste aussi stable, avec 21,7 % pour 3 keV, 20,4 % pour 4 keV, 21,7 % pour 6 keV, excepté une augmentation observée pour à la production de l'ion H_3O^+ , 30,6 % à 8 keV. Ce canal de dissociation correspondant à la perte de trois molécules devient plus important que celui de la perte de deux, à partir de 8 keV. Concernant les valeurs du dernier mode d'évaporation amenant à la production de l'ion H^+ , $R_4^{(4)}$ passe par un maximum autour d'1 % pour 3 keV puis décroît vers un minimum de 0,3 % pour 4 keV pour ensuite augmenter vers 0,4 % et 0,5 % pour 6 et 8 keV. Compte-tenu des variations des valeurs des rapports de branchement et des barres d'erreurs, il est alors possible de comparer des expériences faites à différentes vitesses comme c'est souvent le cas dans les expériences de CID. Ceci montre également que les agrégats ont eu suffisamment de temps pour relaxer et évaporer durant les différentes fenêtres d'observation. La diminution de la vitesse de l'agrégat incident augmente la durée de la fenêtre d'observation qui est, dans le cas du tétramère, de 281 ns pour 3 keV, 243 ns pour 4 keV, 200 ns pour 6 keV et de 172 ns pour 8 keV.

3. Mesure de sections efficaces

Dans le domaine d'énergie des expériences menées ici, lorsque la collision conduit à la dissociation d'un système moléculaire, celle-ci peut être induite par excitation électronique mais aussi par transfert de charge. Notre dispositif expérimental permet de distinguer ces deux mécanismes pouvant intervenir lors de la collision.

En effet, il est aussi possible d'étudier le transfert de charge en ajoutant un champ électrique dans la zone de collision afin d'extraire les atomes chargés de la cible (Ar^+ par exemple) suite à la capture d'un de ses électrons par l'agrégat. L'atome Ar^+ , initialement produit sans vitesse, est accéléré par ce champ d'extraction (300 V) avant d'être accéléré dans la zone d'accélération, alors que l'agrégat est neutralisé et placé dans un état excité conduisant à sa dissociation. La différence de temps d'arrivée entre l'ion issu de la cible (Ar^+), accéléré

au total à 2 kV, et les fragments neutres issus de la dissociation de l'agrégat neutralisé va produire un pic caractéristique dans le spectre de masse COINTOF. Cette méthode de mesure a été validée sur l'exemple du trimère d'eau protoné, $H^+(H_2O)_3$ [27].

Les sections efficaces présentées par la suite concernent la dissociation par collision, sans capture électronique. Ceci implique l'absence de champ d'extraction ainsi les Ar^+ sans vitesse initiale ne peuvent atteindre le détecteur. À partir de la loi d'atténuation de Beer-Lambert, il est possible d'exprimer la section efficace de dissociation, σ_n , en fonction du nombre d'agrégats incidents ayant traversés la cible sans dissocier:

$$N_{0,d}^{(n)} = \varepsilon_+ N_i^{(n)} (1 - \sigma_n e) \quad (2.11)$$

où :

- $N_{0,d}^{(n)}$ est le nombre d'agrégats non dissociés $H^+(H_2O)_n$ détectés.
- $N_i^{(n)}$ est le nombre d'agrégats incidents.
- σ_n est la section efficace de dissociation par CID de l'agrégat $H^+(H_2O)_n$, elle dépend de la nature de la cible utilisée et de l'énergie incidente.
- e est l'épaisseur de la cible.
- ε_+ est l'efficacité de détection des agrégats non dissociés $H^+(H_2O)_n$.

On peut également l'exprimer à partir du nombre de fragments ayant suivi le canal de dissociation correspondant à l'évaporation de m molécule(s) d'eau :

$$N_{m,d}^{(n)} = \varepsilon_+ N_i^{(n)} R_m^{(n)} \sigma_n e \quad (2.12)$$

Tout comme pour le calcul des rapports de branchement, on peut s'affranchir de l'efficacité de détection des chargés, supposée identique en divisant l'équation 2.12 par 2.11. Ceci permet de s'affranchir également de $N_i^{(n)}$, le nombre d'agrégats incidents, car l'estimation de $N_{0,d}^{(n)}$ et $N_{m,d}^{(n)}$ se fait pour la même expérience.

$$\sigma_n = \frac{1}{\left(1 + \frac{N_{0,d}^{(n)}}{N_{m,d}^{(n)}} R_m^{(n)}\right) e} \quad (2.13)$$

La détermination de la valeur de σ_n passe par celle du nombre de fragments n'ayant pas dissocié $N_{0,d}^{(n)}$, de l'épaisseur de la cible d'argon, e , du nombre total d'agrégats ayant suivi le canal de l'évaporation de m molécules $N_{m,d}^{(n)}$, et de son rapport de branchement associé $R_m^{(n)}$. Les agrégats non-dissociés sont détectés sans corrélation avec une autre particule, ils ne peuvent donc pas être extraits du spectre des différences de temps d'arrivée. Cependant, leur nombre peut être mesuré à l'aide d'une séparation spatiale des différents ions produits ce qui implique l'utilisation du *pusher*. $N_{m,d}^{(n)}$ peut être évalué pour n'importe quel canal de dissociation comme l'indique l'équation 2.12, cependant il apparaît judicieux d'utiliser le canal conduisant à l'évaporation d'une seule molécule car c'est le canal le plus probable. La détermination du nombre $N_{1,d}^{(n)}$ a déjà été expliqué dans la partie 1 de ce chapitre où elle est réalisée par un ajustement gaussien de la projection selon l'axe verticale des impacts de l'ion $H^+(H_2O)_{n-1}$ (voir courbe rouge de la Figure 2.2). Le principe est similaire pour l'évaluation du nombre d'agrégats non-dissociés, on impose une multiplicité d'au moins une particule et on ajuste la projection selon l'axe vertical de la distribution des impacts les moins déviés par le *pusher* par une gaussienne.

La détermination de la valeur de l'épaisseur de la cible, e , nécessite sa calibration préalable. Elle est réalisée sur un processus dont la section efficace est connue. On choisit la section efficace de simple capture électronique, σ_{CE} , d'un atome d' He^+ accéléré à 7 keV par collision avec un atome argon, $7 \text{ keV-He}^+ + Ar \rightarrow He + Ar^+$, dont la valeur a été estimée à $5.70 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ par Rudd *et al* [28]. L'épaisseur de cible peut s'exprimer comme étant :

$$e = \left(\frac{N_{0,d}^{He}}{N_{0,d}^{He} + N_{+,d}^{He}} \right) \cdot \frac{1}{\sigma_{CE}} \quad (2.14)$$

où :

- $N_{0,d}^{He}$ est le nombre d' He^+ ayant capturé un électron de la cible d'argon.
- $N_{+,d}^{He}$ est le nombre d' He^+ ayant traversé la cible sans capturer d'électron.
- σ_{CE} est la section efficace de capture électronique de l'hélium sur la cible d'argon.

L'accès aux valeurs des nombres $N_{0,d}^{He}$ et $N_{+,d}^{He}$ se fait par séparation spatiale de ces deux types de fragments, grâce au *pusher*. Comme les atomes d'hélium neutres ne sont pas affectés par les champs électriques et qu'aucune autre espèce chargée n'est produite en dehors des He^+ , il est possible de séparer entièrement les deux distributions d'impact et de déterminer directement $N_{0,d}^{He}$ et $N_{+,d}^{He}$, en tenant compte du bruit de fond du détecteur (représentant moins de 0,1 % des événements). Pendant l'expérience, nous mesurons aussi la pression du gaz résiduel dans la chambre de collision, grandeur qui est directement reliée à l'épaisseur de cible, e . Les mesures de $N_{0,d}^{He}$ et $N_{+,d}^{He}$, sont réalisées pour plusieurs valeurs de pression dans la chambre de collision, P_{res} , avec un même faisceau incident d'ions He^+ de 7 keV. La gamme de pression mesurée varie de $5.5 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. À partir de l'équation 2.14 et compte-tenu de la valeur de σ_{CE} estimée par Rudd *et al.*, on peut en déduire la courbe de calibration de l'épaisseur de cible en fonction de la pression P_{res} dans la chambre de collision. Cette courbe est linéaire montrant qu'il existe un facteur de proportionnalité entre ces deux grandeurs, son équation ($R^2 = 0.9967$) est :

$$e(10^{14} \text{ atomes. cm}^2) = 0.0865 \times P_{res}(10^{-6} \text{ mbar}) + 0.5368 \quad (2.15)$$

Ce comportement linéaire de l'épaisseur de cible avec la pression résiduelle mesurée est en accord avec les modèles des flux de vapeur de Troitskii [29], dans le régime du jet d'argon utilisé.

Finalement, on peut en déduire la section efficace de dissociation avec l'équation 2.13. Pour les agrégats $H^+(H_2O)_{2-7}$, elle est de $1,59 \cdot 10^{-16} \pm 0,11 \text{ cm}^2$ pour $n = 2$ à $16,22 \cdot 10^{-16} \pm 0,41 \text{ cm}^2$ pour $n = 7$ [30]. Il existe très peu de mesures absolues de sections efficaces liées à la CID d'agrégats d'eau protonés dans la gamme d'énergie du keV et à notre

connaissance, seuls Tomita *et al.* [31] ont mesuré les sections efficaces d'atténuation pour des tailles d'agrégats d'eau protonés comprises entre 1 et 100, à une énergie incidente de 50 keV lors de collisions avec une cible d'hélium ou de xénon. La section efficace d'atténuation inclut le processus de dissociation par collision et celui de dissociation par capture électronique, elle varie de $3,7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ pour $n = 1$ à $300 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ pour $n = 100$ pour une cible d'hélium ; et de $11 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ pour $n = 1$ à $300 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ pour $n = 100$, pour une cible de xénon. La variation de la section efficace, mesurée dans l'expérience présentée ici, avec le nombre de molécules de l'agrégat incident est en accord avec celle observée par Tomita et ses collègues, à savoir une augmentation de la section efficace avec la taille de l'agrégat incident.

4. Spectroscopie du nombre de fragments détectés

Lors d'expériences de collision, un grand nombre d'informations sur la fragmentation est accessible via la détection des fragments chargés, à savoir des ions fils positifs ou négatifs, par des techniques de spectrométrie de masse. Toutefois, les informations sur les fragments neutres, associés à la production d'une espèce d'ion spécifique par une observation expérimentale directe, ne sont pas disponibles à ce jour. Dans le contexte de la méthode COINTOF, la connaissance de l'efficacité de détection des fragments neutres, nous amène à proposer une méthode permettant d'extraire le nombre de fragments neutres associés à la production d'un fragment chargé de masse donnée. La méthode est présentée et validée ici dans le cas de la dissociation induite par collision avec une cible d'argon pour l'agrégat $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$, exemple pour lequel le nombre de fragments neutres est connu.

La figure 2.6 a) montre le spectre de masse COINTOF mesuré pour une expérience de CID du tétramère d'eau protoné de 8 keV par collision avec une cible d'argon. Pour constituer ce spectre, on sélectionne les événements pour lesquels la multiplicité détectée (M_d) est strictement égale à 2, ces événements correspondant alors à la détection du résidu chargé et d'une seule molécule parmi celles évaporées. Par conséquent, pour l'évaporation d'une seule molécule ($m = 1$), la totalité des espèces produites sont détectées. Par contre, pour l'évaporation de deux et trois molécules ($m = 2$ et 3), une seule molécule d'eau parmi celles présentes est détectée. Ainsi, dans ce spectre, on observe les trois premiers canaux de dissociation de l'agrégat, correspondant, de gauche à droite, à l'évaporation d'une molécule d'eau menant au résidu chargé $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, l'évaporation de deux molécules associée à l'ion

$H^+(H_2O)_2$, et l'évaporation de trois molécules produisant le résidu chargé H_3O^+ , localisés autour de $\Delta t = 200$ ns, $\Delta t = 270$ ns et $\Delta t = 450$ ns, respectivement. Dans la figure 2.6 b) est représenté le spectre COINTOF obtenu en sélectionnant les événements de multiplicité détectée égale à 3 ($M_d = 3$), événements correspondant à la détection du résidu chargé et de deux molécules d'eau. Les trois différentes courbes représentent la différence de temps d'arrivée entre l'ion et la première molécule d'eau détectée (courbe violette), la courbe rose représente la différence de temps entre l'ion et la deuxième molécule évaporée, et la courbe verte représente la différence de temps d'arrivée entre l'ion et le temps d'arrivée moyen des deux molécules d'eau.

Un premier fait marquant est la disparition du pic centré autour de $\Delta t = 200$ ns lorsque $M_d = 3$. La disparition de ce pic montre que la production du fragment chargé $H^+(H_2O)_3$ est bien associée à la production d'un seul fragment neutre.

Considérant les deux autres pics ($m = 2$ et 3), la position des maxima de la courbe verte est identique à ceux de la figure a) alors que l'on constate un décalage entre la courbe violette et rose par rapport à la position moyenne. En effet, lorsque que l'on impose $M_d = 2$, on sélectionne des événements pour lesquels on a détecté de manière aléatoire, soit la première molécule, soit la seconde. Cela revient à mesurer le temps moyen d'arrivée des deux molécules au regard du bon accord entre la position des maxima de la courbe verte de la figure b) avec ceux de la figure a). Le décalage de la courbe violette et rose avec la courbe verte vient du fait que la première molécule détectée est arrivée avant la seconde, ce qui implique des valeurs de Δt légèrement différentes.

On remarque également une différence d'abondance conséquente du nombre d'événements de multiplicité 2 et de multiplicité 3. Cette différence provient, d'une part, de l'efficacité de détection d'une molécule d'eau (20,2 % pour le tétramère de 8 keV) et, d'autre part, de la présence du temps mort dans la chaîne d'acquisition qui empêche la détection de deux fragments pour des différences de temps d'arrivée inférieures à 10 ns. Ainsi, pour détecter la deuxième molécule d'eau, il faut que la première soit détectée et que leurs arrivées sur le détecteur soient séparées temporellement d'au moins 10 ns.

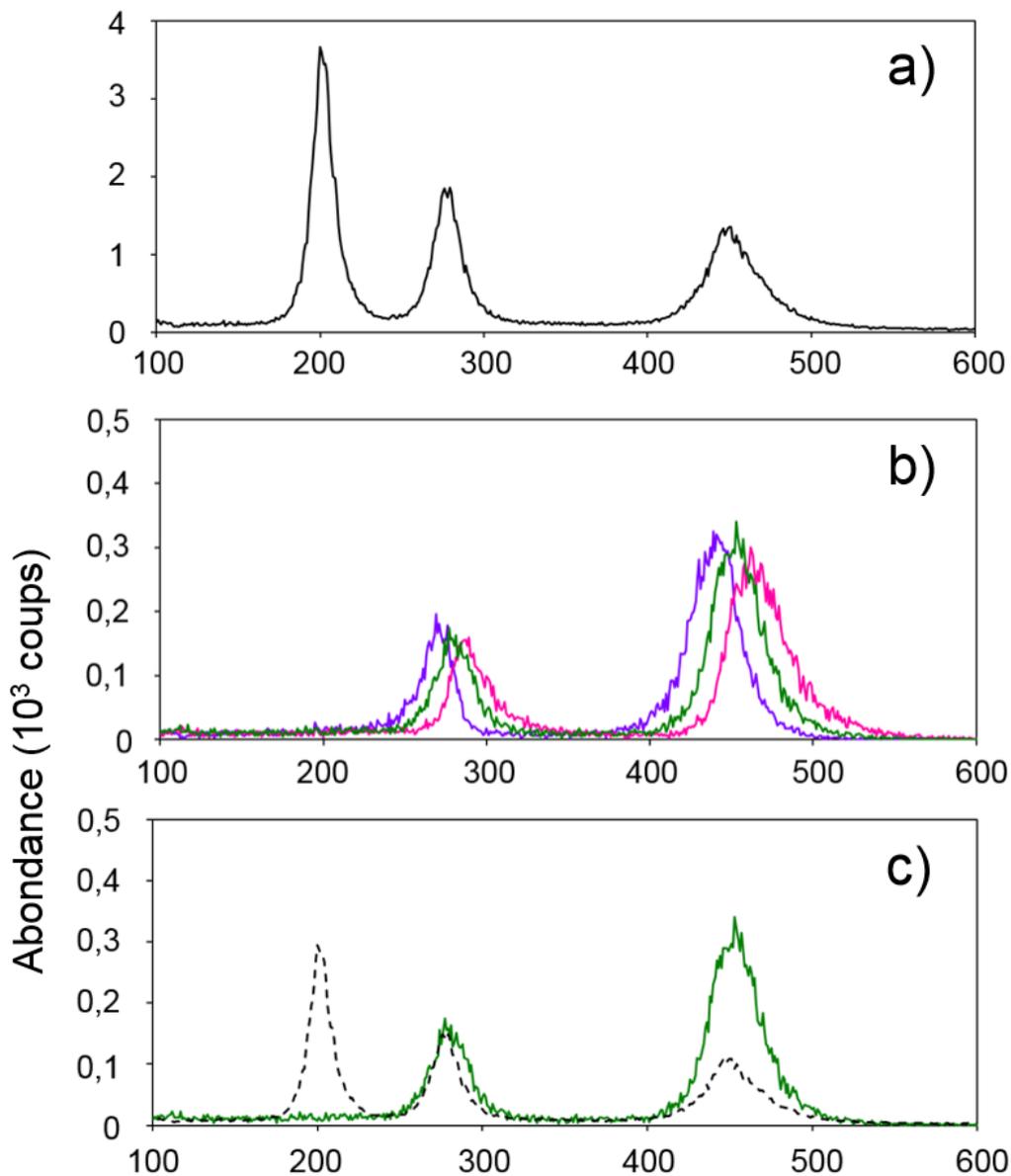


Figure 2.6: Histogrammes des différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et les fragments neutres pour une expérience avec le tétramère d'eau protoné $H^+(H_2O)_4$ de 8 keV d'énergie et une cible d'argon. (a) histogramme de la différence de temps d'arrivée entre le premier et le second hit pour les événements de multiplicité égale à 2 (courbe noire) ; (b) histogramme de la différence de temps d'arrivée entre le premier et le second hit (courbes violette), entre le premier et le troisième hit (courbe rose) et entre le premier et la moyenne du deuxième et du troisième hit (courbe verte) pour les événements de multiplicité égale à 3. (c) à la fois pour les événements de multiplicité égale à 3 (courbe verte), et pour les événements de multiplicité égale à 2 multiplié par un facteur lié à la probabilité de détection des molécules d'eau et à la durée du temps mort (courbe noire en pointillé).

Dans la figure 2.6 (c) est représenté l'histogramme tracé à partir des événements de multiplicité égale à 3 (courbe verte) et l'histogramme tracé à partir des événements de multiplicité égale à 2, multiplié par un facteur (courbe noire en pointillé). Ce facteur correspond au rapport du nombre d'événements de multiplicité détectée égale à 3 sur le nombre d'événements de multiplicité détectée égale à 2, pour la production du fragment chargé $H^+(H_2O)_2$ associée à l'évaporation de deux molécules. C'est ce facteur que nous allons quantifier à partir de l'efficacité de détection mesurée, tout en prenant en compte quantitativement l'effet du temps mort de la chaîne d'acquisition.

La probabilité pour que la seconde molécule arrive moins de 10 ns après la première peut être estimée en utilisant la simulation des trajectoires dans le temps de vol décrite au chapitre précédent et la distribution des vitesses mesurées. On inclut dans la simulation les distributions de vitesses mesurées en supposant une évaporation séquentielle. Le principe sera expliqué plus en détail lors du chapitre 4 mais brièvement ici pour l'évaporation de deux molécules d'eau par le tétramère d'eau protoné. Nous donnons comme distribution de vitesse à la première molécule évaporée celle de l'évaporation d'une seule par ce même agrégat ($m = 1$), le résidu formé est alors $H^+(H_2O)_3$ avec une vitesse de recul liée à la perte de la molécule d'eau. La seconde molécule évaporée prend la distribution de vitesse de l'évaporation d'une unique molécule par l'agrégat $H^+(H_2O)_3$ issue d'expériences réalisées sur cette taille d'agrégat. On étiquette les molécules par ordre d'arrivée comme dans l'expérience et on calcule la différence de temps d'arrivée entre ces deux molécules d'eau. Ces différences de temps d'arrivée simulées sont présentées sur la figure 2.7 pour l'agrégat d'eau protoné d'énergie incidente égale à 8 keV (rouge), 6 keV (orange), 4 keV (vert) et 3 keV (bleu).

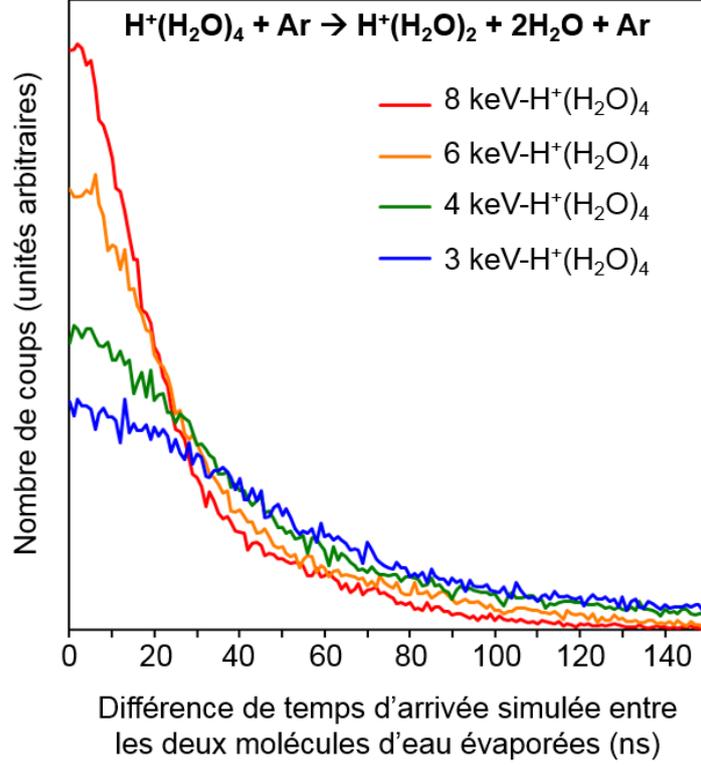


Figure 2.7: Histogramme des différences de temps d'arrivée, obtenues par simulation, entre deux molécules d'eau évaporées par l'agrégat $H^+(H_2O)_4$ à différentes vitesses.

La probabilité que la deuxième molécule arrive dans le temps mort est égale à l'aire sous la courbe entre 0 et 10 ns que l'on compare à l'aire totale. Par exemple, pour le tétramère à 8 keV, 35 % des deuxièmes molécules sont dans le temps mort. À partir des mesures, on peut déterminer cette probabilité en comparant le nombre d'événements d'un même pic pour $M_d = 2$ et $M_d = 3$; la valeur trouvée est égale à 36 %. On peut maintenant utiliser cette probabilité pour déterminer le nombre de fragments neutres produits pour les canaux $m = 2$ et $m = 3$, en comparant les spectres obtenus pour les différentes multiplicités sélectionnées.

La figure 2.6 c) montre deux courbes, la courbe verte représente comme pour la figure b), la différence de temps d'arrivée entre l'ion et le temps d'arrivée moyen des deux molécules d'eau avec une $M_d = 3$. Pour le canal de dissociation correspondant à l'évaporation de deux molécules d'eau ($\Delta t = 270$ ns), lorsque la multiplicité vaut 3 (courbe verte), le nombre d'événements mesurés est :

$$N_{2,M_d=3}^{(4)} = N_{diss}^{(4)} R_2^{(4)} \varepsilon_+ \varepsilon_0^2 (1 - \xi) \quad (2.16)$$

où:

- $N_{2,Md=3}^{(4)}$ est le nombre d'ions $H^+(H_2O)_2$ détectés en corrélation avec deux molécules d'eau.
- $N_{diss}^{(4)}$ est le nombre total d'agrégats $H^+(H_2O)_4$ dissociés.
- ε_+ est la probabilité de détection de l'ion $H^+(H_2O)_2$
- ε_0 est la probabilité de détection des molécules d'eau.
- ξ est la probabilité que la molécule détectée soit dans le temps mort.

Lorsque la multiplicité choisie est égale à 2 (courbe noire de la figure 2.6 a)), ce nombre devient :

$$N_{2,Md=2}^{(4)} = N_{diss}^4 R_2^{(4)} \varepsilon_+ \varepsilon_0 [2 \times (1 - \varepsilon_0) + \varepsilon_0 \xi] \quad (2.17)$$

Le rapport de ces deux nombres donne :

$$\frac{N_{2,Md=3}^{(4)}}{N_{2,Md=2}^{(4)}} = \frac{\varepsilon_0 (1 - \xi)}{2 \times (1 - \varepsilon_0) + \varepsilon_0 \xi} \quad (2.18)$$

En multipliant la courbe noire de la figure 2.6 a) par ce facteur, nous obtenons celle en trait discontinu de la figure c). Pour $m = 2$, on constate un très bon accord entre les deux courbes prouvant qu'il y a bien deux fragments neutres associés à la production l'ion pour ce canal.

La validité de la méthode a été vérifiée sur le canal de dissociation conduisant à l'évaporation de deux molécules, dans le cas du tétramère d'eau protoné pour différentes énergies incidentes, 3, 4, 6 et 8 keV correspondant ainsi à différentes vitesses. Les résultats sont reportés dans les figures 2.8 a), b), c) et d). En changeant la vitesse de l'agrégat incident, l'efficacité de détection des molécules neutres varie. La probabilité que deux molécules atteignent le détecteur avec un écart de temps inférieur à 10 ns est elle aussi modifiée.

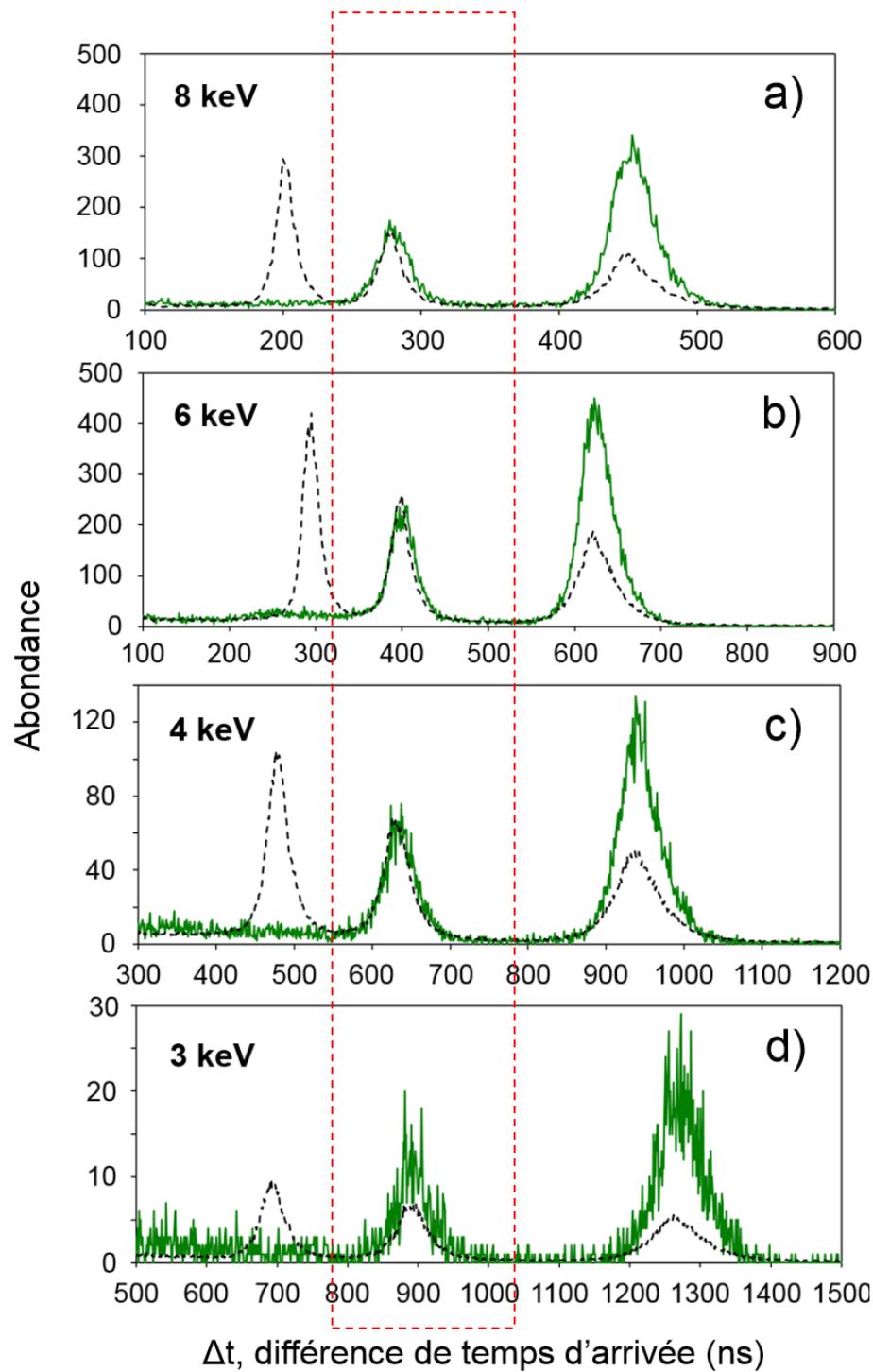


Figure 2.8: Histogrammes des différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et les fragments neutres pour la dissociation d'agrégats $H^+(H_2O)_4$ à différentes vitesses (3, 4, 6, 8 keV). Les histogrammes sont tracés pour les événements de multiplicité égale à 3 (courbes vertes) et égale à 2 (courbes noires) multiplié par un facteur lié à la probabilité de détection des molécules d'eau et à la durée du temps mort pour l'évaporation de deux molécules (encadré).

Les probabilités ξ sont extraites de la figure 2.7 pour les énergies 3, 4 et 6 keV valant 13 %, 19 % et 27 %, respectivement. Les efficacités de détection valent, quant à elles, 2,6 %, 5,9 %, 13,3 % et 20,2 %. On constate un très bon accord pour les différents spectres ce qui valide à la fois la méthode mais également les valeurs d'efficacités présentées précédemment et les probabilités de non détection dues au temps mort.

La spectroscopie du nombre de fragments, présentée sur l'exemple d'un agrégat d'eau protoné de taille n , permet de valider la méthode puisque le nombre de fragments pour un canal de dissociation particulier est connu. En effet, pour le canal conduisant à l'évaporation de m molécules d'eau, on s'attend à avoir m molécules d'eau à détecter. Cette nouvelle technique ouvre une perspective pour l'estimation du nombre d'espèces neutres produites lors de la fragmentation de molécules plus complexes. En effet, cette information est souvent accessible uniquement par l'intermédiaire de la théorie.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la capacité de la méthode COINTOF-VMI à fournir à la fois la mesure de grandeurs physiques liées à la fragmentation d'ions moléculaires et la mesure de grandeurs propres à notre dispositif expérimental. La validité des différentes méthodes a été montrée sur des expériences de dissociation, induite par collision unique sur une cible d'argon, d'agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ de différentes tailles et d'énergie incidente, 8 keV. Suite à l'excitation électronique induite par la collision, l'agrégat peut évaporer une ou plusieurs molécules d'eau durant la relaxation.

En utilisant la double capacité d'analyse temporelle et spatiale de la méthode COINTOF-VMI, l'efficacité de détection des molécules d'eau évaporées par des agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_{n=2-8}$ après une collision à haute vitesse avec un atome d'argon a été mesurée. Elle varie de 3 à 34 % sur une plage de vitesse allant de 92.10^3 à 204.10^3 m.s⁻¹. La dépendance en vitesse observée est similaire à ce qui est observé pour des atomes neutres

Les rapports de branchement de tous les canaux de dissociation des agrégats d'eau protonés (8 keV, $H^+(H_2O)_{n=2-8}$) induite par collision ont été mesurés. À partir de ce jeu complet de valeurs, on observe une diminution globale des valeurs des rapports de

branchement avec le nombre de molécules évaporées, comme attendu pour l'évaporation séquentielle. Ce comportement est moins marqué pour $n > 5$ où l'évaporation de deux molécules est du même ordre de grandeur, voire légèrement supérieure, à l'évaporation d'une seule. Un maximum relatif a été observé pour la production de l'ion H_3O^+ pour toutes les tailles étudiées, ainsi qu'une augmentation progressive de la production de l'ion $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ pour les grandes tailles. On observe aussi la dissociation de l'ion H_3O^+ avec la production du proton. Ce canal très minoritaire correspond à moins de 0,1 % des événements, pour la plupart des cas étudiés.

Une étude de la variation des rapports de branchement pour la dissociation induite par collision du tétramère d'eau protoné avec la vitesse de l'agrégat incident a été menée pour des vitesses allant de 89.10^3 m.s^{-1} à $145.10^3 \text{ m.s}^{-1}$. Tous les canaux dissociation sont observés pour chacune des vitesses, et il n'apparaît pas de changement majeur dans la valeur des rapports de branchement, laissant penser, d'une part, que la gamme de dépôt d'énergie varie peu avec la vitesse de l'agrégat dans le domaine de vitesse considéré et que, d'autre part, la variation de la durée de la fenêtre de temps d'observation, avant analyse du fragment chargé, ne change pas de manière significative les rapports de branchement.

La méthode COINTOF-VMI permet aussi la mesure de sections efficaces. Les valeurs mesurées des sections efficaces de dissociation d'agrégats d'eau protonés induite par collision avec un atome d'argon à 8 keV montrent une augmentation de la section efficace avec le nombre n de molécules de l'agrégat, allant de $1,59.10^{-16} \pm 0,11 \text{ cm}^2$ pour $n = 2$ à $16,22.10^{-16} \pm 0,41 \text{ cm}^2$ pour $n = 7$.

Enfin, une nouvelle méthode d'analyse de la production de fragments neutres dans la dissociation d'ions moléculaires induite par collision a été développée. La méthode permet la mesure du nombre de fragments neutres associés à la production d'un fragment chargé donné. La méthode a été validée sur le cas de la dissociation du tétramère d'eau protoné, accéléré à différentes vitesses. Cette nouvelle technique ouvre une perspective pour la mesure du nombre d'espèces neutres produites lors de la fragmentation d'ions moléculaires complexes.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] R. Brun et F. Rademakers, « ROOT — An object oriented data analysis framework », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 389, no 1, p. 81-86, avr. 1997.
- [2] B. Peko et T. Stephen, « Absolute detection efficiencies of low energy H, H⁻, H⁺, H₂⁺ and H₃⁺ incident on a multichannel plate detector », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 171, no 4, p. 597-604, déc. 2000.
- [3] N. F. Dalleska, K. Honma, et P. B. Armentrout, « Stepwise solvation enthalpies of protonated water clusters: collision-induced dissociation as an alternative to equilibrium studies », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no 25, p. 12125-12131, déc. 1993.
- [4] P. Dawson, « The collision-induced dissociation of protonated water clusters studied using a triple quadrupole », *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 43, no 2-3, p. 195-209, 1982.
- [5] J. C. Jiang, Y. S. Wang, H. C. Chang *et al.* « Infrared spectra of H⁺(H₂O)₅₋₈ clusters: Evidence for symmetric proton hydration », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no 7, p. 1398-1410, févr. 2000.
- [6] J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters *et al.* « Spectral signatures of hydrated proton vibrations in water clusters », *Science*, vol. 308, no 5729, p. 1765-1769, juin 2005.
- [7] Y. Kaya, Y. Kalkan, et R. Veenhof, « Protonated water clusters in TPC's », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 824, p. 535-537, juill. 2016.
- [8] A. Fujii et K. Mizuse, « Infrared spectroscopic studies on hydrogen-bonded water networks in gas phase clusters », *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 32, no 2, p. 266-307, juin 2013.
- [9] S. Karthikeyan et K. S. Kim, « Structure, stability, thermodynamic properties and IR spectra of the protonated water cluster H⁺(H₂O)₉ », *Mol. Phys.*, vol. 107, no 8-12, p. 1169-1176, 2009.
- [10] T. S. Zwier, « The structure of protonated water clusters », *Science*, vol. 304, no 5674, p. 1119-1120, mai 2004.
- [11] J.-L. Kuo et M. L. Klein, « Structure of protonated water clusters: Low-energy structures and finite temperature behavior », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no 2, p. 24516, janv. 2005.
- [12] I. Shin, M. Park, S. K. Min *et al.* « Structure and spectral features of H⁺(H₂O)₇: Eigen versus Zundel forms », *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no 23, p. 234305, déc. 2006.

- [13] M. Park, I. Shin, N. J. Singh *et al.* « Eigen and Zundel forms of small protonated water clusters: structures and infrared spectra », *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no 42, p. 10692-10702, oct. 2007.
- [14] M. Eigen, « Proton transfer, acid-base catalysis and enzymatic hydrolysis. Part I: Elementary Processes », *Angew. Chem.-Int. Ed.*, vol. 3, no 1, p. 1-, 1964.
- [15] G. Zundel et H. Metzger, « Energy bands of excess tunneling protons in fluid acids . IR spectroscopy of H_5O_2^+ Groups », *Z. Phys. Chem.-Frankf.*, vol. 58, no 5-6, p. 225-, 1968.
- [16] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, *et al.* « The nature of the hydrated excess proton in water », *Nature*, vol. 397, no 6720, p. 601-604, févr. 1999.
- [17] H. C. Chang, C. C. Wu, et J. L. Kuo, « Recent advances in understanding the structures of medium-sized protonated water clusters », *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 24, no 3-4, p. 553-578, déc. 2005.
- [18] B. von Issendorff, « Low temperature thermodynamics of water clusters studied by nanocalorimetry », présenté à la conference internationale ICPEAC (International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 2015.
- [19] M. Schmidt et B. von Issendorff, « Gas-phase calorimetry of protonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no 16, p. 164307, avr. 2012.
- [20] S. Zamith, P. Labastie, et J.-M. L'Hermite, « Heat capacities of mass selected deprotonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no 3, p. 34304, janv. 2013.
- [21] S. Zamith, P. Labastie, et J.-M. L'Hermite, « Fragmentation cross sections of protonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no 21, p. 214301, juin 2012.
- [22] J. Boulon, I. Braud, S. Zamith, P. Labastie, et J.-M. L'Hermite, « Experimental nanocalorimetry of protonated and deprotonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no 16, p. 164305, avr. 2014.
- [23] V. Wysocki, H. Kenttamaa, et R. Cooks, « Internal energy-distributions of isolated ions after activation by various methods », *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 75, no 2, p. 181-208, mars 1987.
- [24] Y. Kawai, S. Yamaguchi, Y. Okada *et al.* « Reactions of protonated water clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 377, no 1-2, p. 69-73, août 2003.
- [25] T. Magnera, D. David, et J. Michl, « The 1st 28 gas-phase proton hydration energies », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 182, no 3-4, p. 363-370, août 1991.
- [26] H. P. Cheng, « Water clusters: Fascinating hydrogen-bonding networks, solvation shell structures, and proton motion », *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no 31, p. 6201-6204, juill. 1998.

- [27] F. Berthias, H. Abdoul-Carime, L. Feketeová *et al.* « Charge-transfer induced dissociation in the $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Ar}$ collisions observed with the COINTOF mass spectrometer », *Eur. Phys. J. D*, vol. 68, no 6, juin 2014.
- [28] M. Rudd, T. Goffe, A. Itoh *et al.* « Cross-sections for ionization of gases by 10-2000-keV He^+ -ions and for electron-capture and loss by 5-350-keV He^+ -ions », *Phys. Rev. A*, vol. 32, no 2, p. 829-835, 1985.
- [29] V. S. Troitskii, « Directivity of a molecular beam formed by gas flow in a channel », *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, vol. 7, no 4, p. 353-, 1962.
- [30] F. Berthias, V. Buridon, H. Abdoul-Carime *et al.* « Collision-induced dissociation of protonated water clusters », *Phys. Rev. A*, vol. 89, no 6, juin 2014.
- [31] S. Tomita, J. S. Forster, P. Hvelplund *et al.* « High energy collisions of protonated water clusters », *Eur. Phys. J. D*, vol. 16, no 1-3, p. 119-122, sept. 2001.

Chapitre 3: Distribution de la vitesse d'une molécule évaporée d'un agrégat d'eau protoné après collision avec un atome d'argon à 8 keV

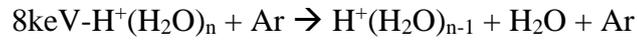
Introduction

La méthode COINTOF-VMI permet la mesure de la distribution de la vitesse d'une molécule évaporée d'une nanogoutte d'eau protonée contenant un nombre donné de molécules. Dans ce chapitre, nous présentons les distributions mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule d'eau ainsi que leur évolution avec le nombre de molécules dans la nanogoutte.

1. Évaporation d'une seule molécule

Les nanogouttes étudiées ici sont composées de 2 à 10 molécules d'eau à une énergie cinétique constante de 8 keV en collision unique avec un atome d'argon. Cette énergie d'accélération correspond, dans le référentiel du laboratoire, à une vitesse allant de $204.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ à 92.10^3 m.s^{-1} pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Les collisions dans ce domaine de vitesse, entre un agrégat et un atome d'argon, induisent une excitation électronique d'une des molécules d'eau sur un temps de l'ordre de quelques femtosecondes [1]. Ces expériences de collision à haute vitesse avec un atome permettent d'explorer une grande gamme d'énergies déposées, à la différence des expériences basées sur une excitation laser, pour lesquelles l'énergie d'excitation choisie précisément est associée à l'excitation d'un état excité particulier. La quantité d'énergie déposée lors de la collision, dans les expériences présentées ici, est de l'ordre de 0 à 12 eV, avec environ 80% en dessous de 4 eV [2]. Cette énergie déposée peut être supérieure à l'énergie de liaison d'une molécule d'eau dans l'agrégat estimée à 1,4 eV pour un dimère d'eau protoné, à 0,85 eV pour un trimère, 0,8 eV pour un tétramère et environ de 0,5 eV pour les masses supérieures [3-6]. Par conséquent, la relaxation dans la nanogoutte, peut amener à l'évaporation d'une ou plusieurs molécules

d'eau. Nous nous focalisons, dans ce chapitre, sur le canal de dissociation amenant à l'évaporation d'une seule molécule d'eau :



L'énergie cinétique libérée lors de la dissociation est emportée par les deux fragments formés, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ et H_2O . Dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat incident, la dissociation à deux corps amène les deux fragments à partir dans des directions aléatoires et opposées. La molécule d'eau est ainsi évaporée avec un vecteur vitesse, \vec{V} et le résidu chargé se voit doter d'une vitesse de recul opposée à \vec{V} et de norme inférieure à cause de sa plus grande masse. Dans le référentiel du laboratoire, cela se traduit par une vitesse supplémentaire, en plus de la vitesse initiale de la nanogoutte. Cette vitesse additionnelle conduit à une modification de la position d'impact sur le plan de détection (cf. partie 2, chapitre 1). La Figure 3.1 montre les distributions d'impact à deux dimensions de la molécule d'eau évaporée issue des nanogouttes $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_7$. Ces distributions sont obtenues par sélection temporelle dans l'histogramme des différences de temps d'arrivée entre la molécule d'eau et le résidu de l'agrégat (sélectionnée en rouge sur l'histogramme) et ensuite par sélection spatiale de la zone d'impact de l'ion fils $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$.

Pour chaque exemple, les distributions d'impact à deux dimensions possèdent une zone très dense et localisée au centre du détecteur (marron-rouge-orange-jaune), ainsi qu'une seconde zone plus large formant un halo de plus faible intensité (bleu clair-bleu foncé-violet). On compte environ 203 000 événements dans la distribution d'impact pour $n = 3$, 175 000 événements pour $n = 5$ et 23 000 événements pour $n = 7$. On remarque que le diamètre de la partie centrale dense diminue légèrement avec la taille de l'agrégat incident. Dans cette même figure sont présentées les distributions en R , caractérisant la distance de l'impact par rapport au centre de la distribution. Comme pour les distributions bidimensionnelles, on y distingue deux contributions. La première est caractérisée par un pic à petite valeur de R (avant 5 mm) diminuant légèrement avec la taille de l'agrégat passant d'une largeur à mi-hauteur d'environ 3 à 2 mm. La seconde partie est située à plus grande valeur de R , entre 5 et 15 mm, moins abondante à mesure que la taille de l'agrégat augmente.

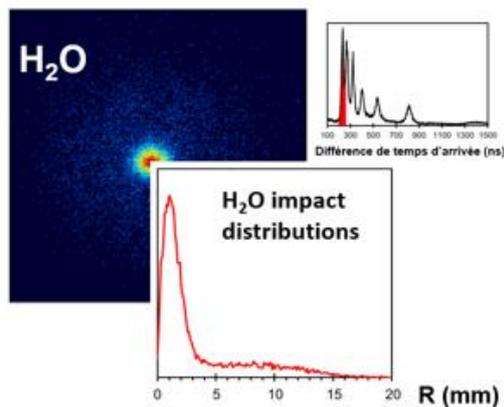
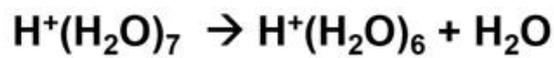
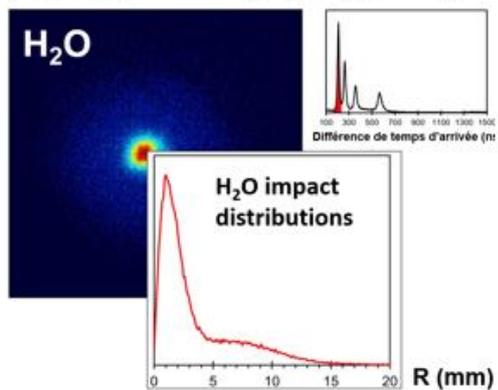
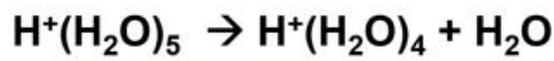
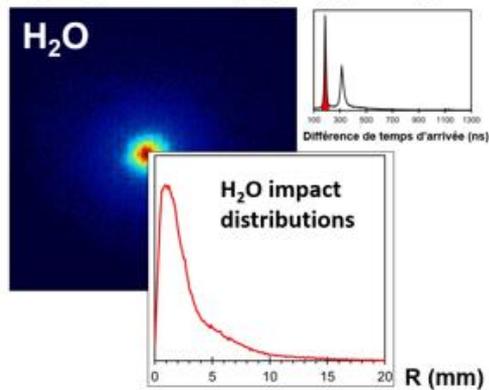
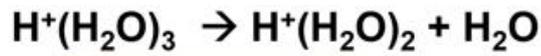


Figure 3.1: Distributions des impact de la molécule d'eau évaporée par les nanogouttes $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ à 8 keV d'énergie cinétique après une collision unique sur un atome d'argon.

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été effectuées pour un temps d'acquisition de l'ordre de 6 à 48 h, avec un taux de fragmentation des agrégats de l'ordre de 5%. La

différence du nombre d'événements s'explique en partie par la durée de la prise de données qui n'est pas toujours la même. Cependant, pour une même durée, une nanogoutte composée d'un grand nombre de molécules possède moins d'événements dans un canal particulier qu'une nanogoutte composée d'un nombre plus petit de molécules. En effet, le nombre de canaux augmentant avec le nombre de molécules en présence, le système a ainsi accès à plus de modes de dissociation. Par ailleurs, comme présenté dans le chapitre 2, les rapports de branchement de l'évaporation de une, de deux et de trois molécules pour les tailles supérieures à 6 ont des valeurs proches (pour $n = 7$: $R_1^7 = 0,214$, $R_2^7 = 0,228$, $R_3^7 = 0,181$ par exemple).

1.1. Distributions de vitesse de la molécule évaporée

Comme décrit au chapitre 1, la position de l'impact d'une molécule évaporée sur le détecteur est liée à la distribution de la vitesse des molécules évaporées dans le référentiel du centre de masse de la nanogoutte. La méthode de *unfolding*, présentée précédemment, nous permet d'obtenir la distribution des vitesses associée à la distribution des impacts des molécules d'eau. La Figure 3.2 présente les distributions de vitesse mesurées, en ligne rouge continue, obtenues à partir des distributions d'impact correspondant à l'évaporation d'une seule molécule : $8 \text{ keV-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n + \text{Ar} \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$, avec $n = 2$ à 10 molécules.

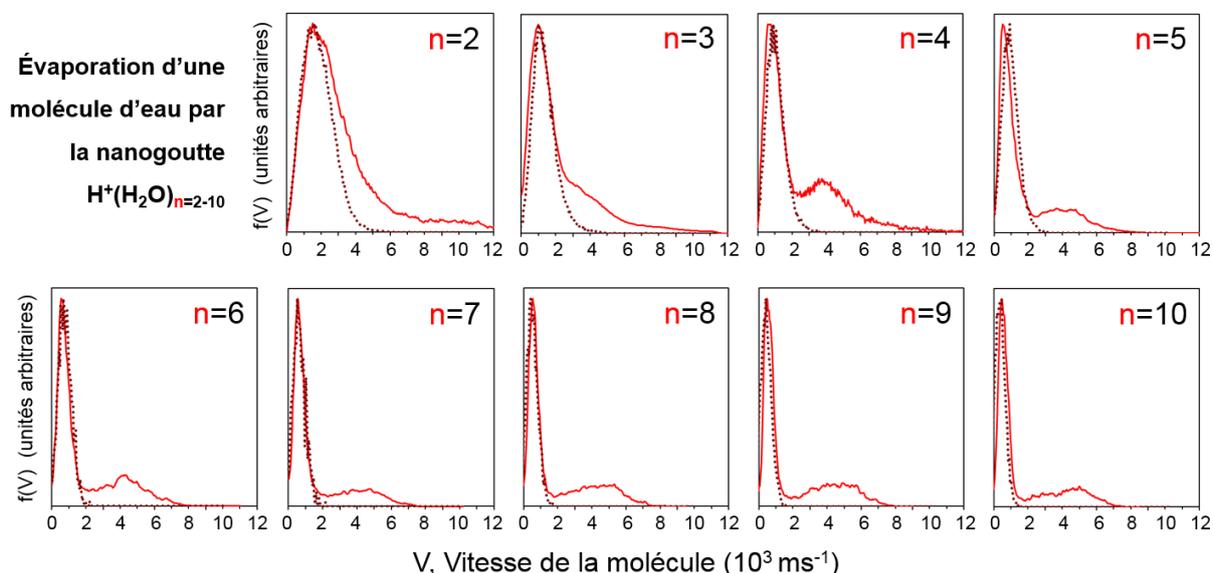


Figure 3.2: Distribution de vitesse de la molécule d'eau après évaporation d'une seule molécule par l'agrégat $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=2-10$. Ligne continue : résultats expérimentaux, Ligne pointillée : distributions calculées par simulation de dynamique moléculaire.

D'emblée, la figure 3.2 nous montre que l'ordre de grandeur de la vitesse d'une molécule évaporée est le km.s^{-1} et qu'elle explore de façon continue à peu près la même gamme de vitesse (de 0 à environ $9\,000\text{ m.s}^{-1}$) pour l'ensemble des nanogouttes. Elle montre aussi que la largeur et la valeur la plus probable tendent clairement à diminuer lorsque la taille de l'agrégat augmente. À l'exception du dimère d'eau protoné ($n = 2$), les distributions de vitesse sont bimodales. On observe, pour chacune, une contribution majoritaire bien définie à basse vitesse ($V \leq 3\,000\text{ m.s}^{-1}$) et une contribution à plus haute vitesse. Le pic que forme la contribution à basse vitesse s'amincit et se décale vers de plus basses vitesses à mesure que la taille de la nanogoutte augmente. Il se situe dans une plage de vitesse comprise entre 0 et $3\,000\text{ m.s}^{-1}$ pour $n = 3$, inférieure à $2\,000\text{ m.s}^{-1}$ pour les tailles intermédiaires ($n = 4, 5$ et 6), et inférieure à $1\,000\text{ m.s}^{-1}$ pour les plus grande tailles ($n = 7, 8, 9$ et 10). La position de son maximum se situe à environ $1\,200\text{ m.s}^{-1}$ pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ et à environ 480 m.s^{-1} pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Pour $n > 2$, ce pic à basse vitesse est parfaitement décrit par une distribution de Maxwell-Boltzmann.

À l'échelle macroscopique, l'évaporation obéit à la statistique de Maxwell-Boltzmann conséquence de l'équipartition de l'énergie dans un système thermalisé.

La contribution dominante à basse vitesse dans les distributions met en évidence cette redistribution de l'énergie sur tous les modes de vibration de la nanogoutte avant l'évaporation. Plus le nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte est grand, moins la molécule est évaporée avec une grande vitesse. Tout ceci démontre également que l'évaporation dans une nanogoutte est semblable à celle observée à l'échelle macroscopique.

Ces observations expérimentales sur le comportement statistique de l'évaporation sont supportées par des simulations de dynamique moléculaire (SMD) réalisées par Florent Calvo du Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) de Grenoble. Dans ces calculs, l'agrégat est initialement thermalisé à 100 K de manière à plus ou moins reproduire les conditions expérimentales [7]. À un instant fixé, une valeur d'énergie d'excitation interne est aléatoirement tirée d'une distribution uniforme (dans une gamme d'énergie allant de 2 à 8 eV) qui est tout de suite convertie en énergie cinétique atomique. Ce faisant, une conversion complète de l'énergie d'excitation en énergie vibrationnelle est supposée ainsi que la

redistribution statistique complète entre tous les différents modes de vibration des molécules d'eau. Les distributions de vitesse ainsi calculées sont représentées sur la Figure 3.2 par les courbes rouges discontinues pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$ $n=2-10$. Elles sont normalisées au maximum de la courbe mesurée expérimentalement, pour chaque taille d'agrégats, et tracées avec un décalage constant de -740 m.s^{-1} (ce point sera discuté dans le paragraphe suivant). On constate que les distributions calculées reproduisent très bien la forme de la partie basse vitesse des distributions obtenues expérimentalement et s'ajustent, elles aussi, parfaitement avec une distribution de Maxwell-Boltzmann. Leur comportement en fonction de la taille de l'agrégat est le même que celui observé pour les données expérimentales. En effet, on observe le même décalage de la largeur et du maximum vers les basses vitesses au fur-et-à-mesure que n augmente, avec également une tendance asymptotique.

Ces calculs, supposant l'équipartition de l'énergie avant l'évaporation, et le comportement identique des distributions calculées avec la partie basse vitesse des distributions mesurées, nous confirment que ces événements observés à basse vitesse correspondent à l'évaporation de molécules après redistribution de l'énergie sur les degrés de liberté interne de la nanogoutte. Les événements associés aux basses vitesses de la distribution seront nommés dans la suite « événements obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann ».

Cependant, on remarque, dans les distributions mesurées expérimentalement, une seconde contribution à plus haute vitesse, clairement distincte, à partir de $n = 4$, du pic à basse vitesse. Elle se situe à des valeurs supérieures à $2\,000 \text{ m.s}^{-1}$ et allant jusqu'à environ $8-9\,000 \text{ m.s}^{-1}$. Elle ne semble pas présenter d'effets dus à la taille de l'agrégat.

Dans le chapitre 1, nous avons vu que les deux sources de bruit de fond provenant de coïncidences fortuites avec le bruit électronique du détecteur et avec les agrégats non dissociés sont négligeables et ne peuvent expliquer la présence aussi importante de ces événements. Le bruit du détecteur ne peut produire une telle quantité d'événements. Les coïncidences fortuites avec les agrégats non-dissociés, spatialement localisées, ont été retirées lors de l'analyse. Des expériences complémentaires ont été réalisées avec une tension de déviation sur le *pusher*, rendant possible l'isolement de la zone d'impact des molécules neutres évaporées de la zone d'impact des ions. Aucune différence n'a été observée entre les distributions de vitesse mesurées avec ou sans tension de déviation sur le *pusher*. On notera

que, pour des raisons de commodité expérimentale, les mesures présentées sur la Figure 3.2 pour les masses supérieures à $n = 7$ sont réalisées avec le *pusher* polarisé.

L'influence du diamètre d'ouverture du collimateur, situé avant la cible d'argon, a été également étudiée. En effet, on pourrait soupçonner de la diffusion ou de la dissociation au voisinage des bords du collimateur pour expliquer ces événements. Deux valeurs d'ouverture du collimateur ont été utilisées (1 et 2 mm de diamètre) lors d'expériences sur le tétramère d'eau protoné $H^+(H_2O)_4$. Il apparaît que les distributions de vitesse obtenues sont identiques.

Ainsi, l'hypothèse d'un artefact expérimental lié à la détection corrélée ou à l'influence du collimateur a été écartée. La forte contribution d'événements à haute vitesse, dans des proportions supérieures à celle prévue par la statistique de Maxwell-Boltzmann, pourrait être associée à la dissociation d'une molécule d'eau en deux radicaux : $H_2O \rightarrow H\cdot + \cdot OH$. La fragmentation d'une molécule d'eau isolée nécessite d'importantes énergies d'excitation ($> 5,15$ eV) [8]. La dissociation d'une molécule d'eau dans un agrégat d'eau nécessite des énergies d'excitation encore plus importantes ($> 8,5$ eV) [9]. Par ailleurs, les expériences de photodissociation de la molécule d'eau montrent que la dissociation peut se faire lorsque la molécule est dans son état fondamental ou via un état excité dissociatif [10,11] ce qui nécessite environ 10 eV d'énergie d'excitation. Ces ordres de grandeurs des énergies d'excitation peuvent être atteints dans notre expérience et, en supposant que les distributions de vitesses des fragments H et OH suivent une loi de Maxwell-Boltzmann, il est possible de calculer les distributions de vitesse pour les deux valeurs d'énergie cinétique totale libérée (KER – *Kinetic energy release*) lors de la dissociation de la molécule à savoir 0,35 eV et 1,24 eV [11].

La Figure 3.3 a) montre les distributions de vitesses simulées des deux fragments O et OH pour un KER de 0,35 eV (courbe grise) et pour un KER de 1,24 eV (courbe noire), comparativement aux distributions mesurées correspondant à l'évaporation d'une molécule par $H^+(H_2O)_2$ (courbe bleue) et de $H^+(H_2O)_4$ (courbe rouge). La Figure 3.3 b) montre un agrandissement de la partie basse vitesse de la figure a). Pour un KER de 1,24 eV, la distribution de vitesse de H serait en majorité en dehors du détecteur. Le début de cette distribution ($V \geq 5\,000$ m.s⁻¹) n'est pas observé sans quoi on observerait une augmentation du nombre d'événements en fin de distribution. La distribution du radical OH est située entre 0 et 2 000 m.s⁻¹ et serait confondue avec la partie correspondant aux événements obéissant à la

statistique de Maxwell_Boltzmann, ce qui la déformerait s'ils étaient présents en quantité importante. Clairement, les fragments OH ne peuvent être majoritairement à l'origine des événements à haute vitesse observés dans les distributions expérimentales.

Concernant le KER de 0,35 eV, la distribution de vitesse des fragments H semblerait consistante avec les données expérimentales du dimère ($3\ 000\ \text{m.s}^{-1} \leq V \leq 20\ 000\ \text{m.s}^{-1}$) mais ce n'est pas le cas pour le tétramère. La distribution du fragment OH se situe à plus basse vitesse, comprise entre 0 et $1\ 500\ \text{m.s}^{-1}$. Sa détection amènerait à déformer la montée de la partie basse vitesse des distributions mesurées. Afin d'étudier l'influence de ces vitesses sur les distributions de positions (R), nous simulons la distribution d'impact du dimère en ajoutant une proportion d'événements issus de la fragmentation de la molécule d'eau. La Figure 3.3 c) montre l'influence de ces événements sur la distribution en position du dimère pour une proportion nulle (courbe rouge), servant à comparer la simulation avec l'expérience (courbe bleue), de 5% et 10 % (courbes grise et noire). Les Figure 3.3 d) et e) sont des agrandissements de la figure c). Nous observons un léger décalage du maximum du pic à basse vitesse vers de plus basses vitesses et une légère augmentation du nombre d'événements pour $R > 10\ \text{mm}$. Au vu des énergies nécessaires pour fragmenter une molécule d'eau, nous n'attendons pas une proportion de plus de quelques pourcents d'événements par rapport à la distribution mesurée. En effet, la dissociation de $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ observée durant nos expériences nécessite des énergies de l'ordre de 7 à 10 eV [12-14] et, est un processus minoritaire (2.5 % des cas de dissociation pour le dimère et 0,5 % pour le tétramère).

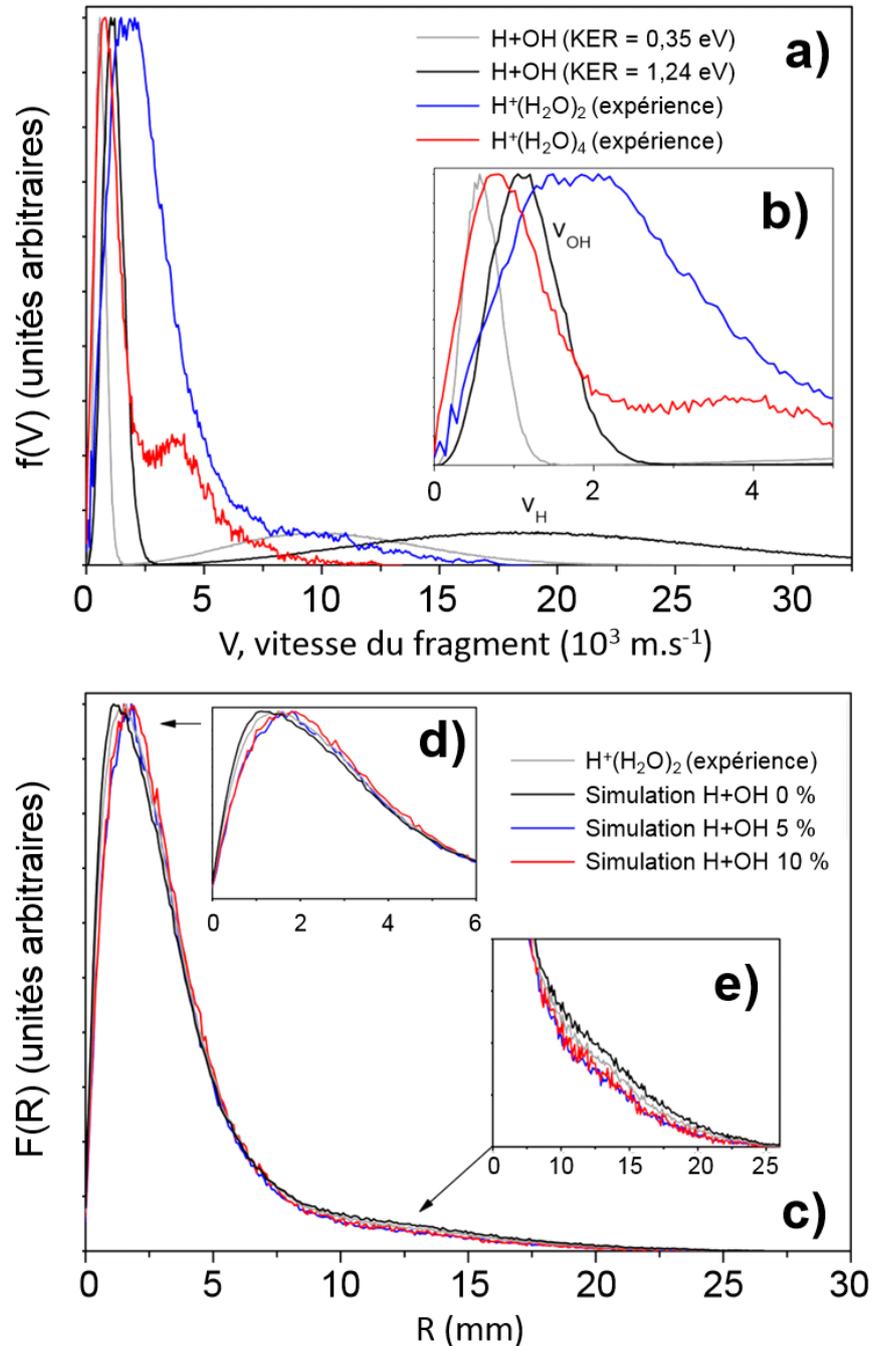


Figure 3.3 : Distributions de vitesse et d'impact simulées de la dissociation de l'eau comparées aux distributions expérimentales. a) distributions de vitesses des fragments H et OH simulées avec une KER de 0,35 eV (courbe grise), pour un KER de 1,24 eV (courbe noire) comparées aux distributions expérimentales de vitesses de l'évaporation d'une molécule par les agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (courbe bleue) et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ (courbe rouge). b) agrandissement de la partie des basses vitesses de a). c) Simulation de la distribution d'impact à partir de la distribution expérimentale de vitesse du dimère (courbe grise) à laquelle est ajoutée d'une proportion de 0 % (courbe noire), 5 % (courbe bleue) et 10 % (courbe rouge) d'événements issus de la dissociation de l'eau. Ces distributions sont comparées à la distribution expérimentale (courbe grise). d) et e) sont des agrandissements de c).

Il apparaît que la dissociation d'une molécule d'eau dans l'agrégat est un processus peu probable et aucune contribution significative n'a été observée jusqu'à présent. On peut donc conclure que les événements à haute vitesse observés sur les distributions correspondent à des molécules d'eau évaporées avec une plus grande vitesse que celle prévue par la statistique de Maxwell-Boltzmann.

Le cas du dimère semble un peu singulier. On observe une seule distribution, manifestement très large, couvrant l'ensemble du domaine de vitesse où l'on observe des événements pour les autres tailles d'agrégats. L'observation de la Figure 3.2 semble montrer que la distribution mesurée diffère de celle calculée par les simulations SMD. Il est raisonnable de penser que la distribution de vitesse pour les événements suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann étant plus large, elle se mélange avec la contribution d'événements de plus haute vitesse observés de manière séparée pour les agrégats contenant plus de deux molécules.

Il est intéressant de noter que les distributions de vitesses mesurées sont bien plus larges comparées à celles obtenues par Samanta *et al.*, lors d'expériences par excitation laser du dimère (H₂O)₂ et trimer (H₂O)₃ neutres [15]. Dans cette étude, les vitesses prennent des valeurs comprises entre 0 et 700 m.s⁻¹ avec des maxima autour de 300 m.s⁻¹ et des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 250 m.s⁻¹. Dans les expériences par excitation laser, les valeurs d'énergie déposée sont beaucoup moins importantes que celles mises en jeu lors d'expériences de collision à haute énergie. La gamme d'énergie déposée a une influence sur la distribution de vitesse des molécules évaporées. Si l'énergie déposée n'est pas suffisante pour explorer toute la gamme de vitesse possible, la distribution est déplacée vers les basses vitesses. Cela sera discuté plus en détails dans le chapitre 6. Cependant, nous pouvons remarquer ici que, dans notre expérience, la position du pic associé à la statistique de Maxwell-Boltzmann n'est pas associée à une limite dans le dépôt d'énergie car nous explorons une gamme très vaste d'énergie déposée permettant l'évaporation de plusieurs molécules. Nous observons pour les différents agrégats étudiés la possibilité d'évaporer plusieurs molécules. Par ailleurs, la fenêtre d'observation varie de 120 ns, pour H⁺(H₂O)₂, à 270 ns, pour H⁺(H₂O)₁₀, laissant suffisamment de temps à l'agrégat pour relaxer et évaporer plusieurs molécules. Ainsi, dans notre expérience, la gamme d'énergie déposée et la fenêtre de temps avant analyse permettent l'évaporation de plusieurs molécules. La forme et la

position du pic à basse vitesse associé à l'évaporation d'une seule molécule ne sont pas contraintes par une condition expérimentale mais résultent de la dynamique interne de la nanogoutte. Des dépôts d'énergie plus importants ne vont pas déplacer la distribution vers les hautes vitesses mais conduire à l'évaporation de plusieurs molécules d'eau.

La mesure de la distribution de vitesse de la molécule évaporée a mis en évidence deux contributions distinctes : la première, majoritaire, correspond à l'évaporation de la molécule après la redistribution de l'énergie déposée sur les degrés de liberté internes de la nanogoutte. Ces événements seront appelés dans la suite événements de type « Maxwell-Boltzmann ».

La seconde contribution, à plus grande vitesse, montre la possibilité d'une évaporation avant la redistribution complète de l'énergie. Le domaine de vitesse (de l'ordre de 2 000 à 7 000 m.s⁻¹) où est observée cette seconde contribution ne présente pas de dépendance particulière avec le nombre de molécules dans l'agrégat. La large gamme de vitesse que peut acquérir la molécule d'eau laisse à penser qu'une partie de l'énergie peut être tout de même redistribuée. Ces événements seront appelés par la suite événements « non-ergodiques ».

Nous avons montré que la contribution des événements obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann est très bien reproduite par des calculs de dynamique moléculaire réalisés par Florent Calvo. Nous allons décrire cette méthode de calcul dans le prochain paragraphe.

1.2. Distributions de vitesse et calculs de dynamique moléculaire

Le but des calculs statistiques de dynamique moléculaire (SMD) est d'aider à la compréhension des propriétés de molécules ou de complexes moléculaires, comme leurs structures, leurs interactions et leurs dynamiques à l'échelle microscopique. Ces simulations permettent de modéliser les interactions entre molécules, leurs liaisons, les forces et toutes les contraintes au cours du temps, afin de tester les théories et de faire des prédictions qui sont ensuite confrontées directement avec les expériences.

Les calculs de SMD réalisés par Florent Calvo [16] se déroulent en trois étapes successives:

- Le système est initialement à l'équilibre thermique à une température de 100 K pendant 10 ps.
- Une énergie d'excitation interne obtenue par tirage aléatoire à partir d'une distribution plate (2-8 eV) est convertie en énergie cinétique atomique. On suppose ainsi une conversion complète de cette énergie d'excitation en énergie de vibration et donc la redistribution complète entre tous les modes.
- Après une nanoseconde, les différents fragments possibles sont identifiés sur un critère de distance et leurs énergies cinétiques, et donc leurs vitesses, sont calculées.

Dans ces calculs, le temps évolue de manière discrète par pas de 0,25 fs, la position et la vitesse de chaque atome sont calculées par résolution des équations du mouvement de Newton et les forces d'interaction calculées dérivent d'un potentiel fixé empiriquement. Une animation d'une trajectoire pour l'agrégat $H^+(H_2O)_4$ est visible dans la référence [17]. Pour une valeur d'énergie déposée, une nanogoutte de taille n peut évaporer en suivant une cascade d'évaporation. La probabilité d'évaporation est évaluée par l'utilisation d'un modèle statistique Rice-Ramsperger-Kassel-Markus (RKKM) [18-19]. Pour chaque événement, l'énergie cinétique totale libérée est évaluée à partir d'une distribution de Weisskopf [20]. Dans le référentiel de l'agrégat parent, l'énergie cinétique est convertie en vitesse pour les deux produits issus de l'évaporation. L'ion fils devient alors le parent qui a la possibilité d'évaporer une molécule à son tour. La molécule est considérée comme évaporée sur un critère de distance. La trajectoire de l'événement s'arrête lorsque l'énergie de l'ion fils est inférieure à la valeur de l'énergie de dissociation, ou bien si le temps simulé atteint la nanoseconde. Comme dans nos expériences, les événements sont classés en fonction du nombre de molécules évaporées au moment de la détection. 10^5 trajectoires indépendantes sont réalisées pour chaque agrégat, les distributions de vitesses ainsi calculées peuvent être directement comparées aux mesures expérimentales.

Les calculs présentés sur la Figure 3.2 ont été réalisés en utilisant un potentiel anharmonique d'interaction, flexible et polarisable [21-22], décrivant les interactions inter et intramoléculaire pour les agrégats d'eau protonés. La dissociation de l'ion hydronium H_3O^+ étant un processus différent de l'évaporation, elle n'est pas prise en compte dans le modèle.

D'autres potentiels ont été utilisés, la Figure 3.4 présente les distributions de vitesses pour une molécule d'eau évaporée par le tétramère d'eau protoné.

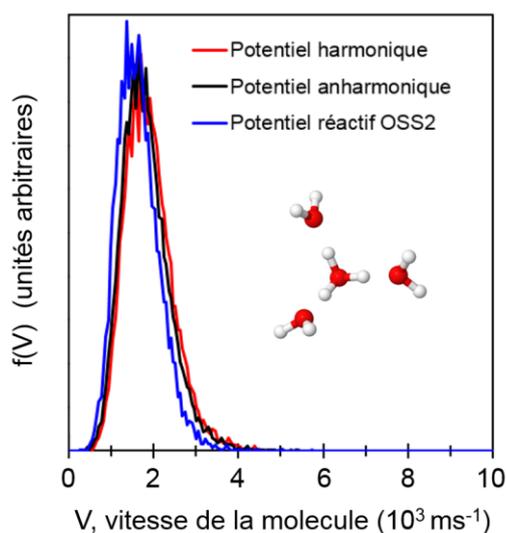


Figure 3.4: Comparaison des distributions de vitesse calculées par calculs statistiques de dynamique moléculaire utilisant différents potentiels pour l'agrégat $H^+(H_2O)_4$, évaporant une molécule d'eau, dans le cas d'une excitation uniforme.

La courbe noire correspond à la distribution montrée sur la Figure 3.2, utilisant un potentiel anharmonique, tandis que la courbe rouge utilise un potentiel harmonique. Ces deux modèles négligent le transfert intermoléculaire du proton qui reste lié à une molécule à la différence du modèle utilisant un potentiel OSS2 [22] (courbe bleue). Aucun changement significatif dans les distributions de vitesse n'est observé, sauf un léger décalage vers des vitesses inférieures lors de l'utilisation du potentiel OSS2. Par rapport aux distributions mesurées, un décalage constant de l'ordre 740 m.s^{-1} est observé pouvant être expliqué par l'utilisation d'une fenêtre d'observation plus courte (1 ns dans les calculs de SMD contre 100-200 ns pour l'expérience). L'énergie du point zéro (ZPE) des agrégats d'eau est également moins connue.

La structure initiale de l'agrégat avant l'excitation est présentée sur la Figure 3.4. À une température de 100 K et avec un laps de temps de 10 ps avant le dépôt d'énergie, l'agrégat n'a pas la possibilité de changer de conformation. En effet, les constantes d'isomérisation sont supérieures à la vibration du proton qui est de l'ordre de 10 ps.

Les distributions de vitesse obtenues à partir de ces calculs reproduisent très bien l'allure de la partie à basse vitesse des distributions de vitesse mesurées, comme nous l'avons vu précédemment.

1.3. Evolution de la partie basse vitesse de la distribution en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte

Nous nous intéressons ici plus particulièrement au pic observé à basse vitesse. Pour caractériser son comportement en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte, nous avons mesuré la vitesse moyenne et la largeur à mi-hauteur à l'aide d'un ajustement (*fit*) de la partie basse vitesse de la distribution avec une fonction de Maxwell-Boltzmann.

La Figure 3.5 montre l'évolution de la vitesse moyenne $\langle V \rangle$ (figure a)), et de la largeur à mi-hauteur ΔV (figure b)) des distributions de vitesse de la molécule d'eau évaporée en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte. Les distributions mesurées expérimentalement (symboles rouge pleins) pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n = 2$ à 10, sont comparées aux distributions calculées par SMD (symboles rouge creux) pour les tailles $n = 2$ à 20.

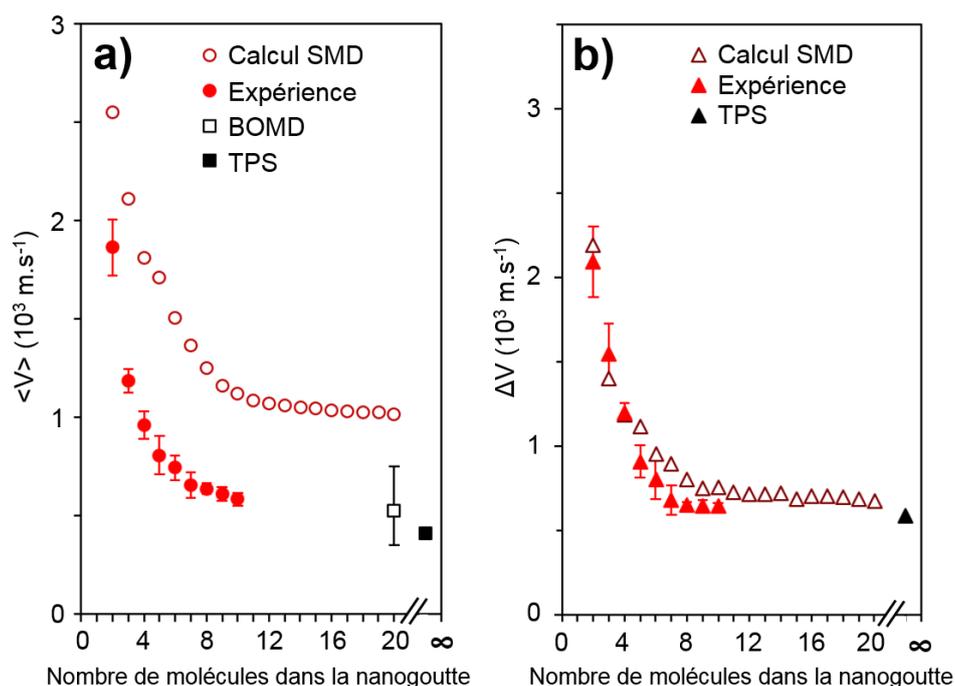


Figure 3.5: Valeur moyenne et largeur à mi-hauteur de la partie basse vitesse des distributions de vitesse, dans le cas de l'évaporation d'une molécule par les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n = 2$ à 10. Les symboles rouges pleins correspondent aux données expérimentales, les symboles rouges creux correspondent aux calculs de SMD, le symbole noir creux correspond à un résultat théorique basé sur des calculs *ab initio* de dynamique moléculaire obtenu par Rybkin et al. [23], le symbole noir plein correspond à un autre résultat théorique basé sur du transition path sampling (TPS) obtenu par Varilly et Chandler [24] pour un échantillon de 900 molécules d'eau assimilable à la matière condensée.

Pour les deux grandeurs étudiées, on observe une décroissance rapide avec la taille de la nanogoutte avec une tendance asymptotique. La molécule est évaporée avec une vitesse de moins en moins importante et avec une plage de vitesse de plus en plus restreinte à mesure que la taille de l'agrégat augmente.

Les vitesses moyennes $\langle V \rangle$ mesurées expérimentalement sont obtenues à partir des ajustements de la partie basse vitesse par une distribution de Maxwell-Boltzmann. Les barres d'erreurs représentent l'écart entre l'ajustement et les données expérimentales, elles sont plus importantes pour les petites tailles d'agrégats du fait du recouvrement de la partie basse vitesse, correspondant aux événements obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann, avec les événements supplémentaires observés à plus haute vitesse. Les valeurs expérimentales de $\langle V \rangle$ varient de 1865 m.s^{-1} pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ à 585 m.s^{-1} pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$, avec des valeurs comprises entre 655 et 611 m.s^{-1} pour $n = 7$ à 9 . Les valeurs obtenues par SMD ont le même comportement décroissant avec le nombre de molécules dans la nanogoutte avec une saturation claire à partir de $n = 11$, autour de $1\ 000 \text{ m.s}^{-1}$. Ces données sont tracées brutes sans le décalage de 740 m.s^{-1} de la Figure 3.2. Avec ce dernier, les valeurs de $\langle V \rangle$ sont en bon accord avec l'expérience, comme on peut le voir dans la figure 4 de la référence [25].

Concernant ΔV , son évolution suit la même tendance que celle de la vitesse moyenne. Les ΔV mesurées passent d'environ $2\ 100 \text{ m.s}^{-1}$ pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ à 642 m.s^{-1} pour $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Les derniers points $n = 8, 9$ et 10 ont pour valeurs de 648 m.s^{-1} , 644 m.s^{-1} et 642 m.s^{-1} , respectivement. Les calculs de SMD montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux que soit pour l'évolution en fonction de la taille ou la valeur des largeurs. Cependant, on remarque que les valeurs ΔV calculées sont toujours un peu plus grandes d'une centaine de mètres par seconde. La valeur de saturation semble située autour de 680 m.s^{-1} .

Les valeurs mesurées expérimentalement et calculées par SMD sont comparées avec d'autres données théoriques récentes de la littérature, utilisant d'autres types de simulations (symboles noirs). Rybkin *et al.* ont réalisé des simulations basées sur la dynamique à grande échelle dans l'approximation de Born-Oppenheimer (BOMD) et réalisées sur les agrégats d'eau protonés $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ [23] à 200 K . Ils montrent que l'évaporation d'une molécule d'eau apparaît être un phénomène rapide (de l'ordre de 10 ps) assez peu dépendant

de la configuration géométrique initiale. Pour ces agrégats, la vitesse moyenne obtenue est d'environ 526 m.s^{-1} (carré noir creux sur la Figure 3.5 a). Les vitesses moyennes $\langle V \rangle$ mesurées expérimentalement sont en bon accord avec ce point à $n = 20$. On notera cependant que ces résultats s'appuient sur un nombre relativement faible de trajectoires calculées.

L'évaporation de molécules par l'eau liquide a été étudiée récemment par Varilly et Chandler en utilisant des modèles *SPC/E-transition path sampling* (TPS) [24]. Cette méthode permet de constituer un échantillon représentatif des trajectoires d'évaporation avec des conditions initiales correspondant à la statistique de Boltzmann. La simulation comporte 900 molécules d'eau mais les conditions aux limites sont telles que l'échantillon peut être assimilé à de l'eau liquide en quantité macroscopique. De ce fait, la vitesse moyenne de 410 m.s^{-1} et la largeur à mi-hauteur de 590 m.s^{-1} peuvent être considérées comme les valeurs attendues pour une goutte de taille macroscopique (carré et triangle noirs pleins sur la figure 3.5). Ainsi, elles peuvent nous donner un ordre de grandeur de la valeur asymptotique des courbes des $\langle V \rangle$ et des ΔV . Ces valeurs apparaissent cohérentes avec les valeurs expérimentales pour ΔV et $\langle V \rangle$, et avec les valeurs de ΔV calculées par SMD.

L'étude des distributions de vitesses de l'évaporation d'une unique molécule montre que la complète redistribution de l'énergie, dans les plus petites nanogouttes qu'il est possible de produire, est dominante, et elle est similaire à celle attendue pour des gouttes de tailles macroscopiques.

1.4. Énergie cinétique libérée : *KER*

La vitesse de la molécule évaporée est la conséquence de l'énergie cinétique libérée, *KER* (Kinetic Energy Release) lors de la dissociation. Le *KER* est une grandeur d'intérêt souvent mesuré lors d'expériences de collision impliquant des systèmes moléculaires, et qu'il est possible d'extraire de nos données.

Ce que nous appellerons *KER*, dans la suite, correspond à l'énergie cinétique totale libérée lors de l'évaporation de la molécule d'eau, c'est-à-dire l'énergie cinétique de l'ion fils plus celle de la molécule d'eau. Il est possible d'exprimer, grâce à la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie, le *KER* total moyen $\langle \text{KER} \rangle$ en fonction de la vitesse moyenne $\langle V \rangle$ obtenue précédemment :

$$\langle KER \rangle = \frac{1}{2} m_{H_2O} \langle V^2 \rangle \left(\frac{m_{H_2O}}{m_{ion}} + 1 \right) \quad (3.1)$$

Les valeurs ainsi calculées sont présentées sur la Figure 3.6 (courbe rouge) en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat, n.

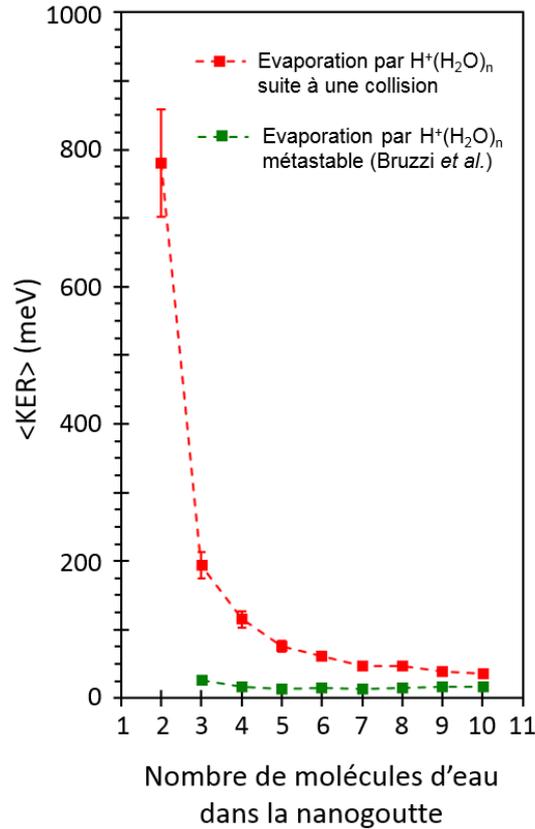


Figure 3.6: KER (Kinetic Energy Release) mesuré expérimentalement (carré rouge) pour l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $8 \text{ keV-H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=2-10}$, induite par collision avec une cible d'argon, comparé au KER mesuré expérimentalement par Bruzzi *et al.* [26] dans le cas de l'évaporation d'une molécule par les agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=3-10}$ dans des états métastables.

On observe une décroissance rapide du KER en fonction de n, passant de 780 meV pour $n = 2$, 194 meV pour $n = 3$ puis elle se fait plus progressive jusqu'à 39 et 35 meV pour $n = 9$ et 10, respectivement. Cette dépendance du KER en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat contraste avec les valeurs mesurées par Bruzzi *et al.* [26] concernant l'évaporation d'une molécule par des agrégats d'eau protonés métastables $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=3-30}$ (courbe verte). Leur dispositif expérimental utilise la technique de spectrométrie de masse MIKES (*Mass-*

analysed Ion Kinetic Energy Spectrometer) où le KER est obtenu à partir de la mesure de l'énergie cinétique des ions fils. Les valeurs de KER obtenues montrent très peu de dépendance avec le nombre de molécules dans l'agrégat. Elles sont constantes et de l'ordre de 16-18 meV sauf pour $n = 3$ pour lequel le KER vaut 26 meV.

Pour les plus grandes tailles d'agrégats, la différence observée des valeurs de KER entre les deux jeux de données tend à se réduire et à être en relatif accord. Notons que le KER issu de nos expériences est obtenu à partir des mesures de la vitesse des molécules d'eau évaporées après une excitation électronique induite par une collision avec un atome à haute vitesse.

L'ensemble de ces résultats fait ressortir des variations continues sans comportement particulier pour un nombre de molécules donné. Cela résulte vraisemblablement du fait que les quantités d'énergie importantes déposées sont relaxées à l'intérieur de la nanogoutte qui explore l'espace de phase accessible avant d'évaporer.

2. Étude de la proportion entre événements de type Maxwell-Boltzmann et événements non-ergodiques

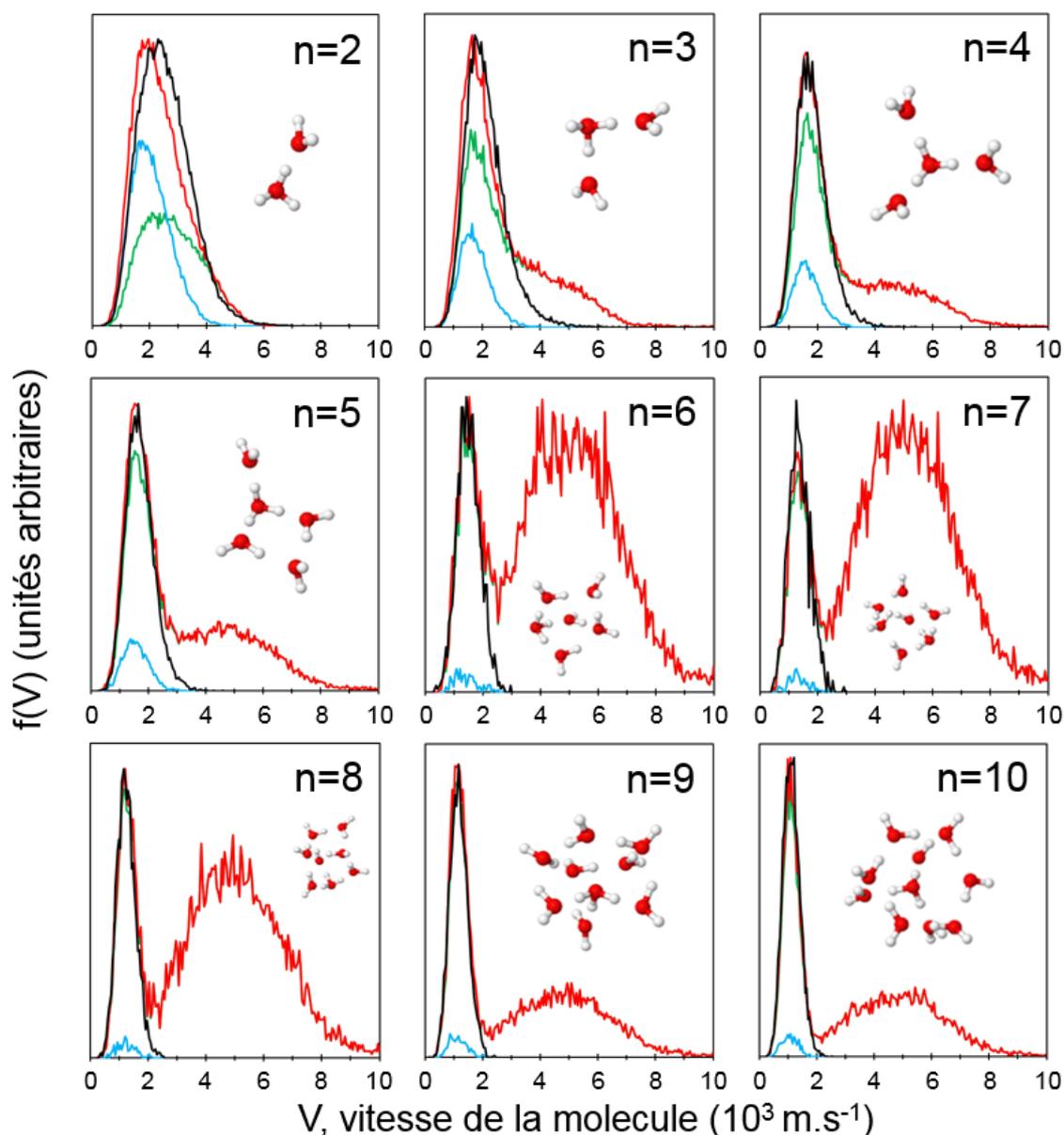
L'objectif de ce paragraphe est de comparer les proportions entre événements de type Maxwell-Boltzmann et événements non-ergodiques en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte.

2.1. Modèle avec excitation locale

Les événements non-ergodiques ne sont pas prédits par les simulations SMD présentées précédemment. En effet, l'hypothèse de départ était de répartir l'énergie d'excitation sur tous les modes de vibrations de l'ensemble des molécules d'eau.

Des calculs SMD différents ont été réalisés en supposant une excitation localisée sur une seule molécule ou sur le cœur H_3O^+ de l'agrégat. L'énergie déposée est distribuée sur les trois modes de vibration de la molécule ciblée. Dans ce modèle, chaque constituant moléculaire de la nanogoutte peut être ciblé. Pour le reste, les calculs sont menés de la même manière que pour le modèle SMD présenté précédemment.

Les distributions calculées présentent deux contributions distinctes. Ces distributions de vitesses sont présentées sur la Figure 3.7 (courbes rouges) pour les agrégats $H^+(H_2O)_{n=2-10}$



accompagnées des structures utilisées.

- Excitation locale d'une des molécules d'eau
- Excitation locale
- Excitation locale du cœur H_3O^+
- Excitation uniforme

Figure 3.7: Distributions des vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule par les agrégats $H^+(H_2O)_{n=2-10}$ avec l'hypothèse d'une distribution uniforme de l'énergie d'excitation sur tous les modes de vibration (courbes noires), avec l'hypothèse d'une excitation localisée sur une molécule de l'agrégat (courbes rouges). Les distributions sont normalisées au maximum de la partie correspondant aux événements de type Maxwell-Boltzmann.

Le dépôt d'énergie peut avoir lieu, soit sur l'ion hydronium central (courbe bleue), soit sur une des molécules d'eau (courbe verte). Les distributions obtenues par excitation uniforme (courbe noire) sont en parfait accord avec la partie basse vitesse de la courbe rouge.

On remarque que l'excitation de H_3O^+ entraîne toujours une redistribution complète de l'énergie alors, qu'après excitation d'une H_2O , la molécule évaporée peut accéder à de plus grandes valeurs de vitesse que celles prévues par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Rappelons que la dissociation de l'ion hydronium n'est pas prise en compte dans ces calculs et que la mobilité du proton pourrait intervenir.

Pour $n = 2$, les distributions dans le cas d'une excitation locale et uniforme ne présentent pas autant de changement que pour les autres masses. Pour $n > 2$, on remarque une séparation de plus en plus nette de la partie correspondant aux événements de type Maxwell-Boltzmann et de la partie correspondant aux événements non-ergodiques, cette dernière étant clairement séparée à partir de $n = 5$, s'étalant sur une plage d'environ $3\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $8\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Seule l'abondance de certaines vitesses semble changer. Qualitativement, cette évolution avec le nombre de molécules dans la nanogoutte est celle observée expérimentalement, seulement les proportions sont clairement différentes. En effet, à mesure que la taille de l'agrégat augmente la proportion du nombre d'événements non-ergodiques devient plus importante jusqu'à atteindre de très grandes proportions, pour $n = 6, 7$ et 8 . Afin de comprendre la particularité de ces trois distributions, de nouveaux calculs ont été réalisés en changeant la structure initiale pour ces trois masses ; les distributions de vitesse obtenues sont inchangées. La distribution de vitesse des molécules évaporées apparaît indépendante de la structure initiale comme l'a suggéré Rybkin *et al* [23]. Des calculs réalisés avec des agrégats thermalisés à 10 K n'ont pas non plus montré de changements significatifs. Il semblerait que la particularité de ces trois distributions provienne de la capacité du modèle à explorer les différentes structures possibles durant la relaxation. Ainsi, l'agrégat peut se retrouver dans une configuration où il ne peut qu'évaporer, favorisant ainsi les événements non-ergodiques.

2.2. Méthode de calcul des contributions relatives des événements de type Maxwell-Boltzmann et des événements non-ergodiques dans la distribution de vitesse

La mesure des distributions de vitesses des molécules évaporées met en évidence deux contributions. L'enjeu de ce paragraphe est de définir une méthode pour étudier de manière plus quantitative leurs contributions relatives en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat.

Dans l'ensemble des distributions mesurées, le pic à basse vitesse peut être décrit par une distribution de Maxwell-Boltzmann. Nous avons observé que la distribution des événements non-ergodiques peut être décrite par une gaussienne. Cela est présenté dans le cas du tétramère (8 keV, cible d'argon). La Figure 3.8 (a) montre la distribution des événements de type Maxwell-Boltzmann et celle des événements non-ergodiques pour la distribution calculée avec le modèle avec excitation locale (Figure 3.8 (a) courbe bleue foncée) et pour la distribution mesurée (figure 3.8 (b), courbe rouge).

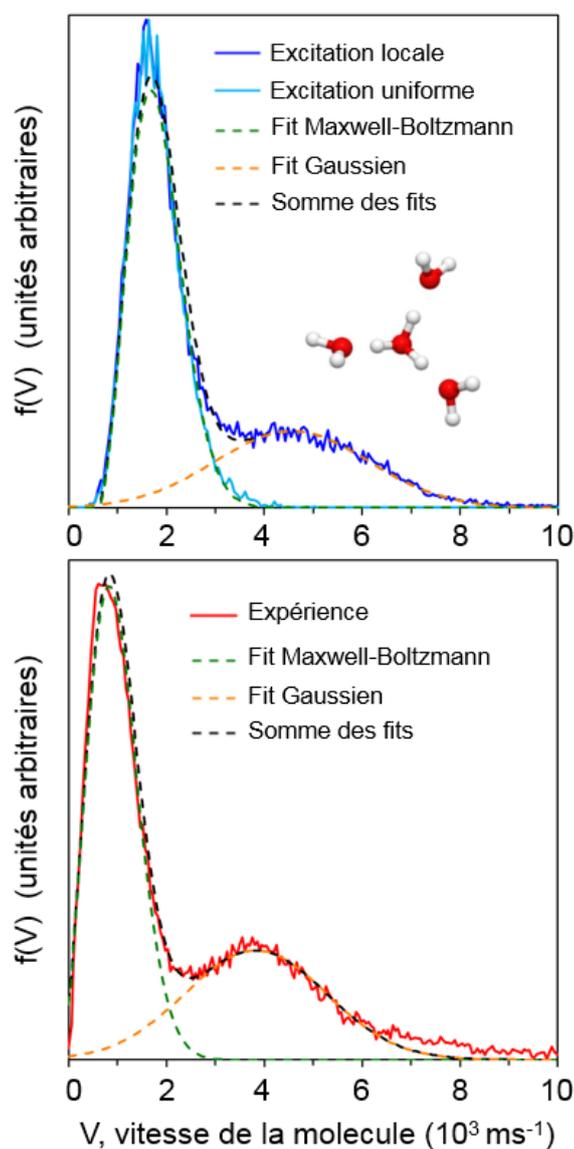


Figure 3.8: Distributions des événements de type Maxwell-Boltzmann et distribution des événements non-ergodiques dans le cas du tétramère d'eau protoné (8 keV , cible d'argon) : (a) pour la distribution calculée (modèle avec excitation locale) (b) pour la distribution mesurée.

Dans les deux cas, la partie basse vitesse est ajustée par une distribution de Maxwell-Boltzmann, tandis que la contribution des événements non-ergodiques est ajustée par une gaussienne.

Pour les calculs de SMD, on a accès à la forme de la distribution de la partie basse vitesse grâce aux résultats de l'excitation uniforme de l'agrégat (courbe bleue claire). L'ajustement total de la courbe bleue foncée est ensuite réalisé, en fixant tous les paramètres de la distribution de Maxwell-Boltzmann, excepté son amplitude (courbe verte discontinue). La

distribution ajustée de la partie non-ergodique (courbe orange discontinue) possède un maximum situé autour de $4\,570\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. L'ajustement total est représenté par la courbe noire discontinue qui est en bon accord avec les données calculées.

Pour l'expérience, la distribution de vitesse est aussi ajustée par une distribution de Maxwell-Boltzmann et une gaussienne. On remarque que l'ajustement gaussien ne décrit pas toujours parfaitement la partie à très haute vitesse ($> 7\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Cette différence est observée pour les petites tailles d'agrégats ($n < 5$) qui présentent une plus grande abondance d'événements non-ergodiques. Le maximum obtenu par cet ajustement gaussien (courbe orange) est cohérent avec les données expérimentales et vaut environ $3850\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cette méthode par ajustement des distributions nous permet de séparer les deux contributions pour les agrégats de taille $n < 5$ pour lesquels elles se chevauchent. Pour les tailles supérieures, la soustraction directe d'une distribution de Maxwell-Boltzmann à basse vitesse donne des proportions quasi-similaires.

Les proportions d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non-ergodiques sont déterminées par l'intégrale de chaque ajustement. Pour le tétramère, les événements non-ergodiques représente $39 \pm 3\%$ de la totalité des événements expérimentaux.

2.3. Évolution de la proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non-ergodiques en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte

La variation de la proportion d'événements non-ergodiques (en bleu) et d'événements de type Maxwell-Boltzmann (en rouge) en fonction du nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte est présentée dans la Figure 3.9. Dans la partie supérieure (a) de la figure sont représentés les résultats obtenus à partir des distributions calculées (modèle avec excitation locale), la partie inférieure (b) concerne les résultats obtenus à partir des distributions mesurées.

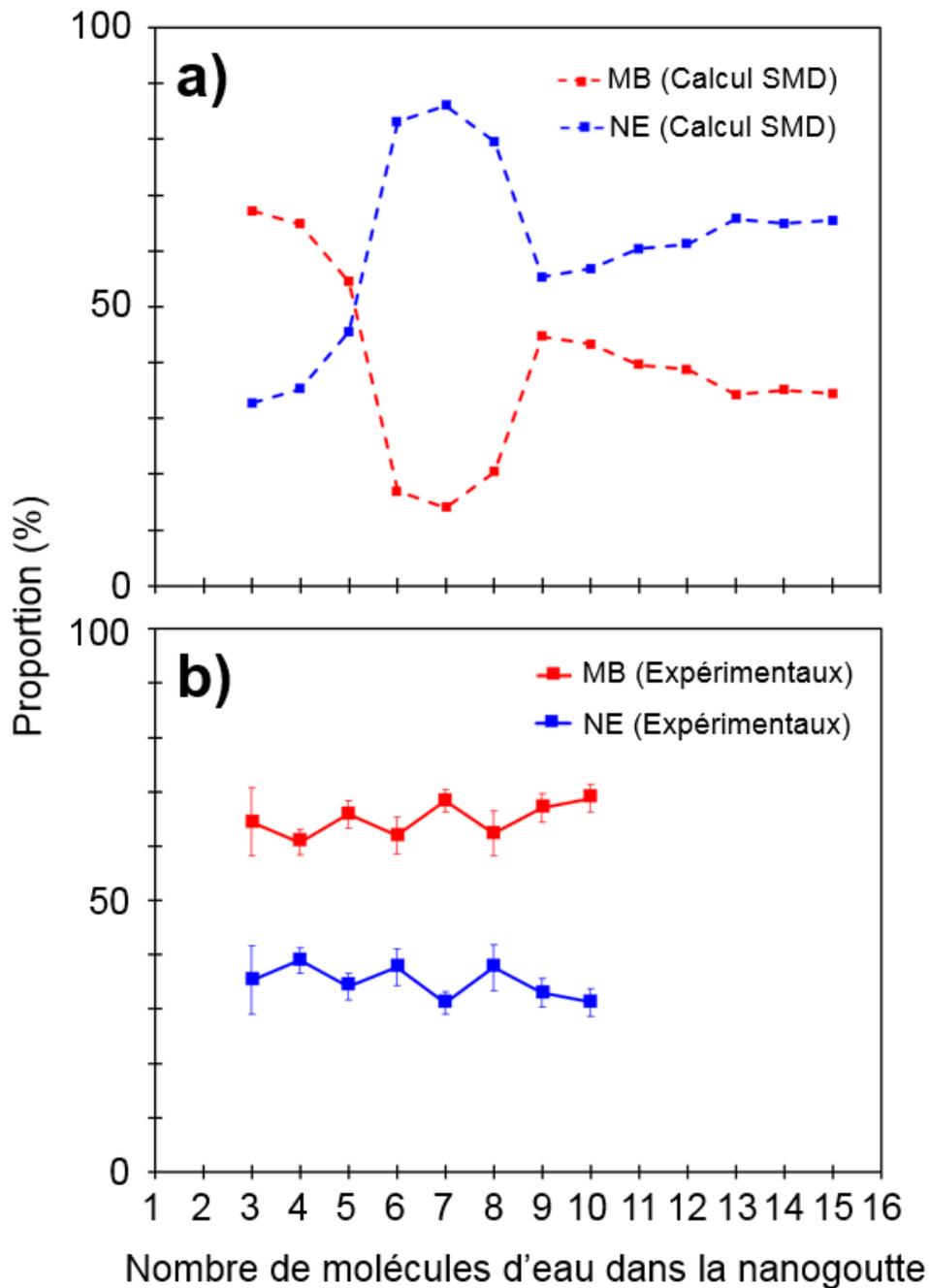


Figure 3.9: Proportions simulées par modèle SMD (a) et proportions mesurées expérimentalement (b) des événements suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann (MB, courbes rouges) et des événements non-ergodiques (NE, courbes bleues) dans les distributions de vitesses pour l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $H^+(H_2O)_{n=2-10}$.

Les distributions mesurées révèlent une diminution de la proportion d'événements non-ergodiques avec l'augmentation du nombre de molécules dans l'agrégat : environ 35% pour $n=3$ et 31% pour $n=10$. Les distributions calculées avec le modèle à excitation locale montrent une proportion d'événements non-ergodiques qui augmente avec le nombre de

molécules dans l'agrégat. De plus, le modèle présente une très forte augmentation de la proportion d'événements non-ergodiques allant jusqu'à 83, 86 et 80% pour les agrégats contenant 6, 7 et 8 molécules. Comme discuté précédemment, ces points particuliers semblent provenir de la capacité du modèle à explorer toutes les combinaisons de différentes structures possibles durant la relaxation. Nous notons également, que pour les distributions calculées, les événements de type Maxwell-Boltzmann ne sont plus majoritaires quand il y a plus de 5 molécules dans la nanogoutte alors que dans les distributions mesurées expérimentalement les événements de type Maxwell-Boltzmann sont majoritaires quel que soit le nombre de molécules. Les résultats expérimentaux présentent même une allure différente. En effet, une légère augmentation avec le nombre de molécules dans l'agrégat est observée passant de $63 \pm 6 \%$ pour $n = 2$ et $64 \pm 3 \%$ pour $n = 3$ à $69 \pm 2 \%$ pour $n = 10$, et, par conséquent, la proportion d'événements non-ergodiques diminue passant de 37 à 31%. Ainsi, l'augmentation du nombre de molécules tend à faciliter la redistribution de l'énergie. Cela va dans le sens de l'intuition qui donne à penser que la présence de nombreuses molécules d'eau augmente le nombre de possibilités pour transférer rapidement l'énergie.

Au travers de cette étude, on observe que la proportion d'événements non-ergodiques est liée à la dynamique hors équilibre de l'eau dont la description détaillée reste un challenge. Enfin, les événements non-ergodiques sont minoritaires, mais leur proportion est toujours supérieure à 30%, ce qui est remarquable.

Conclusion

Les distributions de la vitesse des molécules évaporées par une nanogoutte protonée $H^+(H_2O)_{n=2-10}$, après une collision unique un atome d'argon à 8keV, mettent en évidence une double contribution. Celle à basse vitesse, associée à des événements obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann, est caractéristique d'une évaporation après redistribution de l'énergie déposée lors de la collision sur l'ensemble des degrés de liberté internes de la nanogoutte. La seconde contribution correspond à l'observation d'évaporation de molécules à haute vitesse dans des proportions nettement supérieures à ce que la statistique de Maxwell-Boltzmann prévoit. Ces événements non-ergodiques correspondent à l'évaporation d'une molécule avant que la redistribution de l'énergie ne soit complète.

Les distributions mesurées sont comparées aux distributions calculées par une méthode de dynamique moléculaire basée sur deux hypothèses différentes. Les distributions calculées avec l'hypothèse d'une redistribution de l'énergie déposée par la collision sur les modes de vibration de toutes les molécules de la nanogoutte reproduisent la partie basse vitesse de la distribution mesurée ainsi que son évolution avec le nombre de molécules dans la nanogoutte : La largeur de la partie basse vitesse de la distribution diminue rapidement quand augmente le nombre de molécules, pour atteindre une valeur constante dès 9 ou 10 molécules. La partie basse vitesse de la distribution, mesurée pour une nanogoutte contenant une dizaine de molécules, est similaire à celle calculée pour l'eau liquide.

Un second calcul, basé sur l'hypothèse d'une excitation locale, l'énergie étant déposée sur un seul constituant moléculaire de la nanogoutte, reproduit d'une manière qualitative la forme des distributions mesurées.

L'analyse des distributions mesurées permet la mesure des proportions du nombre d'événements de type Maxwell-Boltzmann et du nombre d'événements non-ergodiques en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte. La proportion d'événements non-ergodiques diminue avec l'augmentation du nombre de molécules, passant de 37 à 31 % pour les tailles allant de 2 à 10, respectivement. Les événements non-ergodiques sont minoritaires, mais leur proportion est toujours supérieure à 30% ce qui est remarquable dans la gamme de nombre de molécules explorée dans cette étude. Cette proportion d'événements non-ergodiques est liée à la dynamique hors équilibre de l'eau dont la description détaillée et quantitative reste un challenge.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] F. Remacle et R. D. Levine, « An electronic time scale in chemistry », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no 18, p. 6793-6798, mai 2006.
- [2] V. Wysocki, H. Kenttamaa, et R. Cooks, « Internal energy-distributions of isolated ions after activation by various methods », *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 75, no 2, p.181-208, mars 1987.
- [3] N. F. Dalleska, K. Honma, et P. B. Armentrout, « Stepwise solvation enthalpies of protonated water clusters: collision-induced dissociation as an alternative to equilibrium studies », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no 25, p. 12125-12131, déc. 1993.
- [4] G. E. Douberly, R. S. Walters, J. Cui et al. « Infrared spectroscopy of small protonated water clusters, $H^+(H_2O)_n$ ($n = 2-5$): isomers, argon tagging, and deuteration », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no 13, p. 4570-4579, avr. 2010.
- [5] K. Hansen, P. U. Andersson, et E. Uggerud, « Activation energies for evaporation from protonated and deprotonated water clusters from mass spectra », *J. Chem. Phys.*, vol. 131, n° 12, p. 124303, sept. 2009.
- [6] Y. S. Wang, C. H. Tsai, Y. T. Lee *et al.* « Investigations of protonated and deprotonated water clusters using a low-temperature 22-pole ion trap », *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, n° 21, p. 4217-4225, mai 2003.
- [7] J. C. Jiang, Y. S. Wang, H. C. Chang *et al.* « Infrared spectra of $H^+(H_2O)_{5-8}$ clusters: Evidence for symmetric proton hydration », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no 7, p. 1398-1410, févr. 2000.
- [8] Y.-R. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [9] D. M. Chipman, « Excited electronic states of small water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no 4, p. 44111, janv. 2005.
- [10] C. Wu et F. Chen, « Velocity distributions of hydrogen-atoms and hydroxyl radicals produced through solar photodissociation of water », *J. Geophys. Res.-Planets*, vol. 98, no E4, p. 7415-7435, avr. 1993.
- [11] D. Mordaunt, M. Ashfold, et R. Dixon, « Dissociation dynamics of $H_2O(D_2O)$ following photoexcitation at the Lyman-Alpha wavelength (121.6 nm) », *J. Chem. Phys.*, vol. 100, no 10, p. 7360-7375, mai 1994.
- [12] Y. Kawai, S. Yamaguchi, Y. Okada, K. Takeuchi, Y. Yamauchi, S. Ozawa, et H. Nakai, « Reactions of protonated water clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n=1-6$) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 377, no 1-2, p. 69-73, août 2003.

- [13] T. Magnera, D. David, et J. Michl, « The 1st 28 gas-phase proton hydration energies », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 182, no 3-4, p. 363-370, août 1991.
- [14] H. P. Cheng, « Water clusters: Fascinating hydrogen-bonding networks, solvation shell structures, and proton motion », *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no 31, p. 6201-6204, juill. 1998.
- [15] A. K. Samanta, L. C. Ch'ng, et H. Reisler, « Imaging bond breaking and vibrational energy transfer in small water containing clusters », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 575, p. 1-11, juin 2013.
- [16] M. Marciante et F. Calvo, « Modelling infrared action spectra of protonated water clusters », *Mol. Simul.*, vol. 40, no 1-3, p. 176-184, janv. 2014.
- [17] « Evaporations de molécules d'eau par un tetramère d'eau protonée simulées par SMD », 01-déc-2015. [En ligne]. Disponible sur:
http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/anie.201505890/asset/supinfo/anie_201505890_sm_Movie_S1.avi?v=1&s=970bc5731146b4eac2859a370f67d0c34ede3dc7.
ou voir matériels supplémentaires de la référence 23.
- [18] O. K. Rice et H. C. Ramsperger, « Theories of unimolecular gas reactions at low pressures II », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 50, p. 617-620, 1928.
- [19] L. S. Kassel, « Studies in homogeneous gas reactions I », *J. Phys. Chem.*, vol. 32, no 2, p. 225-242, févr. 1928.
- [20] V. Weisskopf, « Statistics and nuclear reactions », *Phys. Rev.*, vol. 52, no 4, p. 0295-0303, août 1937.
- [21] G. Brancato et M. E. Tuckerman, « A polarizable multistate empirical valence bond model for proton transport in aqueous solution », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no 22, p. 224507, juin 2005.
- [22] L. Ojamae, I. Shavitt, et S. J. Singer, « Potential models for simulations of the solvated proton in water », *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no 13, p. 5547-5564, oct. 1998.
- [23] V. V. Rybkin, A. O. Simakov, V. Bakken *et al.* « Insights into the dynamics of evaporation and proton migration in protonated water clusters from large-scale bornoppenheimer direct dynamics », *J. Comput. Chem.*, vol. 34, no 7, p. 533-544, mars 2013.
- [24] P. Varilly et D. Chandler, « Water evaporation: A transition path sampling study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no 5, p. 1419-1428, févr. 2013.
- [25] H. Abdoul-Carime, F. Berthias, L. Feketeová *et al.* « Velocity of a molecule evaporated from a water nanodroplet: Maxwell-Boltzmann statistics versus non-ergodic events », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no 49, p. 14685-14689, déc. 2015.

- [26] E. Bruzzi, R. Parajuli, et A. J. Stace, « Reprint of “Binding energies determined from kinetic energy release measurements following the evaporation of single molecules from the molecular clusters $H^+(H_2O)_n$, $H^+(NH_3)_n$ and $H^+(CH_3OH)_n$ ” », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 345–347, p. 160-166, juill. 2013.

Chapitre 4: Évaporation séquentielle de plusieurs molécules : mesure de la distribution de la vitesse des molécules évaporées

Introduction

Le dispositif expérimental nous permet, dans l'analyse d'une même expérience, la sélection des nanogouttes suivant le nombre de molécules qu'elles ont évaporées. Dans le chapitre précédent, nous avons sélectionné les résultats obtenus pour les nanogouttes ayant évaporé une seule molécule. Dans ce chapitre, nous présentons l'analyse des distributions des molécules d'eau pour les nanogouttes ayant évaporé deux et trois molécules. Pour l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, la dissociation de la nanogoutte, d'énergie incidente égale à 8 keV, est induite par une collision avec un atome d'argon.

1. Distributions des impacts des molécules neutres pour les nanogouttes ayant évaporé plusieurs molécules

Comme nous l'avons présenté de manière détaillée dans le chapitre 1, dans le cas du tétramère, nous pouvons sélectionner les molécules d'eau évaporées par des nanogouttes ayant évaporé un nombre fixé de molécules. Dans le cas de l'évaporation de plusieurs molécules, la molécule détectée peut être, d'une manière aléatoire, soit la première molécule évaporée, soit la seconde ou la troisième. Ainsi, pour l'évaporation de deux molécules, la distribution mesurée est la moyenne de la distribution associée à la première molécule évaporée et de celle associée à la seconde molécule évaporée.

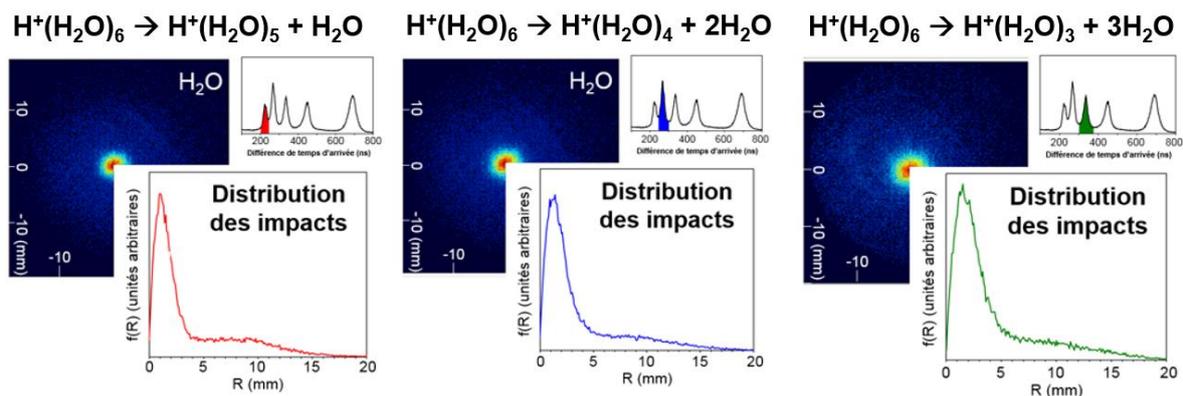


Figure 4.1: Distributions des impacts des molécules pour l'évaporation d'une, de deux, et de trois molécules pour l'hexamère.

Dans la figure 4.1 sont présentées les distributions d'impact obtenues pour l'évaporation de une, deux et trois molécules par l'hexamère $H^+(H_2O)_6$. On observe deux contributions sur les images des impacts. La première, très intense, est localisée au niveau du centre du détecteur et la seconde de plus faible amplitude forme un halo autour de la première. Sur l'histogramme des distributions d'impact cela se traduit par un pic compris en 0 et 5 mm, s'élargissant avec le nombre de molécules d'eau évaporées de la nanogoutte et une queue de distribution moins abondante allant jusqu'à environ $R = 15$ mm. C'est à partir de ces distributions d'impact que nous obtenons les distributions de vitesses que nous allons analyser dans ce chapitre.

2. Distributions de vitesse des molécules évaporées dans le cas de l'évaporation de deux molécules

Les exemples présentés sur la figure 4.2 sont obtenus pour les agrégats $H^+(H_2O)_6$, $H^+(H_2O)_8$ et $H^+(H_2O)_{10}$ évaporant deux molécules d'eau. Les distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation de deux molécules (en bleu) sont présentées dans la partie gauche de la Figure 4.3. Dans la partie droite de cette figure sont présentées les distributions calculées par dynamique moléculaire (SMD) dans l'hypothèse d'une excitation uniforme (en bleu clair) et dans l'hypothèse d'une excitation locale (en bleu foncé). Comme expliqué précédemment, l'hypothèse de l'excitation uniforme consiste à répartir l'énergie déposée par la collision en énergie vibrationnelle sur tous les modes des molécules de l'agrégat. Pour l'excitation locale, toute l'énergie déposée par la collision est répartie sur les modes de

vibrations d'un seul constituant de l'agrégat, choisi au hasard. L'énergie d'excitation est toujours choisie aléatoirement entre 2 et 8 eV et la fenêtre d'observation est limitée à 1 ns. Pour permettre la comparaison directement avec les résultats expérimentaux, la distribution calculée est la moyenne de la distribution associée à la première molécule évaporée et de la distribution associée à la seconde molécule évaporée.

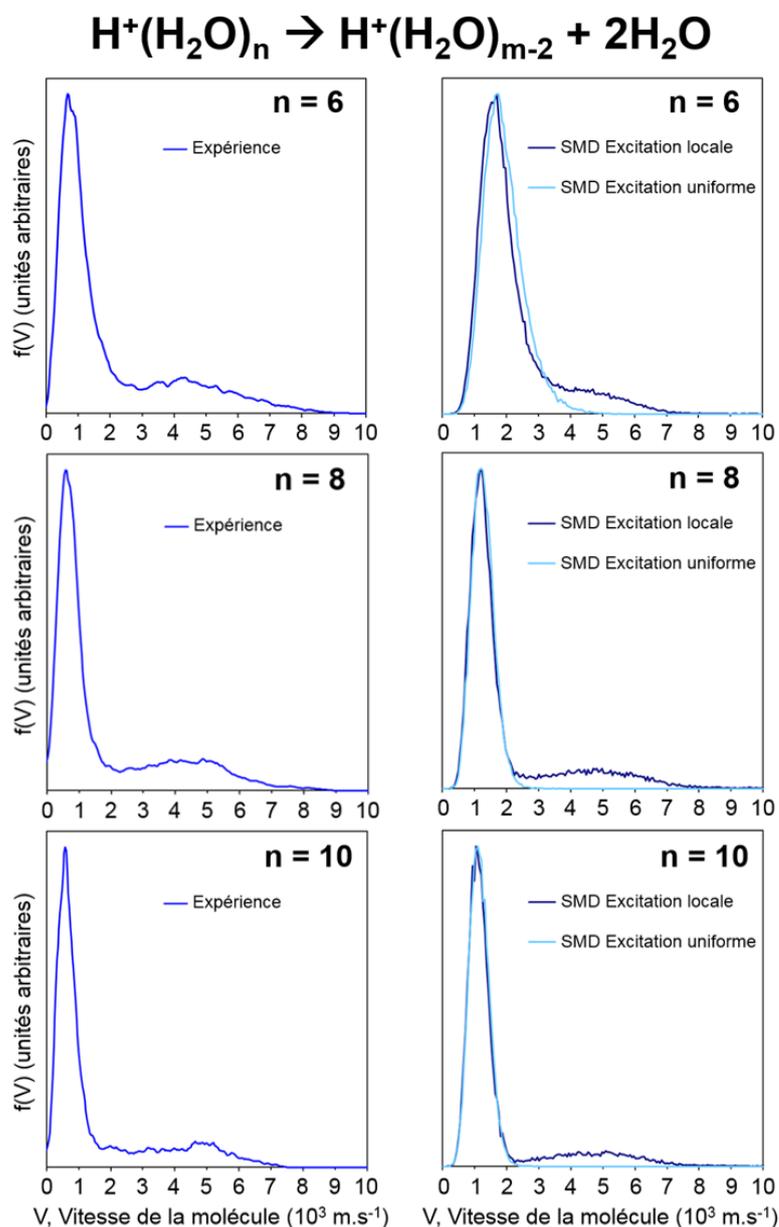


Figure 4.2 : Distributions des vitesses des molécules évaporées dans le cas de l'évaporation de deux molécules par les agrégats $H^+(H_2O)_n$, ($n=6, 8$ et 10). Sur la colonne de gauche : les distributions mesurées; sur la colonne de droite : les distributions calculées avec le modèle d'excitation uniforme et avec le modèle d'excitation locale.

Tout comme pour les distributions de vitesses de l'évaporation d'une molécule du chapitre précédent, les distributions de vitesses présentent une double contribution. Une contribution à basse vitesse ($V \leq 2\,000\text{ m.s}^{-1}$) d'événements obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann, et une seconde contribution, à plus haute vitesse, d'événements non-ergodiques. On observe une diminution de la largeur et de la valeur moyenne du pic associé aux événements de type Maxwell-Boltzmann avec le nombre de molécules dans la nanogoutte, comme observé pour l'évaporation d'une seule molécule. La valeur de la largeur du pic à mi-hauteur est d'environ 850 m.s^{-1} pour $n = 6$, 720 m.s^{-1} pour $n = 8$ et 640 m.s^{-1} pour $n = 10$. La valeur moyenne décroît, elle aussi, à mesure que n augmente, passant d'environ 900 m.s^{-1} à 790 m.s^{-1} puis à 645 m.s^{-1} pour $n = 6, 8, \text{ et } 10$, respectivement.

Les distributions calculées par dynamique moléculaire présentent, comme attendu, un seul pic à basse vitesse pour le modèle avec excitation uniforme et deux contributions distinctes pour le modèle avec excitation locale. Comme observé pour l'évaporation d'une seule molécule, le pic à basse vitesse obtenu avec l'excitation locale est identique à la distribution obtenue avec l'excitation uniforme. Quand le nombre de molécules dans la nanogoutte augmente, la largeur à mi-hauteur de ce pic varie de 1630 à 1150 m.s^{-1} et la valeur moyenne se décale vers les basses vitesses, d'environ 1040 à 705 m.s^{-1} .

Ainsi, d'un point de vue qualitatif, le modèle avec excitation locale reproduit le comportement observé expérimentalement. D'un point de vue quantitatif, les distributions calculées présentent toujours le décalage en vitesse observé pour l'évaporation d'une seule molécule. Les observations faites à partir de la figure 4.2 sont représentatives de ce qui est observé pour l'ensemble des agrégats étudiés.

3. Distribution de vitesse pour l'évaporation de trois molécules

Comme pour l'évaporation de deux molécules, les distributions de vitesses mesurées pour l'évaporation de trois molécules sont présentées pour les agrégats de taille $n = 6, 8 \text{ et } 10$. Les figures de la colonne de gauche correspondent aux résultats expérimentaux (en vert) et les figures de la colonne de droite correspondent aux distributions calculées par SMD, pour une excitation uniforme (vert clair) et locale (vert foncé). La distribution calculée est la moyenne de la distribution associée à la première, à la seconde et à la troisième molécule évaporée.

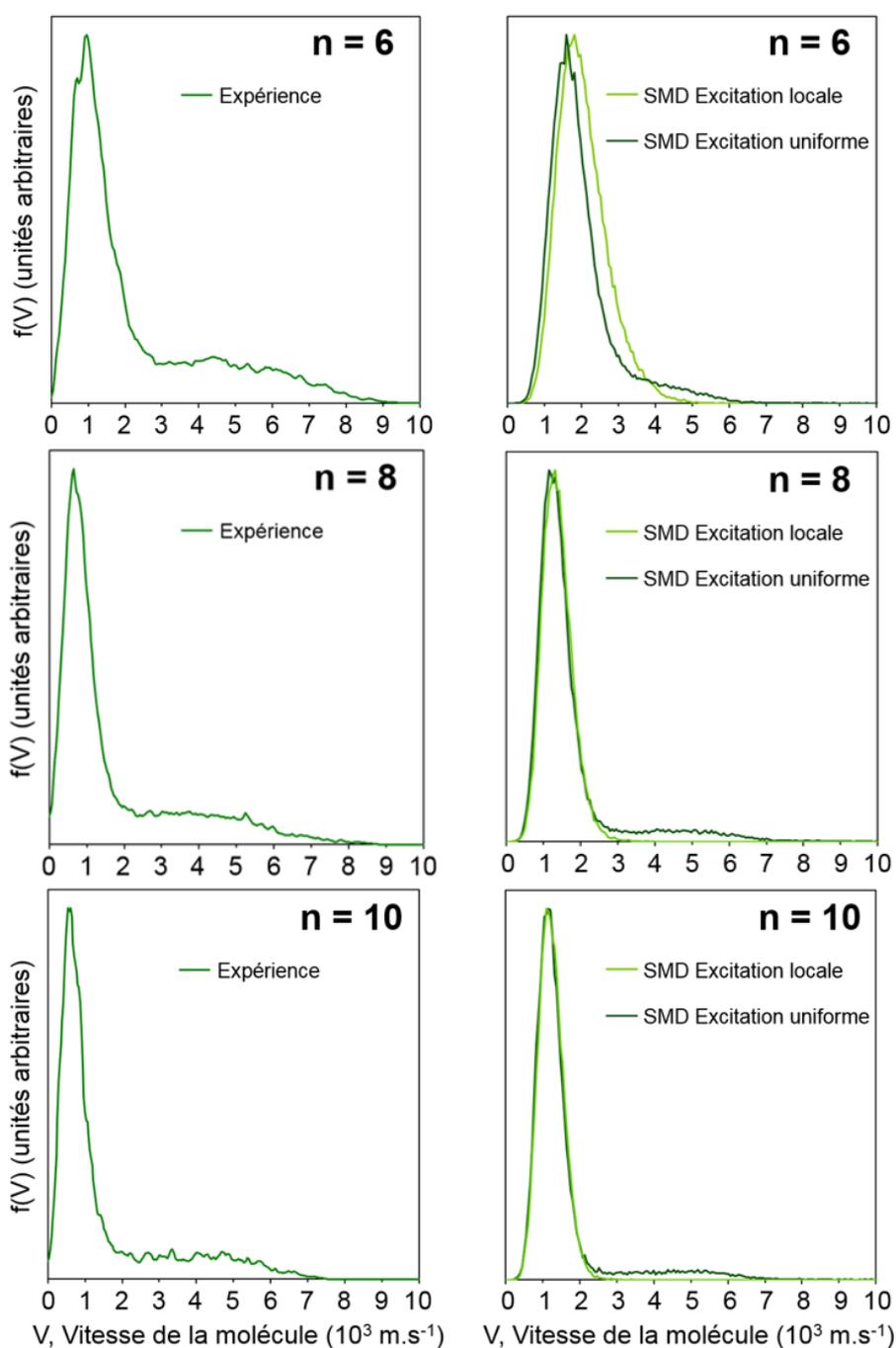
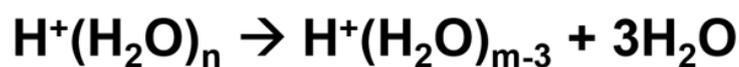


Figure 4.3: Distributions des vitesses des molécules évaporées dans le cas de l'évaporation de trois molécules par les agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, ($n=6, 8$ et 10). Sur la colonne de gauche : les distributions mesurées ; sur la colonne de droite : les distributions calculées avec le modèle d'excitation uniforme et avec le modèle d'excitation locale.

Comme précédemment, les distributions de vitesses mesurées présentent une contribution à basse vitesse ($V \leq 2 \text{ 000 m.s}^{-1}$) d'événements obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann

et une seconde contribution à plus haute vitesse d'événements non-ergodiques. On observe une diminution de la largeur et de la valeur moyenne du pic associé aux événements de type Maxwell-Boltzmann avec la taille de l'agrégat. Pour ce pic, la vitesse moyenne varie de $1\ 010\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 6$, à $795\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 10$ en passant par $700\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 8$. Tandis que la largeur à mi-hauteur pour $n = 6, 8$ et 10 vaut $1\ 100, 682$ et $837\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement.

Les distributions calculées par dynamique moléculaire présentent toujours un seul pic à basse vitesse pour le modèle avec excitation uniforme et toujours deux contributions distinctes pour le modèle avec excitation locale. Pour l'hexamère, ($n=6$), le pic à basse vitesse obtenu avec l'excitation uniforme est significativement moins large que celui obtenu avec l'excitation locale. Pour $n=6$, la largeur à mi-hauteur pour l'excitation uniforme est de $1\ 375\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ alors qu'elle est plus petite pour l'excitation locale, de l'ordre de $1\ 140\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les valeurs des vitesses moyennes sont respectivement $2\ 040$ et $1\ 730\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour les deux autres exemples présentés, cette différence n'est pas observée. Pour $n = 8$, la largeur à mi-hauteur du pic à basse vitesse vaut $885\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et la vitesse moyenne est de $1\ 375\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour $n = 10$, la largeur à mi-hauteur est de $1\ 140\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et la vitesse moyenne est de $1\ 730\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ainsi, d'un point de vue qualitatif, le modèle avec excitation locale reproduit le comportement observé expérimentalement. D'un point de vue quantitatif, les distributions calculées présentent aussi le décalage en vitesse observé pour l'évaporation d'une seule molécule et de deux molécules. Les observations faites à partir de la figure 4.3 sont représentatives de ce qui est observé pour l'ensemble des agrégats étudiés.

4. Vitesse moyenne et largeur à mi-hauteur pour la partie basse vitesse de la distribution

Pour comparer de manière quantitative la partie basse vitesse des distributions mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule ($m = 1$), de deux molécules ($m = 2$) et de trois molécules ($m = 3$), la vitesse moyenne $\langle V \rangle$, et la largeur à mi-hauteur ΔV du pic à basse vitesse sont extraites au moyen d'un fit avec une fonction de Maxwell-Boltzmann.

L'évolution de la vitesse moyenne $\langle V \rangle$ (Figure 4.4 a)), et de la largeur à mi-hauteur ΔV (Figure 4.4 b)) en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte ($n = 2$ à 10) est présentée pour l'évaporation d'une (points rouges), deux (points bleus) et trois (points verts)

molécules d'eau. Les distributions mesurées expérimentalement (symboles pleins) sont comparées aux distributions calculées par SMD (symboles creux) avec le modèle avec excitation uniforme.

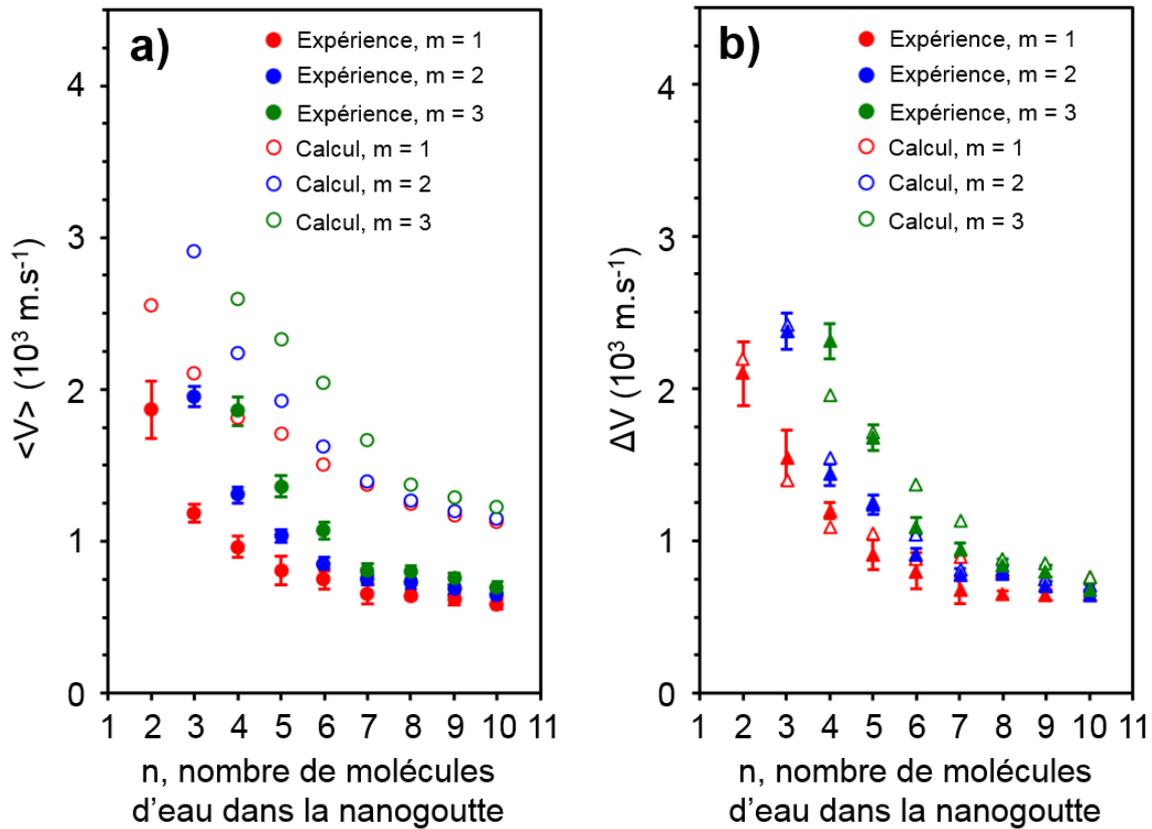


Figure 4.4: Vitesse moyenne, $\langle V \rangle$, et largeur à mi-hauteur, ΔV , mesurées et calculées, pour la partie basse vitesse des distributions de vitesse des molécules évaporées, m représente le nombre de molécules évaporées.

Le comportement pour les canaux de dissociation conduisant à l'évaporation de 2 et 3 molécules est similaire à celui observé précédemment pour l'évaporation d'une molécule, c'est-à-dire une décroissance de la valeur moyenne et de la largeur de la distribution avec le nombre de molécules dans la nanogoutte, avec une tendance asymptotique. Pour toutes les nanogouttes étudiées, la largeur à mi-hauteur et la vitesse moyenne pour l'évaporation de trois molécules sont toujours plus élevées que celles de l'évaporation de deux molécules, qui sont elles aussi plus élevées que celles de l'évaporation d'une seule molécule. Cependant, pour un nombre de molécules donné, l'écart observé des valeurs de $\langle V \rangle$ et ΔV entre l'évaporation de trois molécules et l'évaporation d'une seule molécule est de plus en plus réduit. D'un point de

vue quantitatif, la Figure 4.4 a) montre que la valeur moyenne, $\langle V \rangle$, des distributions mesurées pour l'évaporation de deux molécules ($m = 2$) varie de $1\,955 \text{ m.s}^{-1}$, pour $n = 3$, à 640 m.s^{-1} , pour $n = 10$. Pour $m = 3$, elle varie de $1\,860 \text{ m.s}^{-1}$ pour $n = 4$ à 700 m.s^{-1} pour $n = 10$.

Les distributions calculées avec le modèle basé sur une excitation uniforme reproduisent qualitativement le comportement observé. La vitesse moyenne calculée est systématiquement plus élevée. La largeur à mi-hauteur des distributions, quant à elle, est quantitativement en bon accord avec les valeurs mesurées.

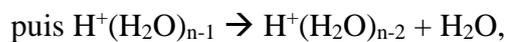
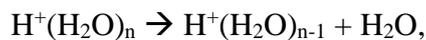
Les valeurs déterminées de $\langle V \rangle$ et ΔV pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules montrent clairement un élargissement de la partie basse vitesse des distributions quand le nombre de molécules diminue. Pour l'évaporation de plusieurs molécules, qui est une évaporation séquentielle d'une seule molécule par des nanogouttes contenant toujours une molécule de moins, cet élargissement provient de deux contributions distinctes. D'une part l'élargissement observé pour l'évaporation d'une seule molécule quand le nombre de molécule diminue fait que la distribution de vitesse pour la seconde molécule évaporée est plus large. Rappelons que les distributions mesurées pour l'évaporation de deux et de trois sont les moyennes des distributions de toutes les molécules évaporées. D'autre part, le recul de l'ion résidu après chaque évaporation vient aussi contribuer à l'élargissement des distributions. Plus l'ion résidu est léger, plus sa vitesse de recul est importante, et plus la distribution des vitesses des molécules évaporées dans les évaporations ultérieures est élargie. Nous allons préciser cette discussion à partir d'une simulation présentée dans le prochain paragraphe.

5. Simulation Monte-Carlo de la distribution de vitesse pour l'évaporation de plusieurs molécules à partir des distributions expérimentales mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule.

Toutes les distributions de vitesses présentent un pic à basse vitesse que nous avons attribué à l'évaporation après redistribution de l'énergie déposée lors de la collision sur les degrés de liberté internes de la nanogoutte. Dans ce contexte, l'évaporation de plusieurs molécules doit être séquentielle. En faisant l'hypothèse que le temps pour évaporer une

molécule, dont l'ordre de grandeur est de quelques dizaines de picosecondes, peut être négligé devant la durée de la fenêtre d'observation (supérieure à 80 ns), nous avons cherché à reconstruire les distributions de vitesse pour l'évaporation de deux et trois molécules à partir des distributions mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule.

Cette reconstruction des distributions de vitesse se fait avec la simulation de type Monte-Carlo développée qui permet un tirage au hasard de la vitesse de la molécule évaporée. En supposant que les évaporations sont séquentielles, le processus d'évaporation de m molécules par un agrégat contenant n molécules peut être vu comme



Pour chaque étape d'évaporation, le module de la vitesse de la molécule d'eau évaporée est déterminé à partir d'une probabilité donnée par la distribution de vitesse mesurée pour l'évaporation d'une seule molécule. Sa direction dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat est tirée aléatoirement avec une probabilité dans 4π stéradians. Cette vitesse est ajoutée vectoriellement à la vitesse de l'ion parent. Pour la première évaporation, la vitesse de l'ion parent est nulle mais ce n'est plus le cas pour les évaporations suivantes. En effet, à chaque évaporation, la vitesse de recul de l'ion résidu est calculée par conservation de la quantité de mouvement et est ajoutée vectoriellement à la vitesse du centre de masse de l'ion parent. On répète le processus pour typiquement 10^5 événements afin d'obtenir les distributions de vitesses pour l'évaporation de plusieurs molécules par une nanogoutte contenant un nombre donné de molécules. La trajectoire de toutes les molécules d'eau est calculée au cours de la simulation, ces dernières sont étiquetées par ordre d'arrivée sur le détecteur comme dans l'expérience puis stockées dans un arbre ROOT. La moyenne des distributions de vitesses pour les différentes molécules évaporées peut être extraite de ce calcul.

Dans une première étape, la distribution de vitesse pour l'évaporation d'une molécule utilisée n'est pas toute la distribution mesurée. Seule la partie à basse vitesse associée aux événements de type Maxwell-Boltzmann est utilisée. Sur la Figure 4.5, les distributions

calculées avec cette simulation sont comparées avec les distributions mesurées pour les agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_8$ et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$, dans le cas de l'évaporation de deux molécules (courbes bleues discontinues) et dans le cas de l'évaporation de trois molécules (courbes vertes discontinues). Les distributions mesurées sont tracées avec un trait continu.

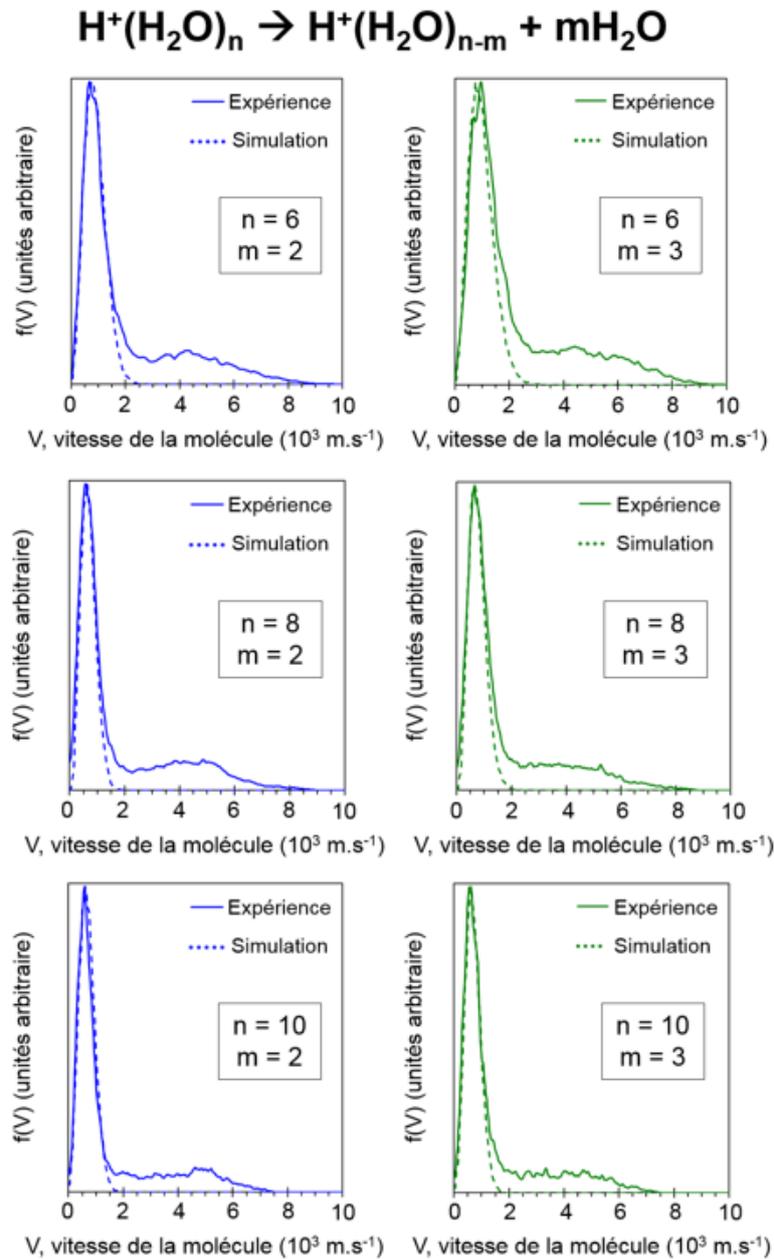


Figure 4.5: Distributions de vitesse calculées par simulation Monte-Carlo à partir des distributions mesurées expérimentalement pour l'évaporation d'une seule molécule : Évaporation de deux molécules (bleu), évaporation de trois molécules (vert), pour $n=6$, 8 et 10.

On constate un excellent accord, les distributions calculées reproduisant quantitativement les distributions mesurées, pour l'évaporation de deux et de trois molécules. Cela montre que

l'hypothèse consistant à considérer la durée de la fenêtre d'analyse comme suffisamment grande par rapport au temps de l'évaporation est satisfaisante. On peut ainsi reconstruire les distributions sans prendre en compte la diminution du temps laissé pour évaporer, au fur et à mesure des évaporations. De plus, cela montre une grande cohérence des données expérimentales dans la cadre de l'interprétation d'une évaporation séquentielle obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann.

6. Contribution des événements non-ergodiques dans les distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation de deux molécules

Dans le calcul précédent, nous n'avions pas pris en compte l'observation d'événements non-ergodiques. Or, une proportion non négligeable d'événements non-ergodiques est observée dans la distribution de vitesse mesurée pour l'évaporation de deux molécules.

Ici, nous présentons les résultats obtenus avec la même simulation mais, cette fois-ci, la distribution de vitesse de la première molécule évaporée utilisée est celle mesurée expérimentalement. En effet, dans le calcul précédent nous avons limité la distribution aux événements de type Maxwell-Boltzmann. Maintenant, nous allons faire intervenir les événements non-ergodiques pour l'évaporation de la première molécule. Cependant, pour l'évaporation de la seconde molécule, nous utiliserons uniquement la partie Maxwell-Boltzmann de la distribution. De ce fait, on suppose que seule la première molécule évaporée peut être évaporée à haute vitesse (événements non-ergodiques). Comme précédemment, la distribution calculée pour l'évaporation de deux molécules est la moyenne de la distribution associée à la première molécule et de celle associée à la seconde, comme celle mesurée.

La Figure 4.6 présente les résultats obtenus pour les agrégats $H^+(H_2O)_6$, $H^+(H_2O)_8$ et $H^+(H_2O)_{10}$. Pour chaque nanogoutte, les distributions de vitesses (courbes rouges) sur la partie gauche de la figure sont les distributions utilisées pour déterminer, par tirage au hasard, la vitesse de la première molécule évaporée. Sur la partie droite sont représentées les distributions de vitesse (courbes bleues) calculées pour l'évaporation de deux molécules. La courbe noire correspond à la distribution mesurée pour l'évaporation de deux molécules.

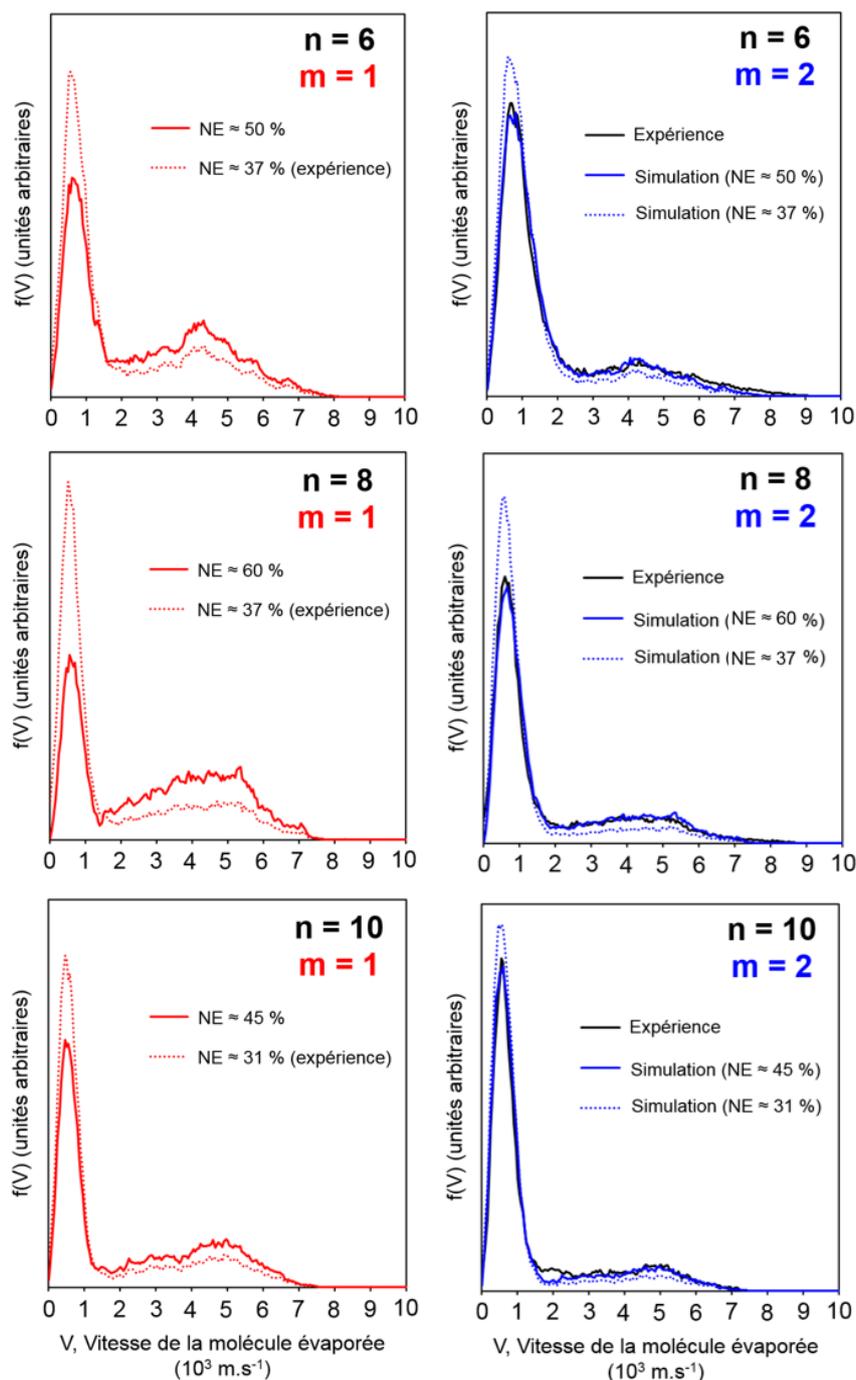


Figure 4.6: Contribution des événements non-ergodiques dans les distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation de deux molécules : En rouge pointillé, distribution de vitesse mesurée utilisée pour la simulation. En trait continu rouge, distribution estimée à partir de la distribution mesurée en ajustant la proportion d'événements non-ergodiques pour obtenir la courbe noire correspondant à la distribution de vitesse mesurée pour l'évaporation de deux molécules. En bleu pointillé, distribution de vitesse calculée par simulation de Monte-Carlo à partir des distributions mesurées expérimentalement pour l'évaporation d'une seule molécule : En trait continu bleu, distribution de vitesse calculée par simulation de Monte-Carlo à partir des distributions en trait continu rouge où la proportion d'événements non-ergodiques est modifiée.

Les résultats de deux calculs sont présentés dans la figure 4.6 : Les courbes en pointillé bleu correspondent aux distributions calculées obtenues à partir de la distribution expérimentale pour l'évaporation d'une molécule par l'agrégat $H^+(H_2O)_{n-1}$ (courbe en pointillé rouge) telle qu'elle est mesurée. Ce sont les distributions calculées pour l'évaporation de deux molécules par l'agrégat $H^+(H_2O)_n$. La comparaison avec la distribution mesurée (courbe noire) montre que ce calcul sous-estime le nombre d'événements non-ergodiques. Un second calcul est réalisé en augmentant la proportion d'événements non-ergodiques dans la distribution utilisée pour l'évaporation de la première molécule (courbe en trait continu rouge). Les distributions calculées obtenues pour l'évaporation de deux molécules sont représentées en trait continu bleu. La proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann/événements non-ergodiques est choisie de sorte que la distribution calculée coïncide avec la distribution mesurée expérimentalement (courbe noire).

Pour $n = 6$, la proportion d'événements non-ergodiques nécessaire dans la distribution de la première molécule évaporée est de 50 % contre environ $37,7 \pm 2,0$ % initialement. Pour $n = 8$, cette proportion est de 60 % contre $37,6 \pm 2,7$ % initialement. Pour $n = 10$, elle est de 45 % contre $31,2 \pm 2,2$ % initialement. Pour que les courbes simulées soient consistantes avec celles mesurées, on doit augmenter la part d'événements non-ergodiques.

Un même comportement est observé pour les différents agrégats étudiés comme le montrent les exemples présentés dans la figure 4.6. Il apparaît que l'on sous-estime la proportion d'événements non-ergodiques quand on utilise la distribution mesurée pour l'évaporation de la première molécule et que l'on suppose que la seconde résulte d'une évaporation suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann.

Ainsi, soit notre hypothèse consistant à imposer que seule la première évaporation peut produire un événement non-ergodique est fautive, ce qui n'est pas très intuitif, soit la proportion d'événements non-ergodiques pour l'évaporation de la première molécule n'est pas celle mesurée lorsque l'on sélectionne des nanogouttes n'ayant évaporé qu'une seule molécule. L'évaporation de plusieurs molécules étant associée en moyenne à de plus grands dépôts d'énergie que ceux donnant lieu à l'évaporation d'une seule molécule, l'hypothèse d'une plus grande proportion d'événements non-ergodiques lors de l'évaporation de la première molécule présente une certaine cohérence.

7. Évaporation de plus de trois molécules : l'exemple de l'hexamère

Jusqu'à présent, l'étude s'est limitée à l'évaporation de deux et de trois molécules, privilégiant l'observation en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat. Dans ce paragraphe, nous présentons à titre d'exemple les distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation d'une à cinq molécules par l'hexamère d'eau protoné induite par collision à 8 keV avec un atome d'argon.

Sur la Figure 4.7 sont présentées les distributions de vitesses mesurées, normalisées au rapport de branchement, déterminé au chapitre 2, associé au canal de dissociation correspondant :



La contribution d'événements de type Maxwell-Boltzmann est de plus en plus large et déplacée vers les vitesses plus élevées. Comme nous l'avons vu précédemment, cela est dû, au recul cumulé pris par l'ion résidu à chaque évaporation, mais aussi à l'élargissement de la distribution de vitesse de la molécule évaporée avec la diminution du nombre de molécules dans la nanogoutte.

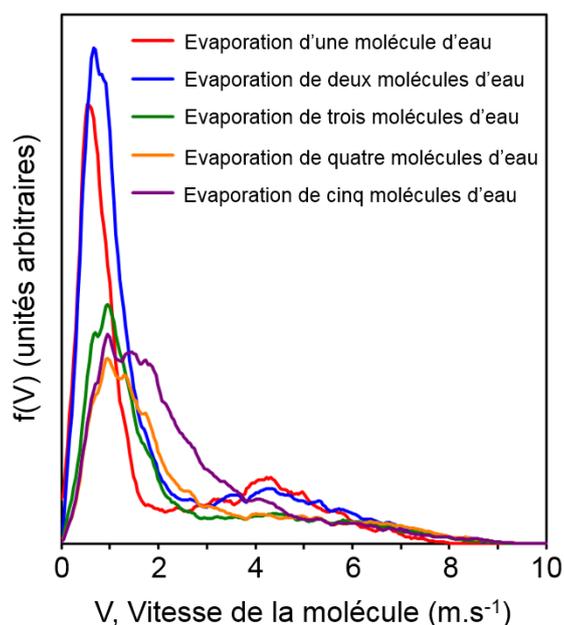


Figure 4.7: Évaporation de plus de trois molécules, l'exemple de l'hexamère. Les distributions sont normalisées à partir des rapports de branchement.

On remarque aussi que la contribution d'événements non-ergodiques diminue mais reste présente dans une proportion non négligeable. Ceci est cohérent avec l'analyse de la contribution des événements non-ergodiques dans la distribution des vitesses pour l'évaporation de deux molécules.

Enfin, les distributions sont tracées en proportion des rapports de branchement. Le rapport de branchement pour l'évaporation de deux molécules est le plus élevé ($R_2^{(6)} = 0.269$) et donc supérieur au rapport de branchement associé à l'évaporation d'une seule molécule ($R_1^{(6)} = 0.214$). On observe sur la figure que, si l'on ne comparait que les événements de type Maxwell-Boltzmann, la différence serait encore plus marquée.

Conclusion

Les distributions des vitesses des molécules d'eau évaporées par des nanogouttes ayant évaporé deux et trois molécules, après une collision unique à 8 keV avec un atome d'argon, présentent une contribution à basse vitesse ($V \leq 2 \text{ km.s}^{-1}$) d'événements obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann et une seconde contribution, à plus haute vitesse, d'événements non-ergodiques.

La partie à basse vitesse des distributions mesurées pour l'évaporation de deux et trois molécules présente une décroissance de la valeur moyenne et de la largeur de la distribution avec le nombre de molécules dans la nanogoutte, avec une tendance asymptotique. Pour toutes les nanogouttes étudiées, la largeur à mi-hauteur et la vitesse moyenne pour l'évaporation de trois molécules sont toujours plus élevées que celles de l'évaporation de deux molécules, qui sont elles aussi plus élevées que celles de l'évaporation d'une molécule. Cependant, pour un nombre de molécules donné, l'écart entre l'évaporation de trois molécules et celles mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule est de plus en plus faible quand augmente le nombre de molécules.

Une simulation de type Monte-Carlo, reproduisant l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules à partir des distributions mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule et prenant en compte le recul cumulé de l'ion résidu à chaque évaporation, a été développée.

Elle permet notamment le calcul de la distribution de vitesse pour l'évaporation de deux et de trois molécules.

Quand seule la partie à basse vitesse des distributions de vitesse est utilisée, les distributions calculées reproduisent quantitativement la contribution des événements de type Maxwell-Boltzmann dans les distributions de vitesses mesurées. Ce résultat montre que les caractéristiques de la partie basse vitesse des distributions, pour l'évaporation de deux et trois molécules, résultent du recul cumulé de l'ion résidu à chaque évaporation et de l'élargissement de la distribution de vitesse, pour l'évaporation d'une molécule, avec la diminution du nombre de molécules dans la nanogoutte. Ce résultat montre aussi une grande cohérence des données expérimentales dans le cadre de l'interprétation en termes d'évaporation séquentielle obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann.

D'autres calculs ont été réalisés en supposant que les événements non-ergodiques sont produits lors de la première évaporation. La comparaison quantitative des distributions mesurées et simulées pour l'évaporation de deux molécules montre que, pour les nanogouttes évaporant deux molécules, la proportion d'événements non-ergodiques est plus importante que celle mesurée pour les nanogouttes n'évaporant qu'une seule molécule.

Les distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation de plus de trois molécules par l'hexamère d'eau protoné induite par collision à 8keV avec un atome d'argon ont été présentées à titre d'exemple. Les distributions montrent un comportement, tant pour les événements de type Maxwell-Boltzmann que pour la contribution non-ergodique, qualitativement cohérent avec les résultats des analyses détaillées réalisées sur l'évaporation d'une, deux et trois molécules.

Chapitre 5: Distribution de la vitesse des molécules évaporées d'un agrégat d'eau lourde deutéré

Introduction

La proportion entre les deux contributions observées dans les distributions de vitesse des molécules évaporées est liée à la capacité d'une molécule excitée par la collision à transférer l'énergie déposée dans le reste de la nanogoutte. Le transfert d'énergie vibrationnelle entre les molécules est connu pour être ultrarapide du fait des interactions fortes entre les oscillateurs OH [1,2]. Qu'en est-il quand on remplace l'hydrogène par du deutérium ?

1. Production et sélection en masse des agrégats d'eau lourde deutérés

Les agrégats d'eau deutérés sont produits par ionisation par impact d'électrons sur des agrégats neutres, formés par détente supersonique de vapeur d'eau lourde (D_2O). Ils sont ensuite accélérés, sélectionnés en vitesse et en masse par le spectromètre *ExB* [3]. Il est alors possible de former des faisceaux de toute une variété d'agrégats, pouvant être purement deutérés ($D^+(D_2O)_n$), partiellement deutérés ($H_pD_{2n+1-p}O_n^+$) avec $n = 2-10$ et $0 \leq p \leq 2n+1$, ou alors purement protonés ($H^+(H_2O)_n$).

La Figure 5.1 a) montre un spectre de masse typique des agrégats d'eau lourde, obtenu par balayage du champ magnétique. Ce spectre représente l'abondance de chacune des masses en fonction du rapport masse sur charge (m/z) de l'agrégat. La séparation en masse permet la mesure des abondances isotopiques relatives, pour les agrégats contenant 3 à 10 molécules. Ces abondances relatives dépendent du pourcentage d'eau présente dans la vapeur.

Pour chaque série d'agrégats présentée sur la Figure 5.1 a), il est possible de calculer la distribution de masse pour un rapport H/D par méthode Monte-Carlo. On tire au hasard la répartition des atomes d'hydrogène et de deutérium pour chacune des molécules d'eau de l'agrégat, avec une proportion H/D donnée. La masse de la nanogoutte est ensuite déterminée, et stockée dans un histogramme. Ce procédé est réalisé pour 10^5 événements. En faisant varier la proportion H/D, il est possible de déterminer la proportion d'eau lourde dans la vapeur

d'eau. Un exemple pour $n = 4$ est présenté sur la Figure 5.1 c) où le ratio H/D est choisi entre 2 % et 20 %. Pour un rapport de 2%, la majorité des nanogouttes produites sont $D^+(D_2O)_4$ ($m/z = 82$). À mesure que le rapport H/D augmente, l'abondance de $D^+(D_2O)_4$ diminue tandis que la proportion de nanogouttes partiellement deutérées apparaissent en plus grande quantité ($m/z < 82$ uma). Les abondances isotopiques mesurées sont en accord pour chaque agrégat avec celle calculée avec une proportion d'eau lourde égale à 92%, comme en témoigne la Figure 5.1 b).

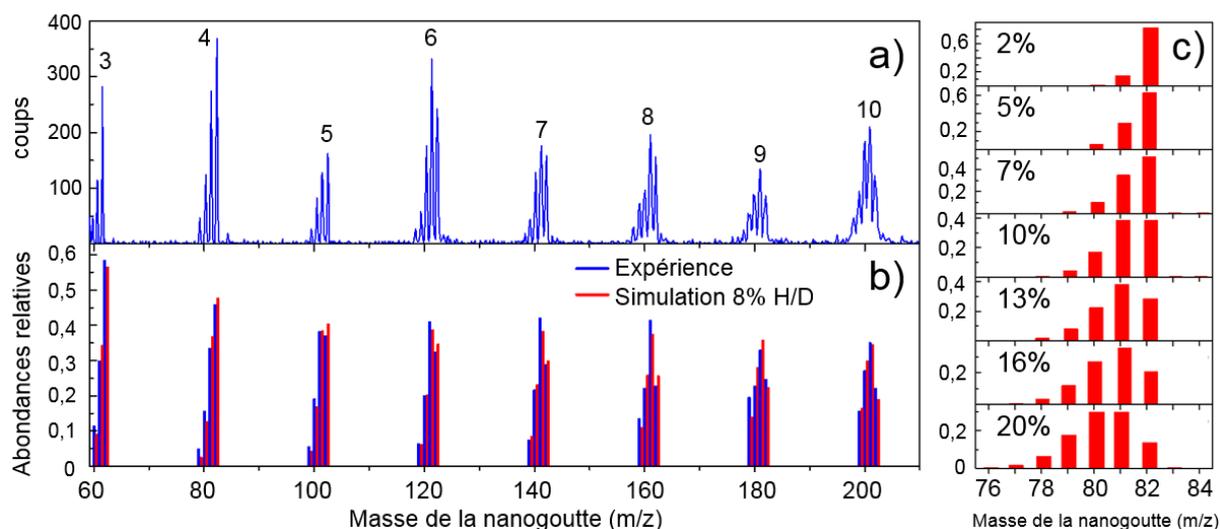


Figure 5.1 : (a) Abondances mesurées pour les nanogouttes formées de n molécules d'eau, $n=3-10$. (b) Abondances isotopiques calculées pour une proportion H/D de 8%, chaque distribution associée à une masse d'agrégat étant normalisée à la production totale d'agrégats de la masse considérée. c) Histogrammes des abondances relatives calculées pour le tétramère $D^+(D_2O)_4$ pour des proportions H/D dans la source variant de 2% à 20%.

2. Évaporation d'une seule molécule d'eau

2.1. Comparaison des distributions des vitesses mesurées pour $D^+(D_2O)_n$ et $H^+(H_2O)_n$, pour $n = 2-10$

Les expériences avec l'eau lourde sont menées et analysées de la même manière que celles réalisées avec l'eau normale. Les distributions de vitesse de l'évaporation d'une seule molécule par des nanogouttes $D^+(D_2O)_n$ composées de 2 à 10 molécules d'eau ont été mesurées et sont présentées sur la Figure 5.2 (courbes rouges). Elles sont comparées à celles obtenues précédemment sur les nanogouttes d'eau $H^+(H_2O)_n$ (courbes noires). Les

expériences avec les agrégats d'eau $H^+(H_2O)_n$ ont été réalisées à une énergie de 8 keV. Celles avec les nanogouttes $D^+(D_2O)_n$ ont été réalisées avec une énergie légèrement plus élevée, choisie en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat. En effet, pour les expériences avec les nanogouttes d'eau lourde, l'énergie est choisie de sorte que la vitesse de l'agrégat $D^+(D_2O)_n$ soit égale à celle de l'agrégat $H^+(H_2O)_n$, d'énergie incidente 8 keV.

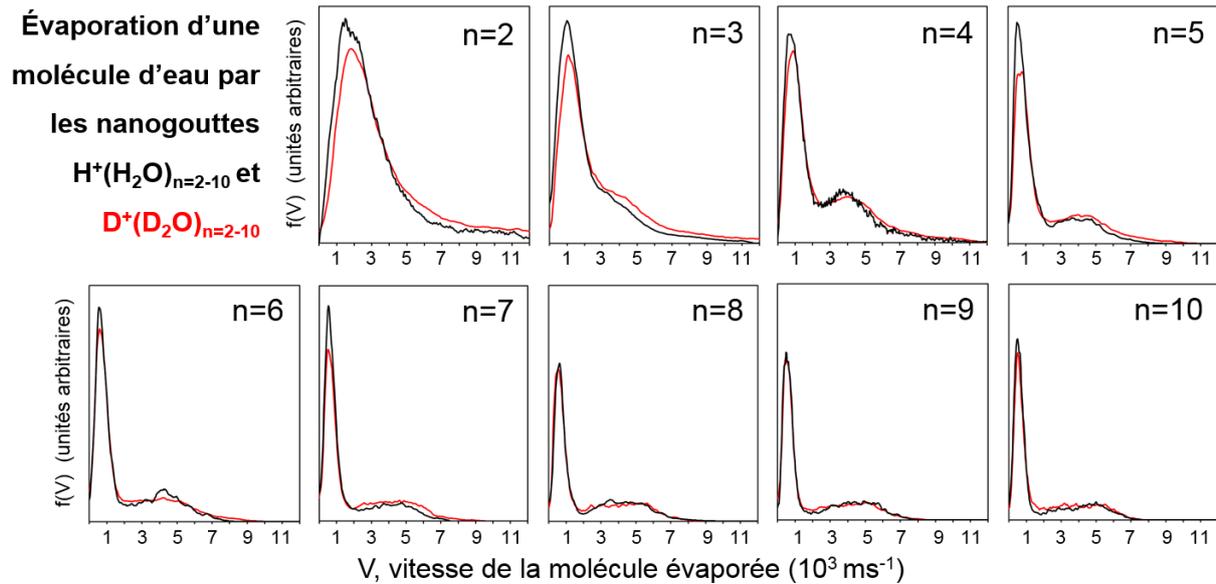


Figure 5.2 : Distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule par l'agrégat $D^+(D_2O)_n$, $n=2-10$ (courbes rouges), et par l'agrégat $H^+(H_2O)_n$, $n=2-10$ (courbes noires).

Les distributions de vitesses présentées sont toutes normalisées à un même nombre d'événements. La forme des distributions obtenues avec l'eau lourde est très semblable à celle obtenue avec l'eau normale. On observe la présence de deux contributions. Celle à basse vitesse est identifiée comme l'évaporation de la molécule après la redistribution totale de l'énergie d'excitation sur les degrés de liberté internes de la nanogoutte. Elle suit le même comportement pour les agrégats d'eau deutérés que celui observé pour les agrégats d'eau protonés. En effet, on constate un amincissement et un décalage vers les basses vitesses. La largeur à mi-hauteur passe de $2\,300\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $600\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 2$ à 10 , tandis que le maximum se déplace d'environ de $2\,000$ à $500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les événements à plus haute vitesse, identifiés précédemment comme signature d'une évaporation avant la redistribution complète de l'énergie, sont présents dans les distributions mesurées avec l'eau lourde.

Ainsi, d'un point de vue qualitatif, les distributions sont très semblables. Cependant, on observe que la proportion d'événements non-ergodiques est différente : elle est plus importante. Les expériences étant réalisées dans des conditions identiques du point de vue de la collision, les dépôts d'énergie sont les mêmes. Ce résultat semble indiquer que le transfert d'énergie de la molécule excitée lors de la collision vers l'ensemble de la nanogoutte est moins rapide.

2.2. Comparaison avec les distributions calculées par simulation de dynamique moléculaire

Les calculs de dynamique moléculaire dans le cas de l'eau lourde ont été effectués avec le modèle de l'excitation locale. La distribution calculée pour l'évaporation d'une seule molécule par le pentamère d'eau protonée (courbe noire) est comparée à celle obtenue pour le pentamère d'eau lourde deutérée (courbe rouge). La structure utilisée est la même dans les deux calculs.

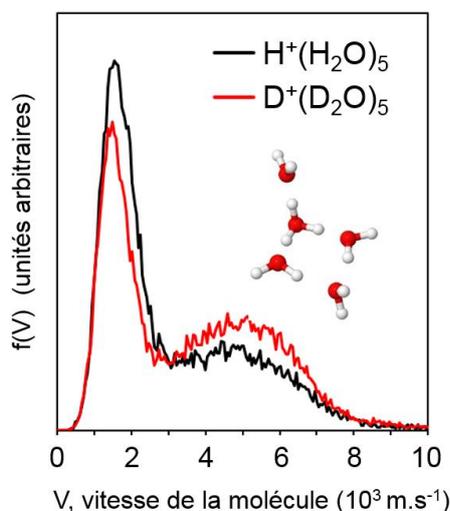


Figure 5.3 : Distribution calculée par simulation de dynamique moléculaire dans le modèle de l'excitation locale pour l'évaporation d'une seule molécule par le pentamère d'eau protoné (courbe noire) et pour le pentamère d'eau lourde deutéré (courbe rouge).

Les distributions présentées sur la figure 5.3 sont normalisées à un même nombre d'événements. On observe que la proportion d'événements non-ergodiques est plus importante dans le cas de l'eau lourde. D'un point de vue qualitatif, ces résultats sont en accord avec le comportement observé expérimentalement.

Sur la figure 5.4 sont présentées un ensemble de distributions calculées par dynamique moléculaire, avec excitation uniforme (trait pointillé) et avec excitation locale (trait continu), dans le cas du tétramère d'eau lourde et d'eau normale pour l'évaporation d'une (a), de deux (b) et de trois (c) molécules.

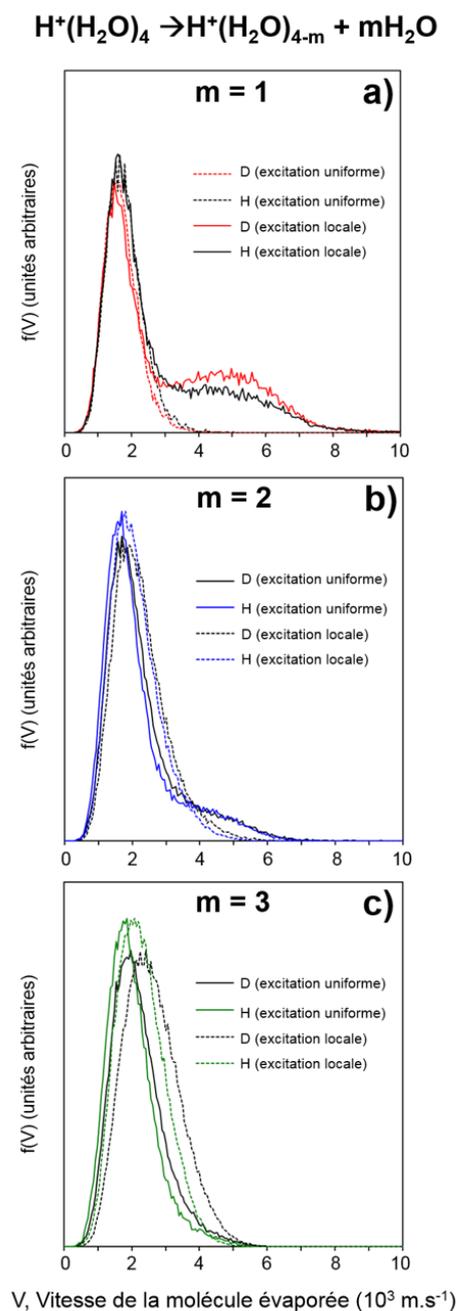


Figure 5.4: Comparaison des distributions calculées par dynamique moléculaire SMD, avec excitation uniforme (trait pointillé) et avec excitation locale (trait continu) dans le cas du tétramère d'eau lourde et d'eau normale : évaporation d'une (a), de deux (b) et de trois (c) molécules.

Comme pour le pentamère de la Figure 5.3, ces résultats sur le tétramère obtenus en utilisant le modèle avec excitation locale montre également une augmentation de la proportion d'événements non-ergodiques pour l'évaporation d'une molécule. Ceci est aussi observé pour l'évaporation de deux et de trois molécules mais dans de plus faibles proportions. Pour la contribution associée aux événements de type Maxwell-Boltzmann, un faible déplacement vers les basses vitesses est systématiquement observé.

3. Distribution de la vitesse des molécules évaporées pour l'évaporation de deux et trois molécules

Les événements correspondant aux nanogouttes ayant évaporé deux et trois molécules ont été analysés. Comme pour l'ensemble des résultats présentés sur l'évaporation de deux et de trois molécules, la distribution mesurée pour l'évaporation de deux molécules est la moyenne des distributions associée à la première et à la seconde molécule évaporée. Pour l'évaporation de trois molécules, la distribution mesurée est la moyenne des distributions associée à la première, à la seconde et à la troisième molécule évaporée. Sur la Figure 5.5 sont présentées les distributions mesurées avec l'eau lourde pour des nanogouttes contenant n molécules, n variant de 4 à 10, et évaporant deux molécules (courbes bleues).

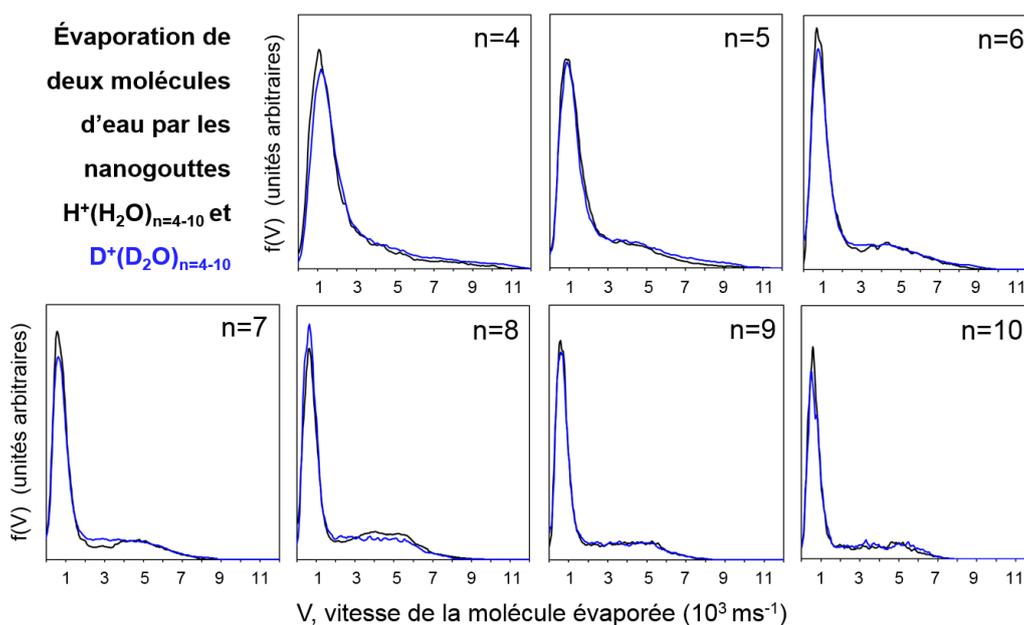


Figure 5.5: Distribution de la vitesse des molécules évaporées pour l'évaporation de deux molécules par les agrégats d'eau protonés et deutérés.

La distribution mesurée avec l'eau lourde est comparée, pour chaque valeur de n étudiée, avec la distribution mesurée avec l'eau normale (courbe noire). Comme pour l'évaporation d'une seule molécule, la principale différence est dans la proportion d'événements non-ergodiques. Cette proportion est plus grande dans le cas de l'eau lourde, mais la différence est, ici, nettement moins marquée que dans le cas de l'évaporation d'une seule molécule.

D'une manière analogue, les distributions mesurées avec l'eau lourde pour des nanogouttes contenant n molécules, n variant de 4 à 10, évaporant trois molécules sont présentées dans la Figure 5.6. La distribution mesurée avec l'eau lourde (courbe verte) est comparée, pour chaque valeur de n étudiée, avec la distribution mesurée avec l'eau normale (courbe noire). On n'observe pas de différence notable entre eau lourde et eau normale.

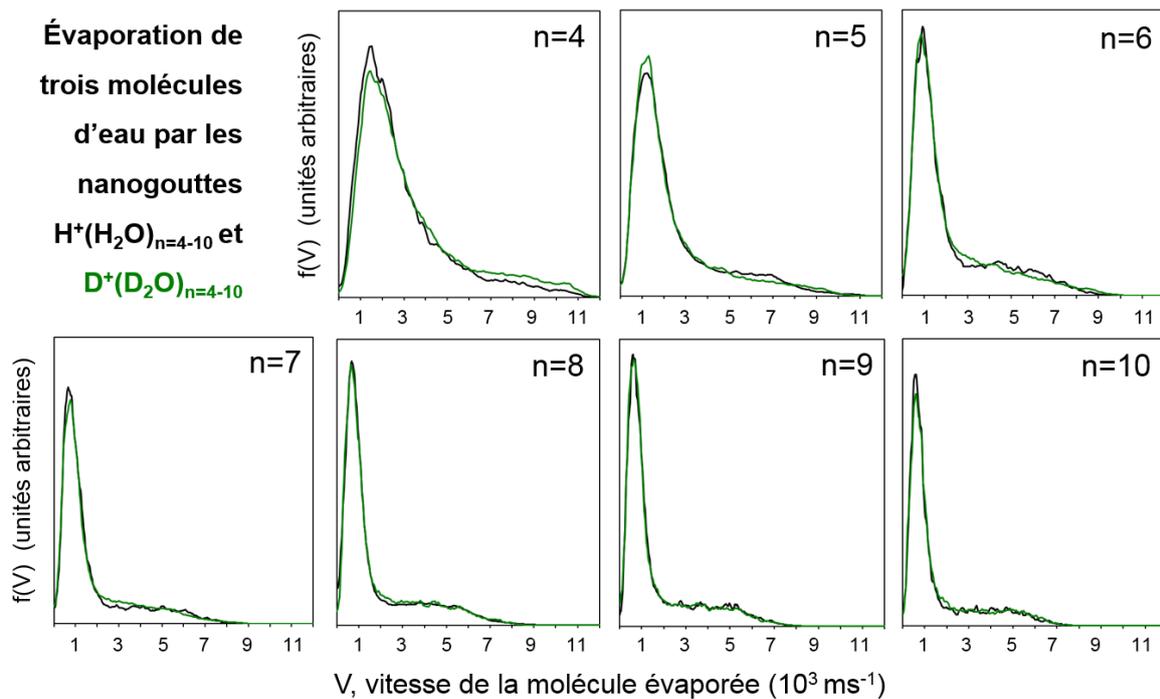


Figure 5.6: Distribution de la vitesse des molécules évaporées pour l'évaporation de trois molécules par les agrégats d'eau protonés et deutérés

4. Comparaison de la composante à basse vitesse des distributions mesurées pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules

4.1. Caractéristiques de la partie basse vitesse de la distribution

Dans les chapitres précédents, nous avons caractérisé la partie basse vitesse des distributions en utilisant un ajustement avec une fonction de Maxwell-Boltzmann, à partir duquel nous avons calculé la vitesse moyenne $\langle V \rangle$ et la largeur à mi-hauteur ΔV du pic observé à basse vitesse. La même méthode est utilisée pour les distributions obtenues avec l'eau lourde. Dans ce paragraphe, nous proposons une comparaison plus quantitative de la variation avec le nombre de molécules dans la nanogoutte des deux contributions observées dans les distributions de vitesse.

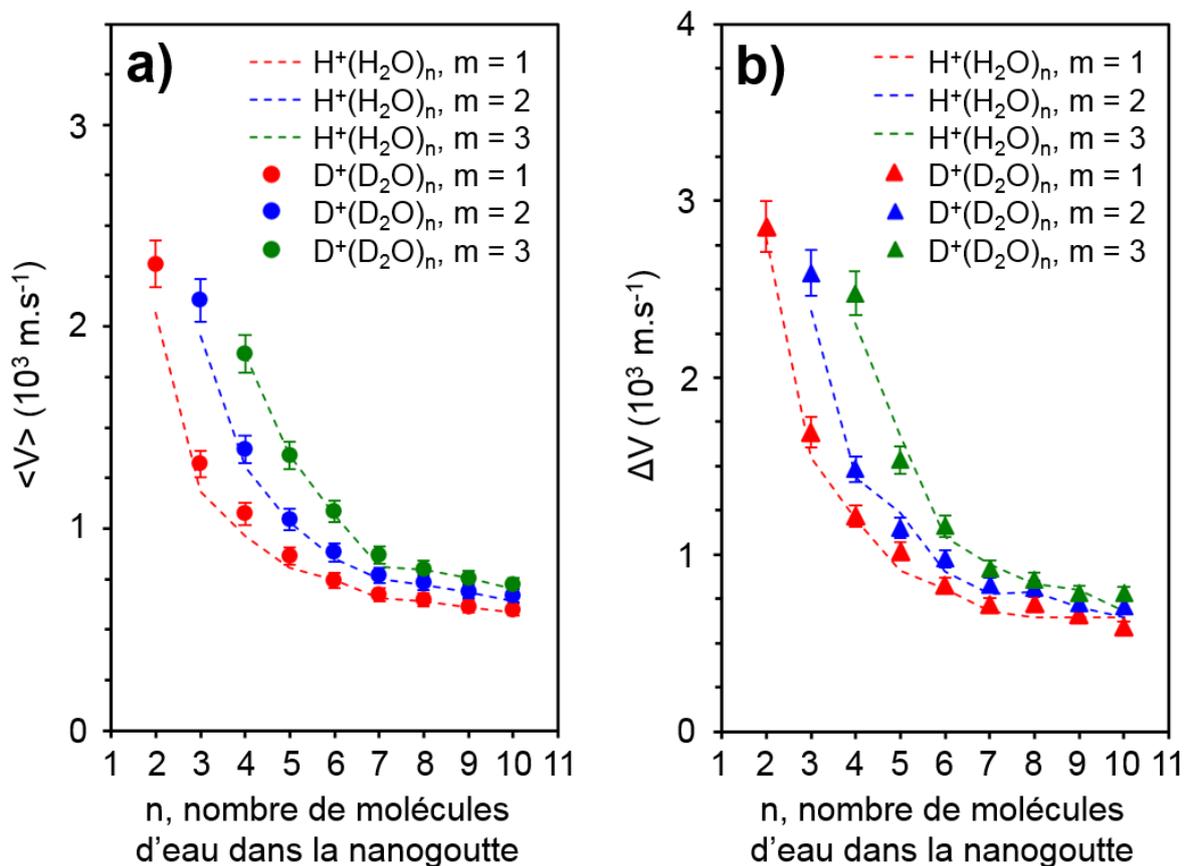


Figure 5.7 : vitesse moyenne $\langle V \rangle$ (a), et de la largeur à mi-hauteur ΔV (b) en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte ($n = 2$ à 10) pour l'évaporation d'une (en rouge), deux (en bleu) et trois (en vert) molécules. $\text{D}^+(\text{D}_2\text{O})_n$: symboles pleins, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$: traits en pointillé donnant l'allure.

L'évolution de la vitesse moyenne $\langle V \rangle$ (Figure 5.7 a)) et de la largeur à mi-hauteur ΔV (Figure 5.7 b)) en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte ($n = 2$ à 10) est présentée pour l'évaporation d'une (point rouge), deux (points bleus) et trois (points verts) molécules. Les résultats obtenus avec l'eau lourde sont représentés par des symboles pleins et sont comparés aux résultats obtenus avec l'eau normale représentés par des lignes en pointillé.

Les résultats présentés sur la Figure 5.7 montrent que la contribution des événements de type Maxwell-Boltzmann, mesurée avec l'eau lourde, présente la même variation avec le nombre de molécules dans la nanogoutte que celle précédemment observée avec l'eau normale. Cependant, on remarque une très légère différence systématiquement observée pour l'évaporation d'une seule molécule. Il apparaît que la vitesse moyenne est légèrement supérieure dans le cas de l'eau lourde contrairement à ce qui est obtenu pour les distributions calculées. Celles-ci donnent une vitesse moyenne légèrement inférieure dans le cas de l'eau lourde. Il faut noter, cependant, que ces variations sont faibles devant le décalage systématique entre distributions mesurées et distributions calculées.

4.2. Valeur moyenne de l'énergie cinétique libérée lors de l'évaporation d'une molécule

Dans le paragraphe 1.4 du chapitre 3, nous avons montré que l'on peut utiliser la partie basse vitesse de la distribution pour l'évaporation d'une molécule pour calculer l'énergie cinétique totale libérée (KER), lors de l'évaporation après la redistribution de l'énergie sur tous les degrés de liberté internes de la nanogoutte. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.8 pour les agrégats $D^+(D_2O)_n$ (points rouges) et $H^+(H_2O)_n$ (points noirs), $n = 2-10$, avec en un agrandissement pour les nanogouttes composées de 5 à 10 molécules d'eau.

Les valeurs mesurées pour les nanogouttes d'eau lourde sont proches de celles présentées dans le chapitre 3 pour les nanogouttes d'eau normale. On observe une diminution rapide du KER en fonction de n , passant de 1 060 meV, pour $n = 2$, 270 meV, pour $n = 3$ puis la décroissance se fait plus progressive, jusqu'à 44 et 41 meV pour $n = 9$ et 10 , respectivement. Ces valeurs viennent conforter l'ordre de grandeur du KER mesuré dans cette expérience, ordre de grandeur nettement supérieur à celui mesuré par Bruzzie et al. [4].

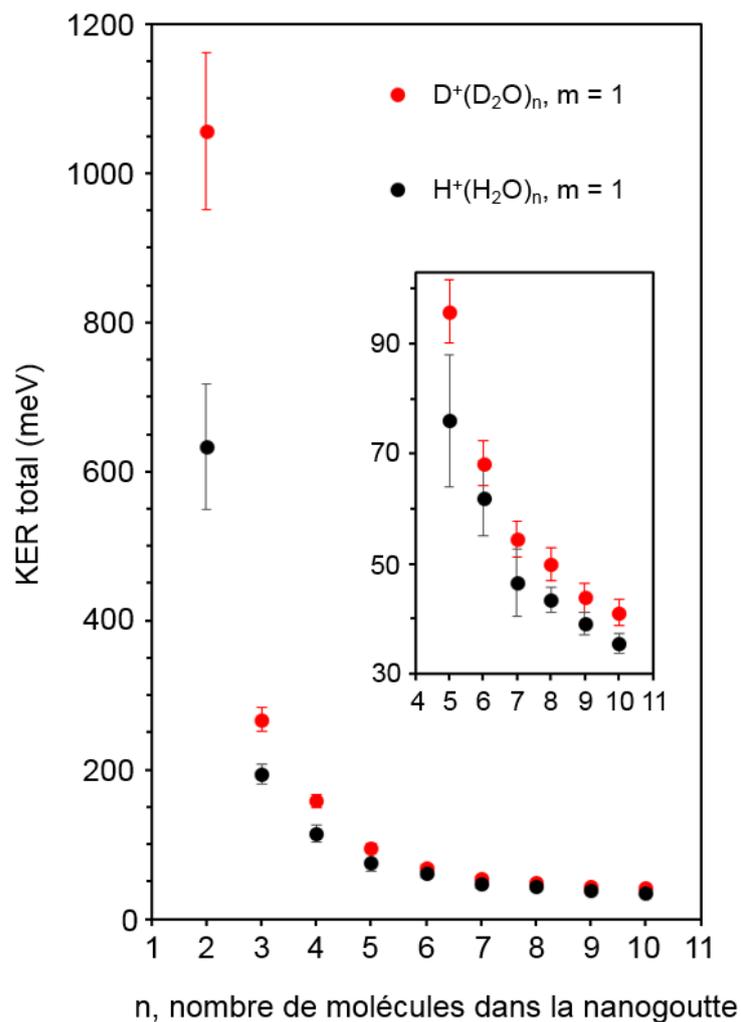


Figure 5.8 : Énergie cinétique totale libérée (KER) lors de l'évaporation d'une molécule ($m = 1$) en fonction du nombre de molécules, n , dans l'agrégat : $D^+(D_2O)_n$ (points rouges) et $H^+(H_2O)_n$ (points noirs).

Compte-tenu de la différence de masse, la petite différence systématique observée sur les distributions de vitesse de la molécule évaporée mesurées pour l'eau lourde et l'eau normale se traduit par une différence systématique observable sur l'énergie cinétique libérée. L'énergie cinétique libérée est systématiquement plus importante pour l'eau lourde. La différence diminue avec l'augmentation du nombre de molécules dans l'agrégat. Cette différence est de 420 meV pour $n=2$, 73 meV pour $n=3$, 44 meV pour $n=4$ et 20 meV pour $n=5$. Pour les nombres de molécules supérieurs à 5, elle est à peu près constante et de l'ordre de 6 meV.

5. Proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non-ergodiques

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes 2 et 3 de ce chapitre, les distributions de vitesse pour l'eau lourde présentent deux contributions, une associée à des événements de type Maxwell-Boltzmann et une autre associée à des événements non-ergodiques, tout comme les distributions de vitesse obtenues avec l'eau normale. La contribution des événements de type Maxwell-Boltzmann est calculée à l'aide d'un ajustement d'une fonction de Maxwell-Boltzmann. La proportion d'événements non-ergodiques est obtenue, soit par soustraction des événements de type Maxwell-Boltzmann, soit par un ajustement gaussien. Les proportions d'événements associés à la distribution de MB (rouge) et d'événements non-ergodiques (bleu) obtenues pour l'évaporation d'une seule molécule, sont présentées dans la figure 5.8 pour l'eau lourde (trait continu) et pour l'eau normale (trait en pointillé).

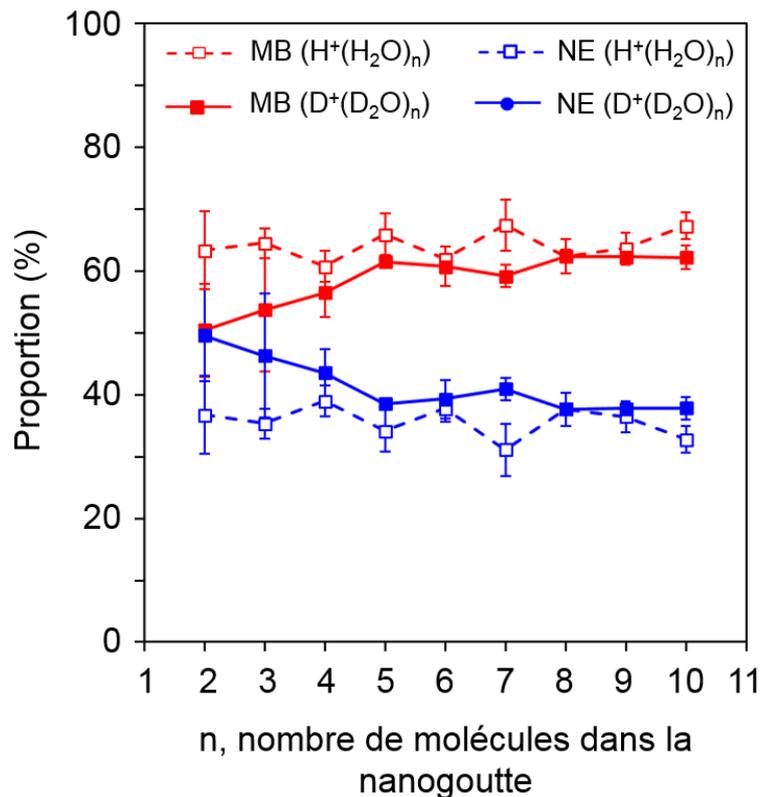


Figure 5.9 : Proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann (MB en rouge) et d'événements non-ergodiques (NE en bleu) pour l'évaporation d'une seule molécule : $D^+(D_2O)_n$ (trait continu) et $H^+(H_2O)_n$ (trait en pointillé)

On observe sur la Figure 5.9 que, pour les nombres de molécules supérieurs à 3, la production d'événements non-ergodiques, mesurée avec l'eau lourde, est supérieure de quelques pourcents à celle mesurée avec l'eau normale. Pour $n = 2$ et 3, les résultats présentent une barre d'erreur plus importante car la séparation des deux contributions dans la distribution de vitesse est plus délicate.

Conclusion

Les expériences menées avec les agrégats d'eau lourde deutérés ont permis la mesure des distributions de vitesse des molécules évaporées pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules. Ces distributions présentent les mêmes caractéristiques observées précédemment avec l'eau normale : une contribution d'événements de type Maxwell-Boltzmann à basse vitesse et à plus haute vitesse une contribution d'événements non-ergodiques.

Ces résultats viennent, en premier lieu, conforter les observations réalisées avec l'eau normale. Une comparaison plus détaillée permet de mettre en évidence une augmentation de la proportion d'événements non-ergodiques avec l'eau lourde de l'ordre de quelques pourcents. Qualitativement, cette augmentation est en accord avec ce qui est obtenu par calcul de dynamique moléculaire.

Concernant les événements de type maxwell-Boltzmann, une vitesse moyenne, faiblement mais systématiquement supérieure, est observée pour l'évaporation d'une molécule. Cette différence en vitesse entre l'eau lourde et normale correspond à un écart en énergie cinétique libérée lors de l'évaporation. Cet écart diminue avec l'augmentation du nombre de molécules dans la nanogoutte et vaut 73 meV pour $n=3$, 44 meV pour $n=4$ et 20 meV pour $n=5$. Pour les nombres de molécules supérieurs à 5, l'écart est à peu près constant et de l'ordre de 6 meV.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] Z. Zhang, L. Piatkowski, H. J. Bakker *et al.* « Ultrafast vibrational energy transfer at the water/air interface revealed by two-dimensional surface vibrational spectroscopy », *Nat. Chem.*, vol. 3, no 11, p. 888-893, nov. 2011.
- [2] M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse *et al.* « Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H₂O », *Nature*, vol. 434, no 7030, p. 199-202, mars 2005.
- [3] G. Bruny, S. Eden, S. Feil *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. Instrum.*, vol. 83, n° 1, p. 13305, 2012.
- [4] E. Bruzzi, R. Parajuli, et A. J. Stace, « Reprint of “Binding energies determined from kinetic energy release measurements following the evaporation of single molecules from the molecular clusters H⁺(H₂O)_n, H⁺(NH₃)_n and H⁺ (CH₃OH)_n” », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 345–347, p. 160-166, juill. 2013.

Chapitre 6: Influence de la quantité d'énergie déposée lors de la collision sur la distribution des vitesses des molécules évaporées

Introduction

Dans la majorité des résultats présentés concernant les agrégats d'eau protonés dans les chapitres précédents, l'évaporation est induite par une collision unique avec un atome d'argon et une énergie cinétique incidente de 8 keV. Cette énergie représente dans le référentiel du laboratoire des vitesses de l'ordre de 10^5 - 2.10^5 m.s⁻¹ pour les nanogouttes étudiées. Les collisions à ces vitesses entre un agrégat et un atome de la cible provoquent un dépôt d'énergie dans la nanogoutte par excitation électronique d'une de ses molécules [1-7]. Dans ce chapitre, nous présentons les distributions de vitesse mesurées pour des nanogouttes d'eau protonées mais en variant l'atome cible et/ou l'énergie incidente.

1. Distribution de vitesses de la molécule évaporée par le tétramère d'eau protoné après collision sur une cible d'argon ou une cible d'hélium

Le dispositif expérimental permet la mesure de la distribution de vitesse des molécules évaporées en changeant le gaz cible, sans modification des conditions expérimentales. Nous avons choisi de remplacer la cible l'argon par une d'hélium. Avec un atome d'hélium, pour une même énergie incidente, la gamme de dépôts d'énergie induits par la collision est déplacée vers les basses énergies [8].

Sur la Figure 6.1, sont présentées les distributions de vitesse d'une molécule évaporée mesurées pour le tétramère H⁺(H₂O)₄ avec deux gaz cibles différents, l'argon (rouge) et l'hélium (orange). Les mesures ont été effectuées pour deux énergies incidentes : 4 keV (Figure 6.1 (a)) et 8 keV (Figure 6.1 (b)). Les vitesses correspondant à ces deux énergies incidentes sont de 103.10^3 m.s⁻¹ et 145.10^3 m.s⁻¹, respectivement. La figure 6.1 montre les distributions de vitesses obtenues pour l'évaporation d'une molécule par les nanogouttes., normalisées au maximum.

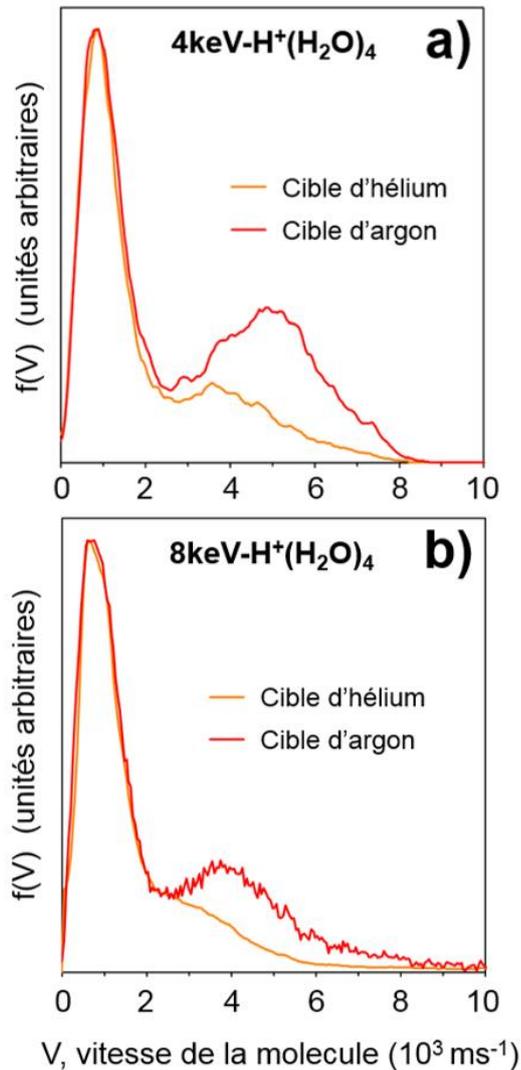


Figure 6.1 : Distribution de la vitesse d'une molécule évaporée par le tétramère d'eau protoné après collision sur une cible d'argon (courbe rouge) et une cible d'hélium (courbe orange). (a) 8 keV, (b) 4 keV

Dans chacune des distributions présentées sur la Figure 6.1, on retrouve la contribution à basse vitesse comprise entre 0 et $2\,000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, associée aux événements de type Maxwell-Boltzmann et la seconde contribution à plus haute vitesse, associée aux événements non-ergodiques. Alors que la distribution des événements de type Maxwell-Boltzmann reste inchangée, on observe un changement marqué pour la distribution des événements non-ergodiques.

Avec un atome d'hélium et pour une même énergie incidente, la gamme de dépôts d'énergie est déplacée vers les basses énergies. Ainsi, pour une même énergie, la comparaison entre les distributions de vitesses obtenues par collision avec l'hélium et celles obtenues par

collision avec l'argon montre qu'une réduction de la gamme d'énergie déposée diminue la proportion d'événements non-ergodiques et déplace leur distribution vers les basses vitesses.

Ce changement de la gamme de dépôts d'énergie n'affecte pas la partie basse vitesse. Ceci montre, en accord avec les résultats sur les rapports de branchement (figure 2.5), que même à 4 keV les dépôts d'énergie sont suffisants pour explorer toutes les vitesses accessibles pour des événements de type Maxwell-Boltzmann. La limitation haute vitesse de la distribution des événements de type Maxwell-Boltzmann pour l'évaporation d'une seule molécule est liée à la possibilité d'évaporer plusieurs molécules.

Lorsque l'on compare les distributions mesurées pour les deux énergies incidentes présentées, c'est le même type d'observation que l'on peut faire pour les deux cibles utilisées. En effet, pour l'argon comme pour l'hélium, la forme de la distribution pour les événements non-ergodiques est légèrement déplacée vers les basses vitesses tandis que la forme et la position du pic à basse vitesse, associé aux événements de type Maxwell-Boltzmann sont inchangées. Ces observations sont cohérentes avec celles faites pour le changement d'atome cible. En diminuant l'énergie incidente, la gamme d'énergie déposée est diminuée mais dans une moindre mesure si l'on compare au changement de cible. Toutefois, la proportion d'événements non-ergodiques est manifestement augmentée quand on diminue l'énergie incidente. Cela peut paraître contradictoire, cependant, à la différence du changement d'atome cible à énergie incidente fixée, le changement d'énergie incidente modifie le temps laissé à la relaxation de la nanogoutte avant analyse du résidu chargé. Cette fenêtre d'observation avant la zone d'accélération (cf. paragraphe 5 du chapitre 1) est de 243 ns pour le tétramère à une énergie de 4 keV, et de 172 ns à 8 keV. L'augmentation de la durée de la fenêtre d'observation conduit à augmenter la possibilité d'une seconde évaporation avant l'analyse et diminue ainsi la proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann.

D'une manière plus quantitative, la proportion d'événements non-ergodiques (NE) est présentée dans la figure 6.2, pour ces quatre expériences. Chacun des nombres est estimé à partir de l'ajustement de la partie basse vitesse (MB) par une distribution de type Maxwell-Boltzmann, et de l'ajustement des événements à plus haute vitesse (NE) par une distribution gaussienne (cf. paragraphe 2 du chapitre 1). Pour l'énergie incidente de 4 keV, la proportion d'événements non-ergodiques est de 49 % avec la cible d'argon, et de 34 % avec la

cible d'hélium. De même, à 8 keV, la proportion mesurée est plus importante avec une cible d'argon (39 %) qu'avec une cible d'hélium (30 %).

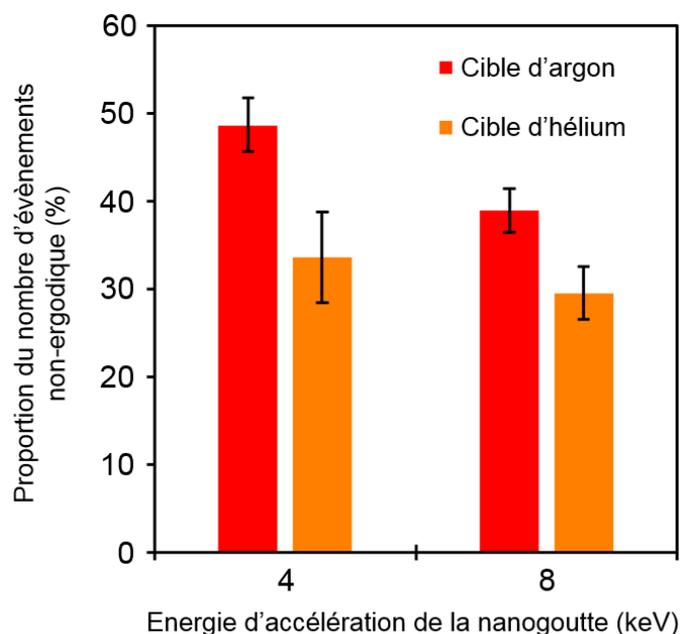


Figure 6.2 : Proportion d'événements non-ergodiques pour l'évaporation d'une molécule d'eau par $H^+(H_2O)_4$, à 4 keV et 8 keV, après collision avec une cible d'argon (rouge) et avec une cible d'hélium (orange).

La proportion d'événements non-ergodiques varie avec l'énergie de collision pour une cible donnée, mais plus faiblement qu'avec la nature de la cible. Comme expliqué précédemment, ceci a deux origines : le changement de gamme d'énergie déposée et celui de la durée de la fenêtre d'observation. Nous allons, dans le paragraphe suivant, utiliser les résultats des calculs de dynamique moléculaire afin d'explicitier l'influence de la gamme d'énergie déposée.

2. Distribution de vitesses calculées pour une excitation locale d'énergie déposée fixée

Les calculs de dynamique moléculaire, mis en œuvre par Florent Calvo et présentés précédemment, ont tous été réalisés avec une plage de dépôt d'énergie allant de 2 eV à 8 eV. Ce choix a été fait de manière à correspondre à la situation expérimentale mais ces calculs peuvent être réalisés pour une énergie déposée fixée.

2.1. Distributions calculées de l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules pour une excitation locale d'énergie déposée fixée : le cas du tétramère

C'est tout un ensemble de calculs qui a été réalisé pour une énergie déposée fixée de 3 à 8 eV, par pas de 0,5 eV. Ces calculs ont été faits dans le cas du tétramère d'eau protoné avec le modèle à excitation locale utilisant un potentiel anharmonique d'interaction, flexible et polarisable [9,10].

Les distributions obtenues sont présentées dans la Figure 6.3. Sur cette figure, chaque colonne est associée, de gauche à droite, à l'évaporation d'une molécule, de deux molécules et de trois molécules. Chaque ligne correspond à un résultat différent. La ligne supérieure correspond aux événements pour lesquels l'énergie a été déposée sur l'ion hydronium, la seconde ligne correspond aux événements pour lesquels l'énergie a été déposée sur une des molécules d'eau. La dernière ligne inférieure correspond à l'ensemble des événements. À chaque valeur d'énergie déposée est associée une distribution tracée avec une couleur spécifique, ce qui permet d'observer la répartition, dans les différentes distributions, des 10^5 événements associés à une énergie déposée donnée.

Pour la quantité d'énergie déposée la plus basse, 3 eV en bleu clair, on observe que tous les événements sont situés dans la colonne de gauche, correspondant à l'évaporation d'une seule molécule ($m = 1$). Ils forment une distribution constituée d'un seul pic identique, centré sur la vitesse de $1,5 \text{ km.s}^{-1}$, que l'énergie soit déposée dans l'ion hydronium ou dans une molécule d'eau.

Pour la quantité d'énergie 4,5 eV, en jaune sur la figure 6.3, les observations sont différentes. On observe une contribution dans les distributions associées à l'évaporation d'une molécule, mais la contribution principale est dans l'évaporation de deux. On observe un pic centré à 2 km.s^{-1} . La contribution associée à l'évaporation de trois molécules est très faible. Celle associée à l'évaporation d'une seule molécule provient principalement d'événements pour lesquels l'énergie est déposée sur une molécule d'eau. Ces événements constituent une distribution assez large, centrée sur 3 km.s^{-1} . Ce même dépôt d'énergie, placé sur l'ion hydronium, conduit presque exclusivement à l'évaporation de deux molécules.

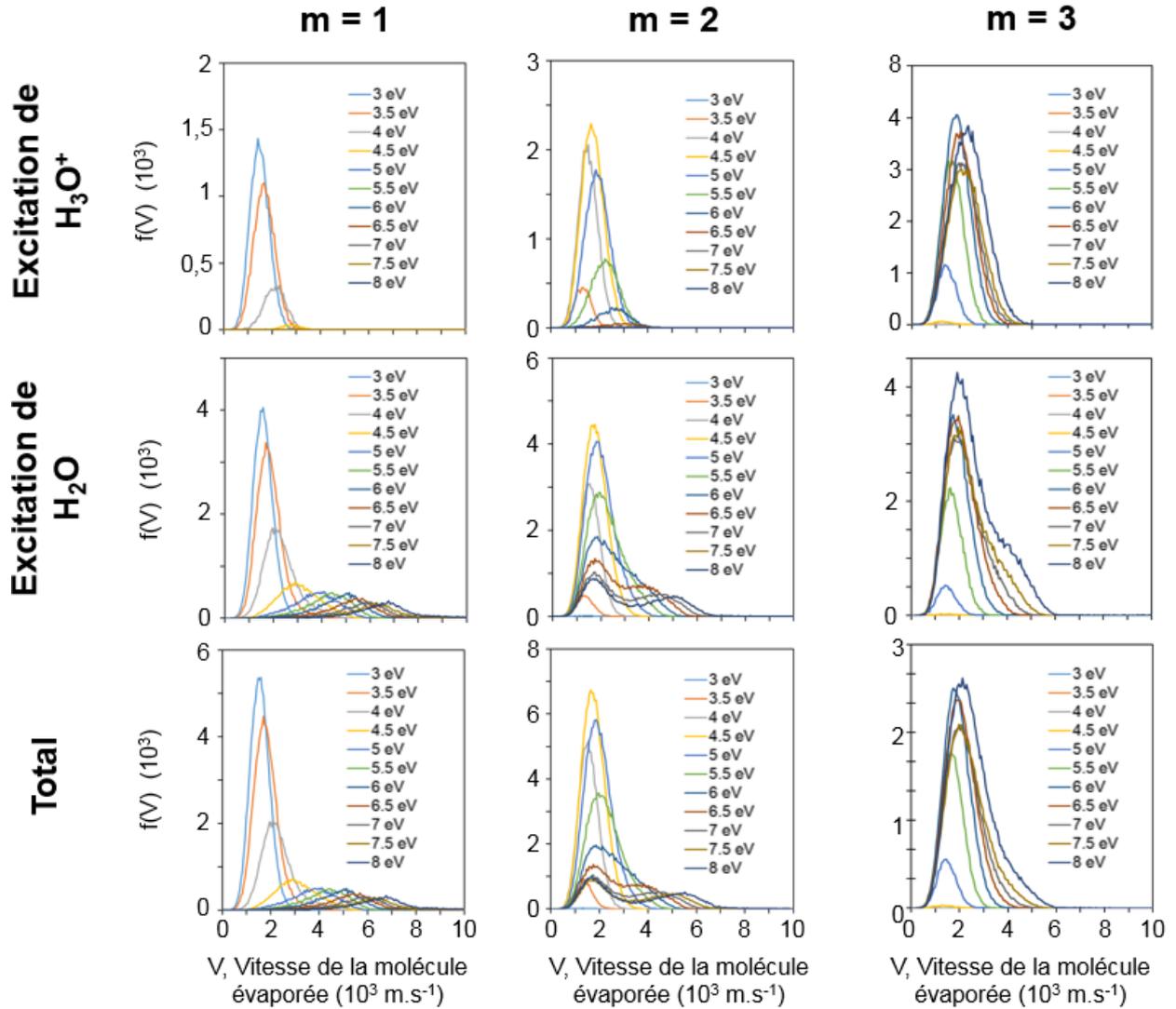


Figure 6.3 : Distributions calculées pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules par le tétramère pour une excitation locale d'énergie fixée allant de 3 à 8 eV, par pas de 0,5 eV.

Pour la quantité d'énergie 6,5 eV (en brun), une contribution associée à l'évaporation d'une seule molécule est toujours présente sous la forme d'une distribution large, centrée sur $5,5 \text{ km.s}^{-1}$. Cette contribution est uniquement produite par l'excitation des molécules autour de l'ion hydronium. Mais, pour cette quantité d'énergie, les excitations conduisent principalement à l'évaporation de trois molécules. La distribution obtenue est un pic centré sur $2,2 \text{ km.s}^{-1}$. Cependant, nous observons aussi une contribution importante pour l'évaporation de deux molécules. Cette contribution est principalement inexistante pour l'excitation de l'ion hydronium. La forme de la distribution obtenue est clairement bimodale avec un premier maximum autour de 2 km.s^{-1} et un second maximum autour de 4 km.s^{-1} .

Enfin, un dépôt d'énergie de 8 eV (en bleu foncé) conduit principalement à l'évaporation de trois molécules. On remarque que l'excitation de l'ion hydronium donne un pic dans la distribution de vitesse, tandis que l'excitation d'une molécule donne une distribution avec un épaulement marqué du côté des hautes vitesses. Hormis l'évaporation de trois molécules, majoritaire, l'évaporation de deux et celle d'une seule molécule restent présentes uniquement pour l'excitation d'une molécule H₂O périphérique. La distribution pour l'évaporation de deux molécules est bimodale, avec un maximum autour de 2 km.s⁻¹ et un second pour 5,5 km.s⁻¹. La distribution pour l'évaporation d'une seule molécule est large, et centrée sur 7 km.s⁻¹.

Les contributions des événements associés à l'évaporation d'une seule molécule (m=1), de deux molécules (m=2) et de trois molécules (m=3) sont représentées dans la Figure 6.4.

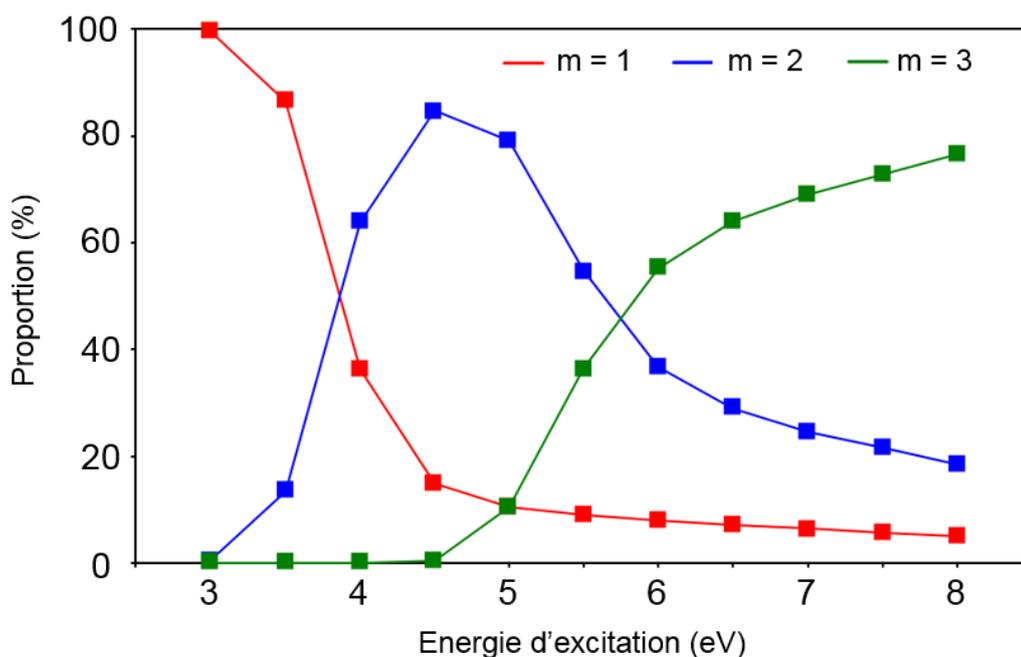


Figure 6.4 : Pour chaque quantité d'énergie déposée, contribution des événements à l'évaporation d'une (m= 1, rouge), deux (m= 2, bleu) et trois (m= 3, vert) molécules.

On observe, sur la figure 6.4, la diminution de la contribution à l'évaporation d'une molécule tandis que la contribution à l'évaporation de deux molécules augmente. Elles deviennent égales entre 3,5 et 4 eV d'énergie déposée. La contribution à l'évaporation de deux molécules passe par un maximum puis décroît avec l'apparition de la contribution à

l'évaporation de trois molécules. On note qu'une contribution à l'évaporation d'une seule molécule reste présente, même pour des dépôts d'énergie très importants.

2.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux

L'objectif ici n'est pas de réaliser une comparaison quantitative entre les distributions calculées et les distributions mesurées mais plutôt d'utiliser la correspondance entre la forme des distributions et l'énergie déposée. On cherche ainsi à expliciter les relations entre la forme des distributions mesurées et les dépôts d'énergie à l'origine de l'évaporation d'une ou plusieurs molécules.

La fonction $f_1(v)$ est une combinaison linéaire des distributions de vitesse calculées à énergie fixée :

$$f_1(v) = \sum_{j=1}^{11} k_j \times FC_j^1(v + v_0) \quad (6.1)$$

où:

- $FC_j^1(v)$ sont les fonctions obtenues par ajustement des distributions calculées pour l'évaporation d'une molécule pour une énergie fixée, E_j , avec $E_1 = 3.0$ eV, $E_2 = 3.5$ eV, $E_3 = 4.0$ eV, ..., $E_{11} = 8$ eV.
- v_0 correspond à un *shift* global des fonctions calculées ($v_0 = 740$ m.s⁻¹).
- les coefficients, k_j , sont ajustés de manière à minimiser la différence entre $f_1(v)$ et la distribution mesurée pour l'évaporation d'une seule molécule.

La même procédure est appliquée pour l'évaporation de deux et de trois molécules. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.5.

En premier lieu, on observe qu'il est possible d'obtenir la forme des distributions mesurées pour l'évaporation d'une et de deux molécules. Ce qui n'est pas le cas pour l'évaporation de trois molécules, où il n'est pas possible de reproduire les comportements à haute vitesse.

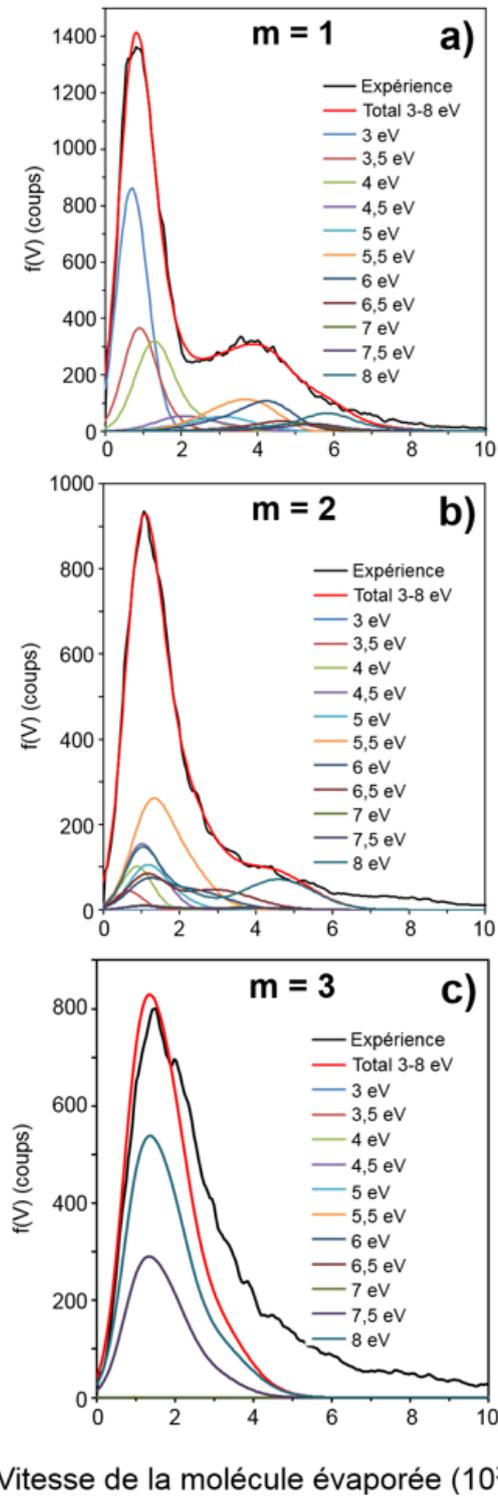


Figure 6.5 : Ajustement des distributions expérimentales à partir d'une combinaison linéaire des distributions calculées pour un dépôt d'énergie fixée.

Les ajustements des distributions calculées pour l'évaporation d'une molécule et de deux molécules reproduisent le comportement observé sur les distributions mesurées. L'ajustement de la distribution pour l'évaporation d'une molécule est composé de distributions associées à de petits dépôts d'énergies compris entre 3 et 4 eV, puis de distributions associées à des dépôts d'énergie plus élevés entre 5,5 et 7 eV. Les dépôts d'énergie entre 3 et 5 eV contribuent à la partie basse vitesse de la distribution mesurée pour l'évaporation de deux molécules. La partie basse vitesse de la distribution pour l'évaporation de trois molécules est ajustée avec deux fonctions correspondant à 6 et 7,5 eV.

Compte-tenu du décalage systématique des distributions de vitesse calculées déjà observé, cette étude n'est pas quantitative. Elle montre, néanmoins, la relation entre les distributions mesurées et le dépôt d'énergie. On observe, notamment, que la partie de la distribution mesurée de type Maxwell-Boltzmann est limitée à haute vitesse, non pas par la gamme de dépôt d'énergie utilisée, mais par la possibilité d'évaporation de deux molécules.

3. Distribution de vitesse des molécules évaporées pour le tétramère d'eau protoné après collision avec un atome d'argon à différentes énergies incidentes

Les distributions de vitesse, mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule par le tétramère à plusieurs énergies incidentes, sont présentées sur la Figure 6.6. Ces mesures ont été réalisées à 3, 4, 6 et 8 keV en utilisant une cible d'argon.

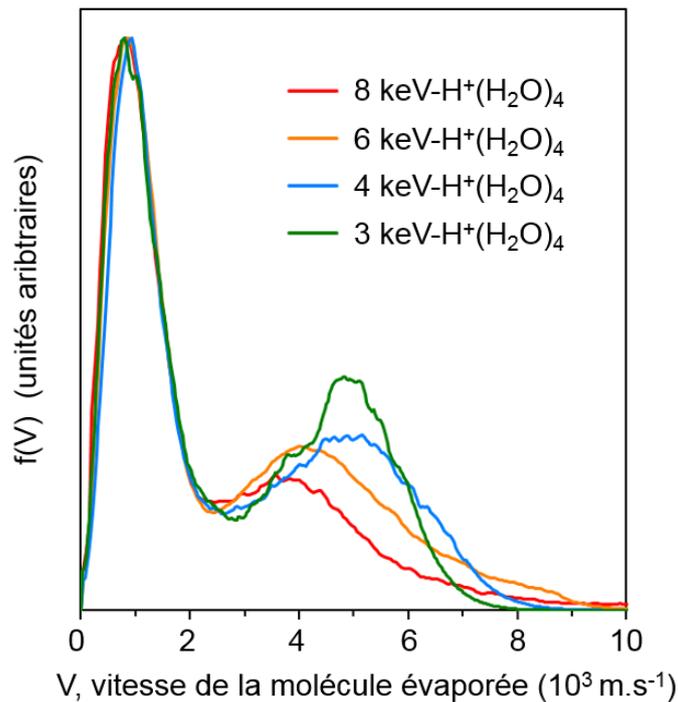
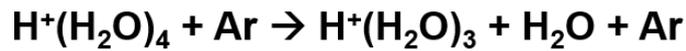


Figure 6.6 : Distributions de vitesse de la molécule évaporée par le tétramère d'eau protoné pour différentes énergies incidentes (normalisées au maximum)

Sur la figure 6.6, les distributions sont normalisées à leur maximum. On observe que le pic à basse vitesse, associé aux événements de type Maxwell-Boltzmann, est identique pour toutes les énergies incidentes. On remarque que la proportion d'événements non-ergodiques est augmentée. La forme de la distribution de ces événements non-ergodiques évolue, formant à basse énergie un pic plus marqué. On remarque également que son maximum se déplace vers les plus hautes vitesses à mesure que l'énergie incidente diminue.

Pour les très hautes vitesses, on observe une diminution du nombre d'événements pour les mesures à 3 et 4 keV. Il faut cependant prendre en compte que la diminution de la vitesse incidente entraîne l'élargissement des distributions d'impact mesurées, et celles-ci peuvent à 3 et 4 keV aller au-delà de l'acceptance du détecteur. Cet aspect instrumental est modélisé et pris en compte dans l'étape de *unfolding* mais il pourrait accentuer, pour les énergies incidentes de 3 et 4 keV, la diminution du nombre d'événements aux vitesses supérieures à 7 et 8 km.s⁻¹. Pour les énergies 6 et 8 keV l'ensemble de la distribution d'impact associée à la gamme de vitesses 0-10 kms⁻¹ est prise en compte par le détecteur.

La proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann et celle d'événements non-ergodiques sont des distributions mesurées comme décrit précédemment (cf. chapitre 3 paragraphe 2.2) et leur évolution avec l'énergie incidente est présentée dans la figure 6.7.

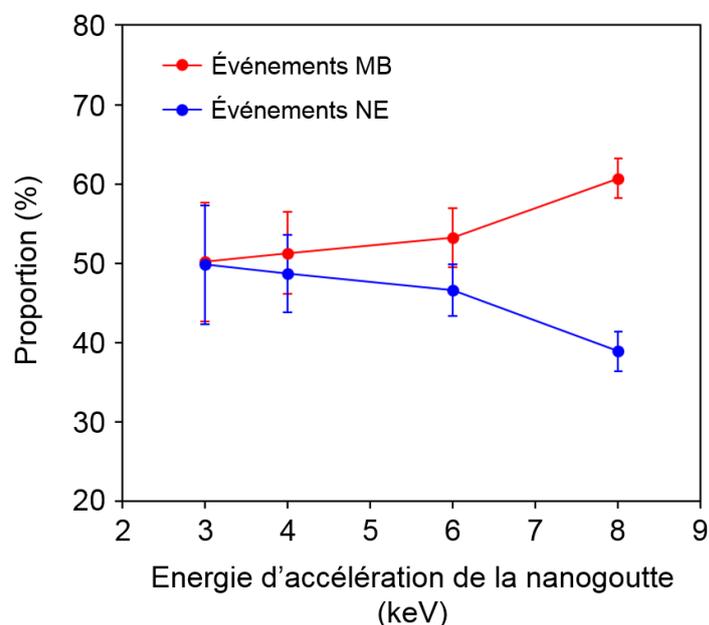


Figure 6.7 : Proportion des événements de type Maxwell-Boltzmann (MB) et non-ergodique (NE) pour l'évaporation d'une molécule par une nanogoutte composée de quatre molécules d'eau.

La proportion d'événements non-ergodiques augmente avec la diminution de l'énergie incidente. Cet effet est vraisemblablement principalement dû à la variation de la durée de la fenêtre d'observation. La diminution de l'énergie incidente, et par conséquent de la vitesse incidente, entraîne une augmentation de la durée de la fenêtre d'observation. La durée de la fenêtre d'observation est de 281 ns à 3 keV, 243 ns à 4 keV, 200 ns à 6 keV et 172 ns à 8 keV. Une fenêtre d'observation plus longue augmente la probabilité d'évaporer une seconde molécule, diminuant ainsi la proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann associés à l'évaporation d'une seule molécule. Cette interprétation est confirmée par l'observation des distributions mesurées pour l'évaporation de deux et trois molécules.

La Figure 6.8 présente les distributions pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules mesurées pour le tétramère à différentes énergies incidentes (3, 4, 6 et 8 keV) entrant en collision sur un atome cible d'argon. Chaque distribution est normalisée au rapport de branchement associé au canal de dissociation correspondant (cf. partie 2 du chapitre 2).

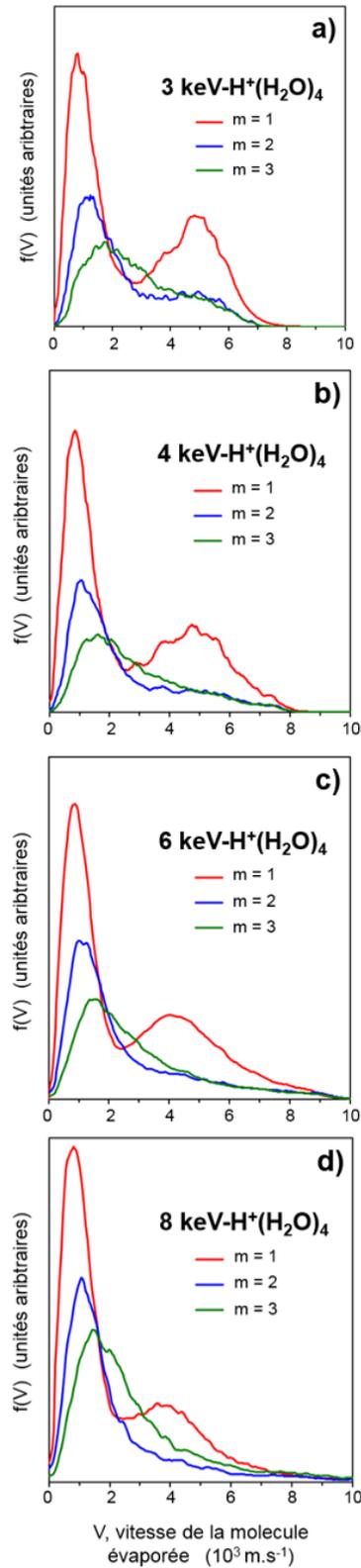
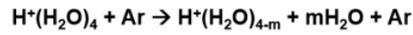


Figure 6.8 : Distributions de vitesse des molécules pour l'évaporation d'une, deux et trois molécules par le tétramère, à différentes énergies incidentes. (a) 3 keV, (b) 4 keV, (c) 6 keV et (d) 8 keV. Les distributions sont normalisées aux rapports de branchement.

Dans la figure 6.8, on observe l'augmentation de la contribution à basse vitesse avec l'augmentation de l'énergie incidente. Cela confirme l'influence de la variation de la durée de la fenêtre d'observation sur les changements observés dans les distributions de vitesse mesurées à différentes énergies incidentes.

L'ensemble des mesures présentées jusque-là dans ce chapitre ont été réalisées sur le tétramère. Dans le prochain paragraphe, nous présentons des mesures réalisées sur le dimère d'eau protoné $H^+(H_2O)_2$.

4. Distribution de vitesse de la molécule évaporée pour le dimère d'eau protoné après collision avec un atome d'argon à différentes énergies incidentes

Les distributions mesurées pour l'évaporation d'une molécule par le dimère d'eau protoné sont présentées pour les énergies incidentes 2, 3, 4, 6 et 8 keV. L'évaporation est induite par collision avec une cible d'argon. Parmi l'ensemble des résultats présentés dans le chapitre 3 (Figure 3.2), la distribution observée pour le dimère est quelque peu singulière. En effet, à la différence des distributions mesurées pour des agrégats contenant un plus grand nombre de molécules, la distribution mesurée pour le dimère ne présente qu'un seul pic.

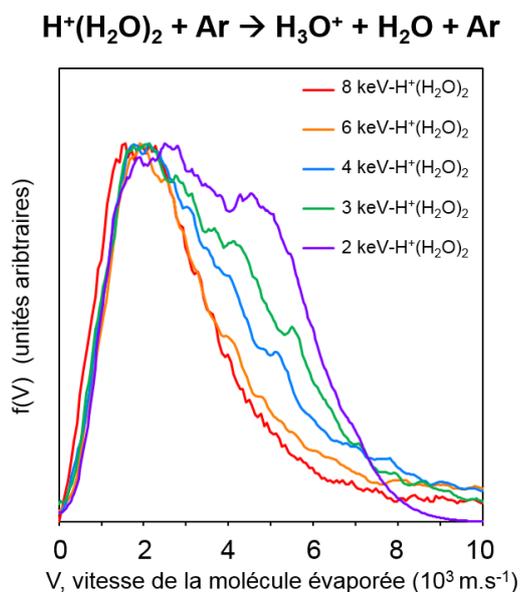


Figure 6.9 : Distributions de vitesse de la molécule évaporée par le dimère d'eau protoné pour différentes énergies incidentes (normalisées au maximum)

Sur la figure 6.9, on distingue deux contributions dans la distribution mesurée à l'énergie incidente de 2 keV. Cela montre que, dans le cas du dimère, les deux contributions, événements de type Maxwell-Boltzmann et événements non-ergodiques, se recouvrent et sont effectivement présentes comme pour les autres agrégats étudiés. La partie gauche de la distribution est en excellent accord avec la distribution de vitesse calculée par dynamique moléculaire avec une excitation uniforme.

Comme réalisés précédemment, les proportions d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non-ergodiques sont extraites des distributions. Les résultats sont présentés dans la figure 6.10. Comme pour le tétramère, la proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann associés à l'évaporation d'une seule molécule augmente quand la durée de la fenêtre d'observation diminue. Pour le dimère, la fenêtre d'observation varie de 245 ns à 2 keV à 122 ns à 8 keV induisant une variation de 37 % à 60% de la portion d'événements de type Maxwell-Boltzmann dans les distributions de vitesse mesurées.

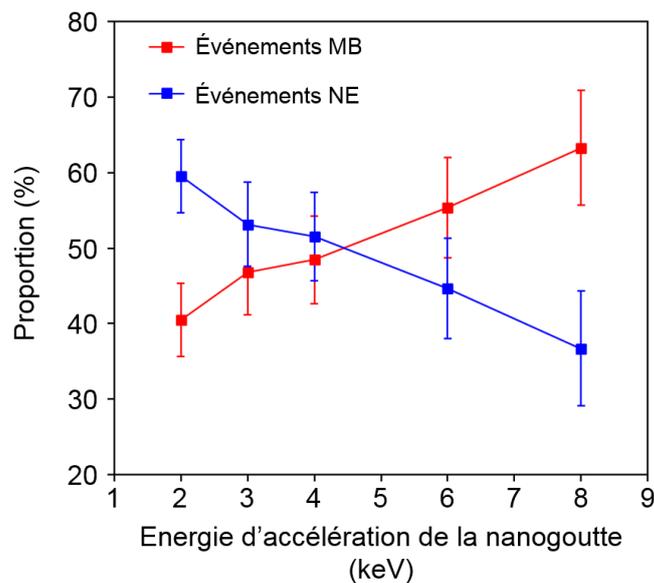


Figure 6.10 : Proportion des événements de type Maxwell-Boltzmann (MB) et non-ergodique (NE) pour l'évaporation d'une molécule par une nanogoutte composée de deux molécules d'eau.

Ces observations viennent confirmer les analyses faites à partir des mesures sur le tétramère. L'ensemble de ces résultats nous ont conduits à réaliser un ensemble de mesures à vitesse fixée.

5. Distribution de vitesse de la molécule évaporée pour les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n = 2-8$, après collision avec un atome d'argon à même vitesse incidente.

Afin d'exploiter au mieux la gamme de tension d'accélération actuellement disponible, les mesures sont réalisées à la vitesse de 103 km.s^{-1} , correspondant à 8 keV pour l'octamère et, à environ 2 keV, pour le dimère.

5.1. Comparaison avec les distributions mesurées pour des agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n = 2-10$, à la même vitesse incidente.

Les distributions mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule d'eau sont représentées dans la figure 6.11. Pour chaque nanogoutte protonée contenant un nombre fixé de molécule ($n = 2-8$), les distributions mesurées (trait continu) sont associées à celles obtenues par calcul de dynamique moléculaire avec l'hypothèse de l'excitation uniforme (trait en pointillé).

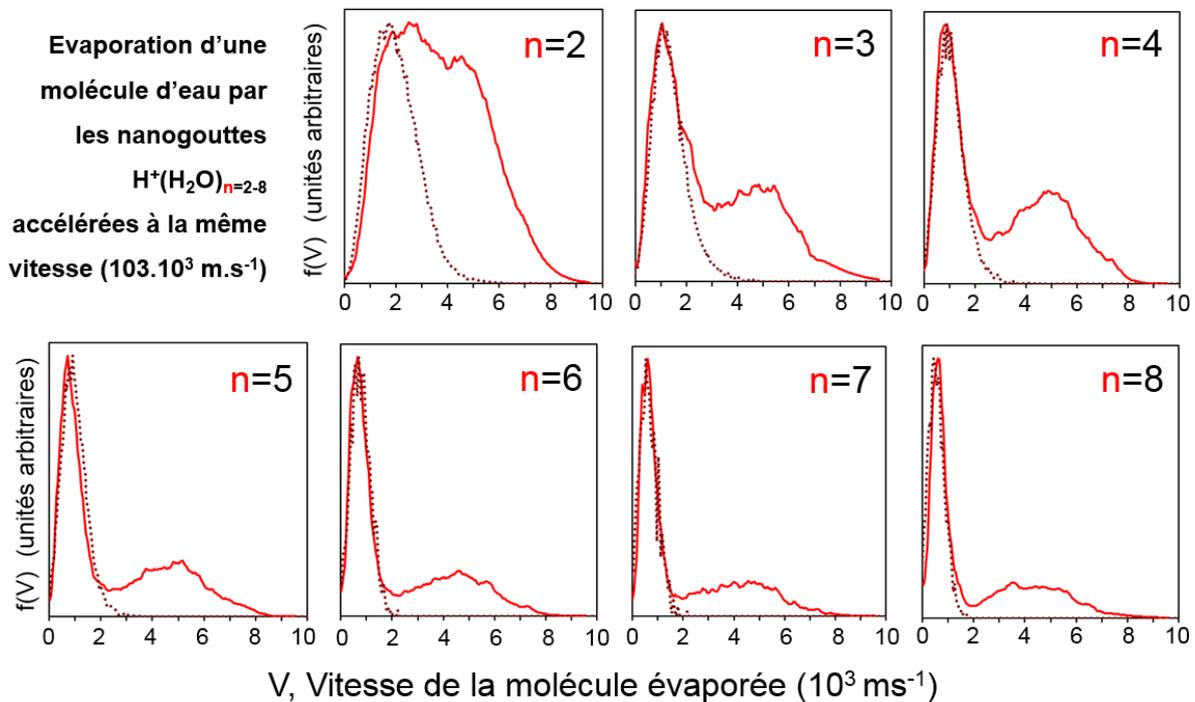


Figure 6.11 : Distributions de vitesse de la molécule évaporée par les agrégats $n=2-8$ après collision avec un atome d'argon, à même vitesse incidente

L'allure des distributions présentées dans la figure 6.11 est très semblable à celle des distributions présentées au chapitre 3 à partir des mesures effectuées à énergie incidente de 8 keV. On observe deux contributions : celle à basse vitesse associée aux événements de type Maxwell-Boltzmann et celle associée aux événements non-ergodiques. Les deux prochains paragraphes sont consacrés à une comparaison plus quantitative.

5.2. Caractéristiques de la partie basse vitesse de la distribution

Comme présenté dans le chapitre 3 paragraphe 1.3, les caractéristiques de la partie basse vitesse des distributions sont extraites à partir d'un ajustement avec une fonction de Maxwell-Boltzmann. La valeur moyenne de la vitesse et la largeur à mi-hauteur mesurées pour la partie basse vitesse des distributions associées à l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules sont présentées dans la figure 6.12.

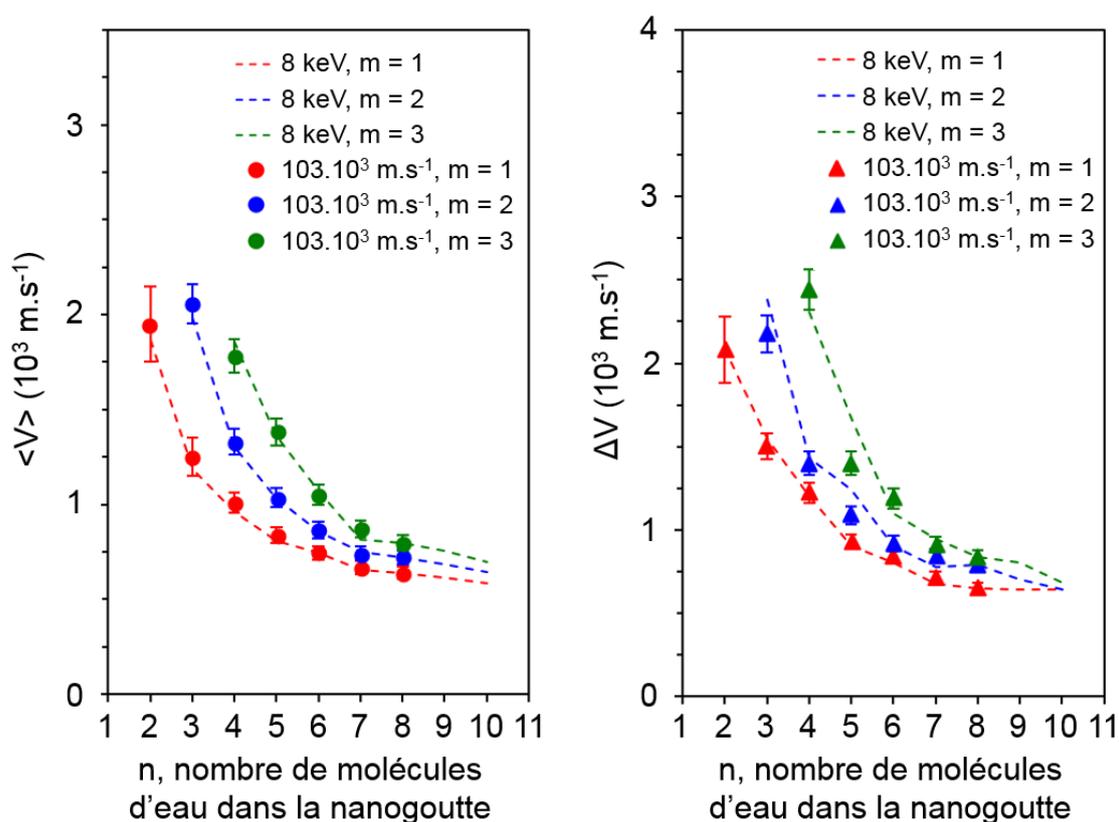


Figure 6.12 : Vitesse moyenne, $\langle V \rangle$, et largeur à mi-hauteur, ΔV , en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte pour l'évaporation d'une (en rouge), deux (en bleu) et trois (en vert) molécules. Symboles pleins: résultats à vitesse constante de $103.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ pour $n = 2$ à 8 ; traits en pointillé donnant l'allure des résultats à énergie constante de 8 keV.

Sur la figure 6.12, les résultats obtenus à partir des expériences effectuées à même vitesse, quel que soit le nombre de molécules dans la nanogoutte, sont représentés par des symboles pleins. Pour comparaison, l'allure de la variation obtenue avec les distributions mesurées à énergie constante est représentée par une ligne pointillée. Comme discuté dans le cas du tétramère, aucune différence n'est observée sur la forme de la partie basse vitesse de la distribution de vitesse des molécules évaporées.

5.3. Proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non-ergodiques en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte

Comme expliqué dans le chapitre 3 paragraphe 2.2, les proportions d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non-ergodiques sont extraites des distributions présentées dans la figure 6.11.

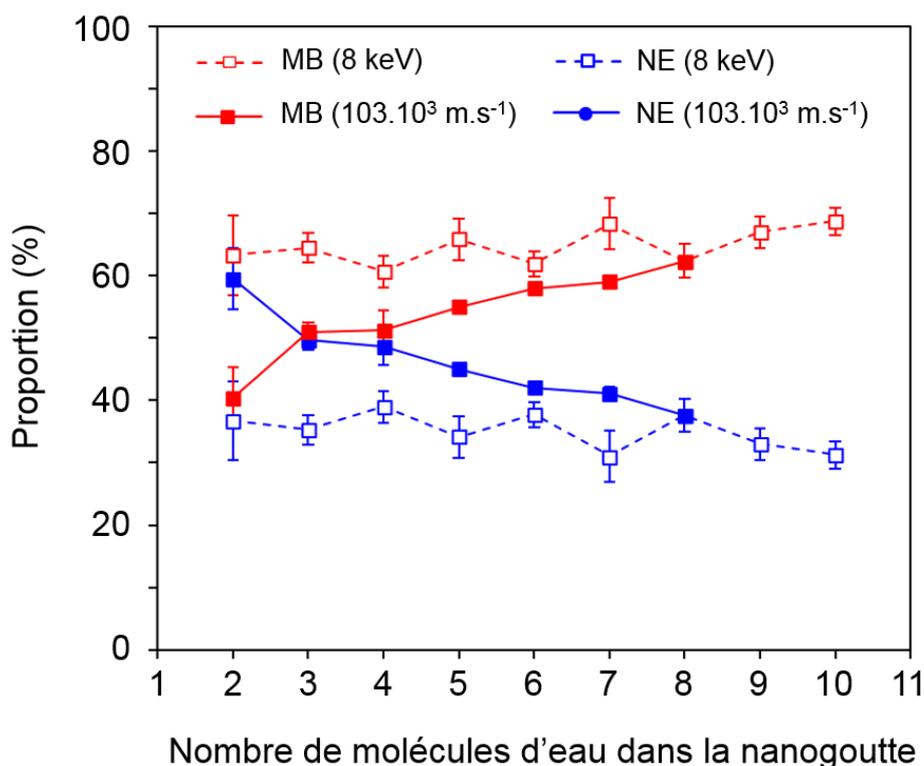


Figure 6.13 : Proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann (MB) et non-ergodiques (NE). Mesures à vitesse constante comparées aux résultats à énergie constante.

Les résultats obtenus à partir des expériences réalisées à vitesse incidente fixée sont présentés dans la figure 6.10 (symboles pleins). À vitesse incidente fixée, la gamme d'énergie déposée et la durée de la fenêtre d'observation sont fixées. Pour comparaison, les résultats obtenus à partir des distributions mesurées à énergie incidente constante sont reportés dans la figure 6.12 (symboles creux). Ils montrent une dépendance relativement constante avec le nombre de molécules dans la nanogoutte. Pour les mesures réalisées à vitesse constante, la proportion d'événements non-ergodiques diminue avec l'augmentation du nombre de molécules. Cela va dans le sens de l'intuition, le nombre de molécules augmentant, le nombre de possibilités pour redistribuer l'énergie déposée lors de la collision augmente.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de l'énergie déposée et de la durée de la fenêtre d'observation sur la mesure de la distribution des vitesses des molécules évaporées. L'évaporation est induite par une collision avec un atome et, changer d'atome cible, change la gamme de dépôt d'énergie. Avec un atome d'hélium, pour une même énergie incidente, la gamme d'énergie déposée par la collision est déplacée vers les basses énergies. Les distributions de vitesse des molécules évaporées par le tétramère d'eau protoné, mesurées avec une cible d'hélium, présentent les caractéristiques observées pour les mesures réalisées avec une cible d'argon : une contribution à basse vitesse, associée à des événements de type Maxwell-Boltzmann, et une contribution à plus haute vitesse, associée aux événements non-ergodiques. Un changement de l'énergie incidente, pour un même atome cible, conduit à changer dans une moindre mesure la gamme de dépôt d'énergie, mais aussi à changer la durée de la fenêtre d'observation. Les distributions mesurées pour le tétramère à différentes énergies incidentes présentent toujours les mêmes caractéristiques principales avec deux contributions distinctes.

Par contre, la proportion des deux contributions est modifiée par le changement de gamme d'énergie déposée et par le changement de durée de la fenêtre d'observation.

La diminution de la gamme d'énergie déposée dans les expériences avec l'hélium provoque une diminution de la proportion d'événements non-ergodiques, avec une diminution

plus marquée du côté des grandes vitesses. La forme de la distribution pour la contribution à basse vitesse reste inchangée.

Les distributions calculées par dynamique moléculaire pour une quantité d'énergie déposée fixée, et leur comparaison avec les distributions mesurées, permettent d'éclairer le rôle de l'énergie déposée dans la constitution des distributions observées pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules. On observe, notamment, que la partie de type Maxwell-Boltzmann de la distribution mesurée est limitée côté haute vitesse, non pas par la gamme de dépôt d'énergie utilisée, mais par la possibilité d'évaporer deux molécules.

Diminuer l'énergie incidente provoque également une diminution de la proportion d'événements non-ergodiques. L'analyse des distributions mesurées pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules pour le tétramère, avec une cible d'argon et à différentes énergies incidentes, montre que l'effet principal est lié au changement de la durée de la fenêtre d'observation. Diminuer l'énergie incidente augmente la durée avant analyse du résidu chargé, ce qui augmente la possibilité d'évaporer plusieurs molécules, et ainsi, diminue la proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann, dans la distribution de vitesse des molécules évaporées.

Ces résultats, analysés en détail dans le tétramère d'eau protoné, sont confirmés dans le cas du dimère d'eau protoné. Alors que la distribution mesurée pour l'évaporation d'une seule molécule, dans le cas du dimère à 8 keV, se distinguait par la présence d'un seul pic relativement large, on notera que, dans la distribution mesurée à l'énergie incidente de 2 keV, deux contributions se distinguent. Cela montre que, dans le cas du dimère, les deux contributions, événements de type Maxwell-Boltzmann et événements non-ergodiques, se recouvrent et sont effectivement présentes comme pour les autres agrégats étudiés.

Un ensemble de mesure a été réalisé à vitesse incidente identique pour les nanogouttes contenant 2 à 8 molécules. Mesurer à une vitesse donnée permet de fixer la gamme d'énergie et la durée de la fenêtre d'observation pour l'ensemble des nanogouttes étudiées. Aucune différence n'est observée sur la forme de la partie basse vitesse des distributions de vitesse des molécules évaporées pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules par rapport aux résultats obtenus à énergie incidente constante. Par contre, l'ensemble des mesures effectuées à une vitesse fixée montre que la proportion d'événements non-ergodiques diminue

avec l'augmentation du nombre de molécules. Cela va dans le sens de l'intuition, le nombre de molécules augmentant, le nombre de possibilité pour redistribuer l'énergie déposée lors de la collision se trouve augmenté.

Bibliographie du chapitre 6

- [1] H. Kenttamaa et R. Cooks, « Internal energy-distributions acquired through collisional activation at low and high-energies », *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 64, no 1, p. 79-83, 1985.
- [2] S. Zamith, P. Labastie, et J.-M. L'Hermite, « Fragmentation cross sections of protonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no 21, p. 214301, juin 2012.
- [3] S. Zamith, P. Labastie, et J.-M. L'Hermite, « Heat capacities of mass selected deprotonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no 3, p. 34304, janv. 2013.
- [4] J. Boulon, I. Braud, S. Zamith, P. Labastie, et J.-M. L'Hermite, « Experimental nanocalorimetry of protonated and deprotonated water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no 16, p. 164305, avr. 2014.
- [5] H. S. Lee et M. S. Kim, « Excitation mechanism in the collision-induced dissociation of methane molecular ion at kiloelectronvolt translational energy », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no 5, p. 1459-1465, févr. 1996.
- [6] U. Saalmann et R. Schmidt, « Excitation and Relaxation in Atom-Cluster Collisions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no 15, p. 3213-3216, avr. 1998.
- [7] R. Cooks, « Collision-Induced Dissociation - Readings and Commentary », *J. Mass Spectrom.*, vol. 30, no 9, p. 1215-1221, sept. 1995.
- [8] K. Hansen, *Statistical Physics of Nanoparticles in the Gas Phase*, vol. 73. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013.
- [9] G. Brancato et M. E. Tuckerman, « A polarizable multistate empirical valence bond model for proton transport in aqueous solution », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no 22, p. 224507, juin 2005.
- [10] M. Marciante et F. Calvo, « Modelling infrared action spectra of protonated water clusters », *Mol. Simul.*, vol. 40, no 1-3, p. 176-184, janv. 2014.

Conclusion générale

Les expériences réalisées auprès du dispositif DIAM de l'IPN de Lyon, ont permis l'étude de la relaxation de nanogouttes d'eau après excitation électronique d'une de ses molécules par collision unique avec une cible atomique gazeuse. Une première partie de ce document est consacrée au dispositif expérimental, où nous avons présenté l'ensemble des résultats permettant la validation de la méthode de mesure de la distribution de vitesse d'une molécule évaporée d'une nanogoutte d'eau protonée par une technique d'imagerie de vecteur vitesse (VMI) combinée avec la méthode de détection COINTOF. Une simulation du dispositif de détection permet, dans un premier temps, de cerner l'influence de différents paramètres (lieu de la collision, la dimension transverse du faisceau incident) sur la distribution des vitesses des molécules évaporées. Elle est ensuite utilisée pour créer la matrice d'apprentissage utilisée dans l'étape initiale d'*unfolding*. En effet, la distribution de vitesse de la molécule évaporée est la cause de la distribution d'impact mesurée, et ce problème inverse est résolu en utilisant une technique d'*unfolding*, disponible dans les bibliothèques de l'environnement ROOT. Après l'étude de l'ensemble des événements enregistrés lors d'une expérience nous avons montré que les deux sources possibles de bruit (bruit électronique et coïncidences fortuites de deux ions incidents dans la fenêtre d'acquisition) sont négligeables dans les distributions mesurées.

En utilisant la double capacité d'analyse temporelle et spatiale de la méthode COINTOF-VMI, nous avons montré la capacité de cette méthode à fournir la mesure de grandeurs propres à notre dispositif expérimental (efficacité de détection des fragments neutres, temps mort) et la mesure de grandeurs physiques liées à la fragmentation d'ions moléculaires (sections efficaces et rapports de branchement de dissociation). Une étude de la variation des rapports de branchement d' $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ en fonction de la vitesse incident n'a montré aucun changement significatif de leurs valeurs. Enfin, une nouvelle méthode permettant la mesure du nombre de fragment neutres associés à la production d'un fragment chargé après la dissociation d'un ion moléculaire a été développée et validée sur le cas de la dissociation du tétramère d'eau protoné accéléré à différentes vitesses. Ceci ouvre une

perspective pour la mesure du nombre d'espèces neutres produites lors de la fragmentation d'ions moléculaires complexes.

Ensuite, nous avons étudié les distributions de vitesse de l'évaporation d'une unique molécule par les nanogouttes d'eau protonées composées de $n = 2$ à 10 molécules après une collision unique avec un atome d'argon à 8keV. Les distributions de vitesse déterminées mettent en évidence deux contributions :

- Une première, à basse vitesse ($V \leq 3 \text{ km.s}^{-1}$), associée à des événements obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann qui est caractéristique d'une évaporation après redistribution de l'énergie déposée lors de la collision sur l'ensemble des degrés de liberté interne de la nanogoutte. La largeur et la valeur moyenne de cette distribution diminuent rapidement quand augmente le nombre de molécules, pour atteindre une valeur constante dès 9 ou 10 molécules qui est en très bon accord à celle calculée pour l'eau liquide.
- La seconde contribution, à plus haute vitesse, correspond à l'observation d'évaporation avant que la redistribution de l'énergie ne soit complète. La proportion de ces événements non-ergodiques diminue avec l'augmentation du nombre de molécules, passant de 37 à 31 % pour $n = 2$ à 10 molécules. Bien que minoritaire, cette proportion reste remarquable dans la gamme du nombre de molécules explorée dans cette étude.

Nous avons ensuite poursuivi l'étude sur les distributions de vitesses des molécules évaporées pour l'évaporation de deux et trois molécules par ces mêmes nanogouttes d'eau protonées ($n = 2$ à 10). Les distributions mettent en évidence elles aussi une contribution à basse vitesse (événements de type Maxwell-Boltzmann) présentant une évolution similaire à l'évaporation d'une molécule d'eau, et une seconde contribution à haute vitesse (événements non-ergodiques). Cependant pour toutes les nanogoutte étudiées, la largeur à mi-hauteur et la vitesse moyenne pour l'évaporation de trois molécules sont toujours plus élevées que celles de l'évaporation de deux molécules, qui sont elles aussi plus élevées que celles de l'évaporation d'une molécule. Une simulation de type Monte-Carlo, reproduisant l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules à partir des distributions mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule et tenant compte du recul de l'ion résidu à chaque évaporation, a été développée. Quand seule la partie à basse vitesse des distributions de vitesse est prise en compte, les distributions calculées reproduisent quantitativement la contribution des événements de type Maxwell-Boltzmann pour l'évaporation de deux et de trois molécules

montrant que leur forme résulte du recul cumulé de l'ion résidu à chaque évaporation et de l'élargissement de la distribution de vitesse, pour l'évaporation d'une molécule, avec la diminution du nombre de molécules dans la nanogoutte. D'autres calculs ont été réalisés en supposant que les événements non-ergodiques sont produits lors de la première évaporation. La comparaison quantitative des distributions mesurées et simulées pour l'évaporation de deux molécules montre que la proportion d'événements non-ergodiques est plus importante que celle mesurée pour les nanogouttes n'évaporant qu'une seule molécule.

Les distributions mesurées sont comparées aux distributions calculées par une méthode statistique de dynamique moléculaire basée sur deux hypothèses différentes. Les distributions calculées avec l'hypothèse d'une redistribution de l'énergie déposée par la collision sur les modes de vibration de toutes les molécules de la nanogoutte reproduisent la partie basse vitesse des distributions mesurées ainsi que son évolution avec le nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte. Un second calcul, basé sur l'hypothèse d'une excitation locale où l'énergie est déposée sur un seul constituant moléculaire de la nanogoutte, reproduit d'une manière qualitative les deux contributions observées dans les distributions expérimentales.

Les distributions de vitesses des molécules évaporées obtenues avec les agrégats d'eau lourde deutérés présentent les mêmes caractéristiques observées précédemment avec l'eau normale. Ces résultats viennent, en premier lieu, conforter les observations réalisées avec l'eau normale. Une comparaison plus détaillée a mis en évidence, une augmentation de la proportion d'événements non-ergodiques avec l'eau lourde de l'ordre de quelques pourcents. Concernant les événements de type Maxwell-Boltzmann, une vitesse moyenne, faiblement mais systématiquement supérieure, est observée pour l'évaporation d'une molécule avec l'eau normale qui a pour conséquence un écart en énergie cinétique libérée lors de l'évaporation de quelques dizaines de meV à une valeur à peu près constant de 6 meV entre $n = 2$ et 10.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la quantité d'énergie déposée et de la durée de la fenêtre d'observation sur la mesure des distributions de vitesses des molécules évaporées par changement de cible (hélium au lieu de l'argon) et par changement de vitesse incidente. Dans les deux cas, les distributions de vitesse des molécules évaporées présentent les mêmes caractéristiques avec deux contributions distinctes. Avec un atome d'hélium, pour une même énergie incidente, la gamme de dépôts d'énergie induits par la collision est déplacée vers les basses énergies et provoque une diminution de la proportion d'événements non-ergodiques,

avec une diminution plus marquée du côté des grandes vitesses. Un changement de l'énergie incidente, pour un même atome cible, conduit à changer dans une moindre mesure la gamme de dépôt d'énergie, mais aussi à changer la durée de la fenêtre d'observation, provoquant une diminution de la proportion d'événements non-ergodiques. L'analyse des distributions mesurées pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules pour le tétramère, avec une cible d'argon et à différentes énergies incidentes, montre que l'effet principal est lié au changement de la durée de la fenêtre d'observation. Diminuer l'énergie incidente augmente la durée avant analyse du résidu chargé, ce qui augmente la possibilité d'évaporer plusieurs molécules, et ainsi, diminue la proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann, dans la distribution de vitesse des molécules évaporées.

Que ce soit par changement de cible ou d'énergie incidente, la forme de la distribution pour la contribution à basse vitesse reste inchangée par rapport aux résultats obtenus à énergie incidente constante. Les distributions calculées par dynamique moléculaire pour une quantité d'énergie déposée fixée, et leurs comparaisons avec les distributions mesurées, permettent d'éclairer le rôle du dépôt d'énergie déposée dans la constitution des distributions observées. On observe, notamment, que la partie de type Maxwell-Boltzmann de la distribution mesurée est limitée côté haute vitesse, non pas par la gamme de dépôt d'énergie utilisée, mais par la possibilité d'évaporer deux molécules. Enfin, un ensemble de mesure réalisé à vitesse incidente identique (même gamme de dépôt d'énergie et à même durée de la fenêtre d'observation pour toutes les nanogouttes) montre que la proportion d'événements non-ergodiques diminue avec l'augmentation du nombre de molécules. Cela va dans le sens de l'intuition, le nombre de molécule augmentant, le nombre de possibilité pour redistribuer l'énergie déposée lors de la collision se trouve augmenté. Cette proportion d'événements non-ergodiques est liée à la dynamique hors équilibre de l'eau dont la description détaillée et quantitative reste un challenge.

Table des figures

Figure 1.1 : Vue schématique de la technique COINTOF-VMI.....	19
Figure 1.2 : Exemple d'un spectre de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation du tétramère d'eau protoné d'énergie incidente, 8 keV, induite par collision avec un atome d'argon.....	22
Figure 1.3: Mesure des impacts sur le détecteur à partir des signaux produits en sortie du détecteur MCP-DLA.	24
Figure 1.4: Validation de la reconstruction des impacts sur le détecteur.....	27
Figure 1.5: a) et b), Distributions d'impact à deux dimensions du faisceau d'agrégats incidents et des molécules d'eau évaporées (tous canaux de dissociation confondus) pour l'agrégat $H^+(H_2O)_4$ accéléré à 8 keV. c), Distributions d'impact à une dimension, R, des molécules d'eau évaporées (courbe violette) et du faisceau d'agrégats incidents (courbe noire, normalisée au maximum de la courbe violette).	28
Figure 1.6: Mise en évidence de la symétrie des distributions des fragments neutres.....	30
Figure 1.7 : Distributions des impacts des molécules d'eau évaporées pour un canal de dissociation spécifique. m=1 (rouge), évaporation d'une molécule d'eau, m=2 (bleu) évaporation de deux molécules d'eau, m= 3 (vert), évaporation de trois molécules d'eau.	32
Figure 1.8: D'une distribution de vitesse des molécules évaporées dans le référentiel du centre de masse de chaque nanogoutte à la distribution mesurée des impacts des molécules évaporée.....	34
Figure 1.9: Simulation de distributions d'impact pour une valeur de vitesse donnée ($V = 3538 \text{ m.s}^{-1}$). a) dans le cas d'un faisceau infiniment fin, b) influence de la taille du faisceau, c) influence du lieu de l'évaporation après la collision.....	36
Figure 1.10 : Organigramme du programme permettant la reconstruction des distributions de vitesse à partir des distributions d'impact des molécules d'eau ; $f(R)$ correspond à la distribution d'impact à une dimension mesurée ; $f_i(R_{sim})$ correspond à la distribution d'impact simulée à partir de la distribution de vitesse de l'itération n°i ; $f_i(V)$ correspond à la distribution de vitesse de l'itération n°i ; M_i correspond à la Matrice d'unfolding obtenue à l'itération n°i.	42
Figure 1.11: Validation par simulation Monte-Carlo des distributions de vitesse obtenues....	44

Figure 1.12: Distribution de la position de l'impact pour le premier hit détecté (a) et pour le deuxième hit détecté (b).	46
Figure 1.13: Corrélacion pour le premier hit (a) et le second hit (b) entre la position de l'impact selon l'axe y et la différence de temps d'arrivée, Δt , entre les deux hits.....	47
Figure 1.14: Corrélacion entre la distribution d'impact selon l'axe y du premier hit et celle du deuxième hit (a). Corrélacion entre la distribution d'impact selon l'axe x du premier hit et celle du deuxième hit (b).	48
Figure 1.15: Distributions d'impact à deux dimensions (a) et à une dimension (b) des événements du bruit électronique du détecteur (durée d'enregistrement : environ 24 heures)	51
Figure 1.16: Contribution des coïncidences fortuites impliquant deux agrégats non dissociés (courbe rouge) dans l'histogramme des différences de temps d'arrivée Δt (courbe noire). En encart, l'histogramme des différences de temps d'arrivée de ces coïncidences fortuites, sur toute la fenêtre d'enregistrement.	52
Figure 1.17: Simulation de la corrélacion entre la position de la première évaporation dans le système de détection et la différence de temps d'arrivée, Δt , entre le résidu chargé $H^+(H_2O)_6$ et la molécule d'eau évaporée.....	56
Figure 1.18: Influence du lieu de l'évaporation sur la forme du pic en Δt obtenu avec la simulation.	57
Figure 1.19: Corrélacion entre la distribution d'impact selon l'axe y du premier hit et celle du deuxième hit avant (a) et après (b) soustraction des évaporations ayant eu lieu dans la fenêtre d'observation de 230 ns.....	58
Figure 2.1 : Corrélacion entre la position verticale de l'impact et la différence de temps d'arrivée, Δt . a) premier fragment détecté et b) deuxième fragment détecté avec une multiplicité égale à 2.	65
Figure 2.2: Distribution d'impact du premier fragment détecté : projection sur l'axe vertical pour les événements de multiplicité au moins égale à 1 (courbe noire) et pour les événements de multiplicité égale à 2 pour le premier canal de dissociation de $H^+(H_2O)_4$ accéléré à 8 keV (courbes rouge).....	68
Figure 2.3: Efficacités de détection d'une molécule d'eau (ronds rouge pleins) en fonction de sa vitesse, comparées à celles mesurées par Peko et Stephen [2] pour des atomes H	

	(ronds jaune creux), D (triangles orange creux), et des ions O ⁺ (carrés bleu creux) et Ar ⁺ (losanges violet creux).	70
Figure 2.4:	Rapports de branchement pour tous les canaux de dissociation des agrégats H ⁺ (H ₂ O) _n , n=2-8, accélérés à 8 keV par CID avec une cible d'argon.....	74
Figure 2.5:	Rapports de branchement dans le cas de l'évaporation d'une, deux, trois et quatre molécules par l'agrégat H ⁺ (H ₂ O) ₄ pour différentes énergies incidentes (3, 4, 6 et 8 keV).	77
Figure 2.6:	Histogrammes des différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et les fragments neutres pour une expérience avec le tétramère d'eau protoné H ⁺ (H ₂ O) ₄ de 8 keV d'énergie et une cible d'argon. (a) histogramme de la différence de temps d'arrivée entre le premier et le second hit pour les événements de multiplicité égale à 2 (courbe noire) ; (b) histogramme de la différence de temps d'arrivée entre le premier et le second hit (courbes violette), entre le premier et le troisième hit (courbe rose) et entre le premier et la moyenne du deuxième et du troisième hit (courbe verte) pour les événements de multiplicité égale à 3. (c) à la fois pour les événements de multiplicité égale à 3 (courbe verte), et pour les événements de multiplicité égale à 2 multiplié par un facteur lié à la probabilité de détection des molécules d'eau et à la durée du temps mort (courbe noire en pointillé).....	84
Figure 2.7:	Histogramme des différences de temps d'arrivée, obtenues par simulation, entre deux molécules d'eau évaporées par l'agrégat H ⁺ (H ₂ O) ₄ à différentes vitesses.	86
Figure 2.8:	Histogrammes des différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et les fragments neutres pour la dissociation d'agrégats H ⁺ (H ₂ O) ₄ à différentes vitesses (3, 4, 6, 8 keV). Les histogrammes sont tracés pour les événements de multiplicité égale à 3 (courbes vertes) et égale à 2 (courbes noires) multiplié par un facteur lié à la probabilité de détection des molécules d'eau et à la durée du temps mort pour l'évaporation de deux molécules (encadré).....	88
Figure 3.1:	Distributions des impact de la molécule d'eau évaporée par les nanogouttes H ⁺ (H ₂ O) ₃ , H ⁺ (H ₂ O) ₅ , H ⁺ (H ₂ O) ₇ à 8 keV d'énergie cinétique après une collision unique sur un atome d'argon.	96
Figure 3.2:	Distribution de vitesse de la molécule d'eau après évaporation d'une seule molécule par l'agrégat H ⁺ (H ₂ O) _n , n=2-10. Ligne continue : résultats expérimentaux, Ligne pointillée : distributions calculées par simulation de dynamique moléculaire. .	97

Figure 3.3 : Distributions de vitesse et d'impact simulées de la dissociation de l'eau comparées aux distributions expérimentales. a) distributions de vitesses des fragments H et OH simulées avec une KER de 0,35 eV (courbe grise), pour un KER de 1,24 eV (courbe noire) comparées aux distributions expérimentales de vitesses de l'évaporation d'une molécule par les agrégats $H^+(H_2O)_2$ (courbe bleue) et $H^+(H_2O)_4$ (courbe rouge). b) agrandissement de la partie des basses vitesses de a). c) Simulation de la distribution d'impact à partir de la distribution expérimentale de vitesse du dimère (courbe grise) à laquelle est ajoutée d'une proportion de 0 % (courbe noire), 5 % (courbe bleue) et 10 % (courbe rouge) d'événements issus de la dissociation de l'eau. Ces distributions sont comparées à la distribution expérimentale (courbe grise). d) et e) sont des agrandissements de c)..... 102

Figure 3.4: Comparaison des distributions de vitesse calculées par calculs statistiques de dynamique moléculaire utilisant différents potentiels pour l'agrégat $H^+(H_2O)_4$, évaporant une molécule d'eau, dans le cas d'une excitation uniforme..... 106

Figure 3.5: Valeur moyenne et largeur à mi-hauteur de la partie basse vitesse des distributions de vitesse, dans le cas de l'évaporation d'une molécule par les agrégats $H^+(H_2O)_n$, $n = 2$ à 10. Les symboles rouges pleins correspondent aux données expérimentales, les symboles rouges creux correspondent aux calculs de SMD, le symbole noir creux correspond à un résultat théorique basé sur des calculs ab initio de dynamique moléculaire obtenu par Rybkin et al. [23], le symbole noir plein correspond à un autre résultat théorique basé sur du transition path sampling (TPS) obtenu par Varilly et Chandler [24] pour un échantillon de 900 molécules d'eau assimilable à la matière condensée. 107

Figure 3.6: KER (Kinetic Energy Release) mesuré expérimentalement (carré rouge) pour l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats 8 keV- $H^+(H_2O)_{n=2-10}$, induite par collision avec une cible d'argon, comparé au KER mesuré expérimentalement par Bruzzi et al. [26] dans le cas de l'évaporation d'une molécule par les agrégats $H^+(H_2O)_{n=3-10}$ dans des états métastables..... 110

Figure 3.7: Distributions des vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule par les agrégats $H^+(H_2O)_{n=2-10}$ avec l'hypothèse d'une distribution uniforme de l'énergie d'excitation sur tous les modes de vibration (courbes noires), avec l'hypothèse d'une excitation localisée sur une molécule de l'agrégat (courbes rouges).

Les distributions sont normalisées au maximum de la partie correspondant aux événements de type Maxwell-Boltzmann.	112
Figure 3.8: Distribution des événements de type Maxwell-Boltzmann et distribution des événements non-ergodiques dans le cas du tétramère d'eau protoné (8keV, cible d'argon) : (a) pour la distribution calculée (modèle avec excitation locale) (b) pour la distribution mesurée.	115
Figure 3.9: Proportions simulées par modèle SMD (a) et proportions mesurées expérimentalement (b) des événements suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann (MB, courbes rouges) et des événements non-ergodiques (NE, courbes bleues) dans les distributions de vitesses pour l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $H+(H_2O)_{n=2-10}$	117
Figure 4.1: Distribution des impacts des molécules pour l'évaporation d'une, de deux, et de trois molécules pour l'hexamère.	124
Figure 4.2 : Distributions des vitesses des molécules évaporées dans le cas de l'évaporation de deux molécules par les agrégats $H^+(H_2O)_n$, ($n=6, 8$ et 10). Sur la colonne de gauche : les distributions mesurées; sur la colonne de droite : les distributions calculées avec le modèle d'excitation uniforme et avec le modèle d'excitation locale.	125
Figure 4.3: Distributions des vitesses des molécules évaporées dans le cas de l'évaporation de trois molécules par les agrégats $H^+(H_2O)_n$, ($n=6, 8$ et 10). Sur la colonne de gauche : les distributions mesurées ; sur la colonne de droite : les distributions calculées avec le modèle d'excitation uniforme et avec le modèle d'excitation locale.	127
Figure 4.4: Vitesse moyenne, $\langle V \rangle$, et largeur à mi-hauteur, ΔV , mesurées et calculées, pour la partie basse vitesse des distributions de vitesse des molécules évaporées. m représente le nombre de molécules évaporées.	129
Figure 4.5: Distribution de vitesse calculée par simulation Monte-Carlo à partir des distributions mesurées expérimentalement pour l'évaporation d'une seule molécule : Évaporation de deux molécules (bleu), évaporation de trois molécules (vert) Pour $n=6, 8$ et 10	132
Figure 4.6: Contribution des événements non-ergodiques dans les distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation de deux molécules : En rouge pointillé, distribution de vitesse mesurée utilisée pour la simulation. En trait continu rouge, distribution estimée à partir de la distribution mesurée en ajustant la proportion d'événements non-	

ergodiques pour obtenir la courbe noire correspondant à la distribution de vitesse mesurée pour l'évaporation de deux molécules. En bleu pointillé, distribution de vitesse calculée par simulation de Monte-Carlo à partir des distributions mesurées expérimentalement pour l'évaporation d'une seule molécule : En trait continu bleu, distribution de vitesse calculée par simulation de Monte-Carlo à partir des distributions en trait continu rouge où la proportion d'événements non-ergodiques est modifiée.....	134
Figure 4.7: Évaporation de plus de trois molécules, l'exemple de l'hexamère. Les distributions sont normalisées à partir des rapports de branchement.	136
Figure 5.1 : (a) Abondances mesurées pour les nanogouttes formées de n molécules d'eau, n=3-10. (b) Abondances isotopiques calculées pour une proportion H/D de 8%, chaque distribution associée à une masse d'agrégat étant normalisée à la production totale d'agrégats de la masse considérée. c) Histogrammes des abondances relatives calculées pour le tétramère $D^+(D_2O)_4$ pour des proportions H/D dans la source variant de 2% à 20%.....	140
Figure 5.2 : Les distributions de vitesse mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule par l'agrégat $D^+(D_2O)_n$, n=2-10 (courbes rouges) et par l'agrégat $H^+(H_2O)_n$, n=2-10 (courbes noires).	141
Figure 5.3 : La distribution calculée par simulation de dynamique moléculaire dans le modèle de l'excitation locale pour l'évaporation d'une seule molécule par le pentamère d'eau protonée (courbe noire) et pour le pentamère d'eau lourde deutérée (courbe rouge).	142
Figure 5.4: Comparaison des distributions calculées par dynamique moléculaire SMD, avec excitation uniforme (trait pointillé) et avec excitation locale (trait continu) dans le cas du tétramère d'eau lourde et d'eau normale : évaporation d'une (a), de deux (b) et de trois (c) molécules.	143
Figure 5.5: Distribution de la vitesse des molécules évaporées pour l'évaporation de deux molécules par les agrégats d'eau protonés et deutérés.	144
Figure 5.6: Distribution de la vitesse des molécules évaporées pour l'évaporation de trois molécules par les agrégats d'eau protonés et deutérés	145
Figure 5.7 : vitesse moyenne $\langle V \rangle$ (figure a)), et de la largeur à mi-hauteur ΔV (figure b)) en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte (n = 2 à 10) pour l'évaporation	

	d'une (en rouge), deux (en bleu) et trois (en vert) molécules. $D^+(D_2O)_n$: symboles pleins, $H^+(H_2O)_n$: traits en pointillé donnant l'allure.	146
Figure 5.8 :	Énergie cinétique totale libérée (KER) lors de l'évaporation d'une molécule ($m = 1$) en fonction du nombre de molécules, n , dans l'agrégat : $D^+(D_2O)_n$ (points rouges) et $H^+(H_2O)_n$ (points noirs).	148
Figure 5.9 :	Proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann (MB en rouge) et d'événements non-ergodiques (NE en bleu) pour l'évaporation d'une seule molécule : $D^+(D_2O)_n$ (trait continu) et $H^+(H_2O)_n$ (trait en pointillé).....	149
Figure 6.1 :	Distribution de la vitesse d'une molécule évaporée par le tétramère d'eau protoné après collision sur une cible d'argon (courbe rouge) et une cible d'hélium (courbe orange). (a) 8 keV, (b) 4 keV	154
Figure 6.2 :	Proportion d'événements non-ergodiques pour l'évaporation d'une molécule d'eau par $H^+(H_2O)_4$, à 4 keV et 8 keV, après collision avec une cible d'argon (rouge) et avec une cible d'hélium (orange).	156
Figure 6.3 :	Distribution calculée pour l'évaporation d'une, de deux et de trois molécules par le tétramère pour une excitation locale d'énergie fixée allant de 3 à 8 eV, par pas de 0,5 eV.	158
Figure 6.4 :	Pour chaque quantité d'énergie déposée, contribution des événements à l'évaporation d'une ($m= 1$, rouge), deux ($m= 2$, bleu) et trois ($m= 3$, vert) molécules.	159
Figure 6.5 :	Ajustement des distributions expérimentales à partir d'une combinaison linéaire des distributions calculées pour un dépôt d'énergie fixée.....	161
Figure 6.6 :	Distribution de vitesse de la molécule évaporée par le tétramère d'eau protoné pour différentes énergies incidentes (normalisées au maximum)	163
Figure 6.7 :	Proportion des événements de type Maxwell-Boltzmann (MB) et non-ergodique (NE) pour l'évaporation d'une molécule par une nanogoutte composée de quatre molécules d'eau.	164
Figure 6.8 :	Distributions de vitesse des molécules pour l'évaporation d'une, deux et trois molécules par le tétramère, à différentes énergies incidentes. (a) 3 keV, (b) 4 keV, (c) 6 keV et (d) 8 keV. Les distributions sont normalisées aux rapports de branchement.	165

Figure 6.9 : Distribution de vitesse de la molécule évaporée par le dimère d'eau protoné pour différentes énergies incidentes (normalisées au maximum).....	166
Figure 6.10 : Proportion des événements de type Maxwell-Boltzmann (MB) et non-ergodique (NE) pour l'évaporation d'une molécule par une nanogoutte composée de deux molécules d'eau.....	167
Figure 6.11 : Distribution de vitesse de la molécule évaporée par les agrégats n=2-8 après collision avec un atome d'argon, à même vitesse incidente.....	168
Figure 6.12 : Vitesse moyenne, $\langle V \rangle$, et largeur à mi-hauteur, ΔV , en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte pour l'évaporation d'une (en rouge), deux (en bleu) et trois (en vert) molécules. Symboles pleins: résultats à vitesse constante de $103 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $n = 2$ à 8 ; traits en pointillé donnant l'allure, résultats à énergie constante de 8 keV	169
Figure 6.13 : Proportion d'événements (MB) et Non-Ergodiques (NE). Mesures à vitesse constante comparées aux résultats à énergie constante.....	170

