



HAL
open science

Thermalisation dans une nanogoutte : évaporation versus réactivité

Thibaud Salbaing

► **To cite this version:**

Thibaud Salbaing. Thermalisation dans une nanogoutte : évaporation versus réactivité. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1163 . tel-02435229

HAL Id: tel-02435229

<https://theses.hal.science/tel-02435229v1>

Submitted on 10 Jan 2020

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.

NNT : 2019LYSE1163



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

Ecole Doctorale N° 52
Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique (PHAST)

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 26 septembre 2019, par :

Thibaud Salbaing

Thermalisation dans une nanogoutte :
évaporation versus réactivité

Devant le jury composé de :

Märk, Tilmann D.	Professeur des universités	Université Leopold Franzens	Président du jury
Blanchet, Valérie	Directrice de Recherche CNRS	Université de Bordeaux	Rapporteur
Gobet, Franck	Professeur des universités	Université de Bordeaux	Rapporteur
Calvo, Florent	Directeur de Recherche CNRS	Université Grenoble-Alpes	Examinateur
Daniel, Isabelle	Professeure des universités	Université Lyon I	Examinatrice
Ealet, Anne	Directrice de Recherche CNRS	Université Lyon I	Examinatrice
Morette-Capelle, Patrick	Chargé de recherche CNRS	CNRS - Toulouse	Examinateur
Farizon, Michel	Professeur des universités	Université Lyon I	Directeur de thèse

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Michel Farizon pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse et pour la qualité de son encadrement durant ces trois années. En partageant sa passion et son enthousiasme tel qu'il le fait au quotidien, il a su éveiller ma curiosité. Je n'ai cessé d'apprendre à ses côtés, et cela ne se limite pas qu'au doctorat. Je remercie chaleureusement Bernadette Farizon pour m'avoir accueilli au sein du groupe « Interaction Particule Matière » et pour avoir su prêter attention à ma candidature. Sa bonne humeur et sa présence au quotidien ont beaucoup compté pour moi. La qualité de ce manuscrit est indéniablement liée aux qualités humaines et professionnelles de Bernadette et Michel. Je remercie également Linda Feketeová, ma collègue de bureau, pour les calculs théoriques qu'elle a réalisés et toute l'aide qu'elle m'a apporté. Ce fut une cohabitation douce, nous permettant de travailler dans une ambiance sereine et apaisée.

Je tiens à remercier Tilmann D. Märk pour avoir accepté de présider ce jury de thèse et pour être venu spécialement depuis Innsbruck. Je remercie également mes deux rapporteurs, Valérie Blanchet et Franck Gobet pour leur précieux travail de relecture et leurs remarques avisées. Mes remerciements vont bien entendu à Florent Calvo, en tant qu'examineur, mais plus encore en tant que collaborateur du groupe *IPM*. Les résultats des calculs de dynamique moléculaire statistique ont été d'une aide précieuse dans l'interprétation de ces résultats expérimentaux nouveaux. Je tiens aussi à remercier Patrick Moretto-Capelle pour avoir fait partie de ce jury, et pour m'avoir donné le goût du travail de recherche lors de mon stage de master 2 à Toulouse. Je remercie également Anne Ealet, examinatrice et directrice de l'Institut de Physique des 2 Infinis de Lyon où j'ai réalisé mon doctorat. Enfin je remercie Isabelle Daniel pour avoir accepté d'être examinatrice de ce travail et d'avoir été présente lors de ma soutenance de thèse.

Je remercie l'ensemble du service technique de l'institut, et plus particulièrement Raphaël Fillol, responsable technique de *DIAM*, pour son aide, sa disponibilité, sa réactivité et son humeur joyeuse au quotidien.

Enfin je remercie tous les stagiaires et visiteurs du groupe *IPM* pour leur travail et les idées qu'ils ont apporté : Borana, Denis, Layla, Léo, Louis, Olivier, Sukanya, William.

Je tiens également à remercier chaque personne qui un jour m'a rappelé, à travers un mot, une phrase, un encouragement, « pourquoi je faisais une thèse ». Je ne les citerai pas ici de peur d'en oublier, mais je me rappelle de chacun de ces moments.

Mes remerciements vont maintenant à mes parents qui m'ont aidé et soutenu tout au long de mes études. Ils m'ont permis d'étudier ce que je souhaitais et m'ont fait confiance. Je remercie également ma sœur, Mylène, pour à l'inverse ne pas m'avoir toujours fait confiance.

Enfin je te remercie toi, Coline, sans qui je n'aurais pas eu le courage et la volonté suffisante pour entreprendre ce travail. De « l'envie de faire une thèse » à la soutenance tu n'as jamais douté et tu n'as cessé de m'encourager. Merci.

Résumé

Les systèmes moléculaires sous irradiation sont présents dans le monde vivant et la matière inerte. D'un point de vue macroscopique, ils sont constitués d'un très grand nombre de molécules. Cependant, l'action d'un rayonnement agit à travers les électrons localisés sur une molécule, créant ainsi, localement et sur des échelles de temps courts, une situation manifestement très éloignée de l'équilibre thermodynamique. Etudier les nanosystèmes moléculaires sous irradiation permet d'accéder à la manière dont l'énergie déposée dans une molécule va être redistribuée dans le système, via les interactions entre molécules.

Les distributions de vitesses d'une molécule évaporée mesurées pour les nanogouttes de méthanol protonées présentent un comportement bimodal avec, comme observé pour l'eau, l'évaporation de molécules avec des vitesses nettement supérieures à celles attendues après redistribution complète de l'énergie. De plus, une réaction dans l'agrégat, conduisant à la formation du diméthyléther protoné avec élimination d'une molécule d'eau, a été observée. La possibilité d'étudier la compétition suite à l'irradiation entre l'évaporation moléculaire et une réaction d'élimination pourra contribuer à contraindre les hypothèses, quant à la formation de molécules prébiotiques en conditions interstellaires.

Les résultats sur les nanogouttes mixtes eau-méthanol ont été comparés à ceux obtenus avec celles dopées en pyridine et celles d'eau pure. L'analyse de la partie basse vitesse des distributions de vitesses des molécules d'eau évaporées montrent que l'évaporation intervient avant la redistribution complète de l'énergie dans l'ensemble de l'agrégat. Il apparaît qu'il y a moins d'énergie disponible pour l'évaporation d'une molécule d'eau quand l'excitation initiale est déposée sur le méthanol protoné ou sur l'ion pyridinium. Ainsi, à la différence de l'ion hydronium qui est parfaitement solvato, les impuretés favorisent la croissance de ces petits agrégats d'eau, dont la présence dans l'atmosphère facilite les premières étapes de la formation des aérosols.

Abstract

Molecular systems under irradiation are present in the living world and inert matter. From a macroscopic point of view, they are made up a very large number of molecules but the action of radiation acts through the electrons located on a molecule thus creating, locally and on short time scales, a situation clearly far from the thermodynamic equilibrium. Studying molecular nanosystems under irradiation provides access to how the energy deposited in a molecule will be redistributed into the system through interactions between molecules.

The velocity distributions of an evaporated molecule measured for protonated methanol nanodroplets have a bimodal behaviour with, as observed for water, evaporation of molecules with much higher velocities than expected after complete redistribution of energy. In addition, a reaction in the cluster leading to the formation of protonated dimethyl-ether with elimination of a water molecule was observed. The possibility of studying the competition following irradiation between molecular evaporation and an elimination reaction will contribute to constrain hypothesis on the formation of prebiotic molecules under interstellar conditions.

The results for the water-methanol mixed nanodroplets were compared with those obtained with pyridine doped water nanodroplets and protonated water nanodroplets. Analysis of the low velocity part of the velocity distributions of the evaporated water molecules shows that evaporation occurs before the complete redistribution of energy in the cluster. It appears that there is less energy available for evaporation of a water molecule when the initial excitation is located on the protonated methanol ion or on the pyridinium. Thus, unlike the hydronium ion which is fully solvated, impurities promote the growth of these small water clusters whose presence in the atmosphere facilitates the early stages of aerosol formation.

Introduction générale

Les systèmes moléculaires sous irradiation sont présents dans le monde vivant et la matière inerte. Considérés d'un point de vue macroscopique, ils sont constitués d'un très grand nombre de molécules. L'action d'un rayonnement agit à travers les électrons localisés sur une molécule, créant ainsi, localement et sur des échelles de temps très courtes, une situation très éloignée de l'équilibre thermodynamique. Etudier les nanosystèmes moléculaires sous irradiation permet d'accéder à la manière dont l'énergie déposée dans une molécule va être redistribuée dans le système, via les interactions entre molécules.

L'étude des nanosystèmes moléculaires, ou agrégats de molécules isolés en phase gazeuse, a souvent été motivée par la possibilité d'observer et de décrire, à l'échelle moléculaire, les propriétés de la phase condensée. Dans un environnement bien défini, un nombre fini de molécules aide à déterminer des concepts théoriques qui peuvent ensuite être transposés dans la compréhension du liquide/solide macroscopique [1].

Parmi les interactions entre molécules, la liaison hydrogène est particulièrement importante par son rôle dans l'eau et dans le monde du vivant. Son caractère directionnel lui permet de constituer un réseau complexe de liaisons qui déterminent les propriétés des solvants moléculaires les plus importants, tels que l'eau et les alcools. Le réseau tridimensionnel dynamique, présent dans l'eau liquide, est lié au caractère à la fois donneur et accepteur de l'atome d'hydrogène. Il est porteur d'une charge positive partielle, qui, par conséquent, est doublement présente dans chaque molécule d'eau (H_2O). Par son caractère « double donneur », une molécule d'eau peut ainsi aisément jouer le rôle de pont entre deux groupes fonctionnels d'une macromolécule. Celle-ci intervient dans la structure d'une protéine et dans sa fonction. Le méthanol (CH_3OH) présente lui aussi la propriété de former des liaisons hydrogène mais, à la différence de l'eau, le groupement méthyl (CH_3) bloque un site possible de liaisons. Ainsi, à la différence de l'eau – l'eau a le potentiel unique de former des réseaux tétraédriques – une molécule de méthanol ne peut interagir que par une seule liaison hydrogène et des forces hydrophobes autour du groupe méthyl. Dans les agrégats de méthanol protonés, le site protoné présente le caractère double donneur caractéristique des sites de l'eau [2].

Les structures des agrégats de méthanol protonés ont été étudiées à la fois expérimentalement et théoriquement [3]. En excitant la vibration des groupes hydroxyle (OH), la spectroscopie dans le domaine infrarouge, combinée aux calculs de chimie quantique *ab initio*, a mis en évidence la présence de configurations linéaires et cycliques. Un mécanisme de

transfert de proton à l'intérieur de l'agrégat, associé à des ruptures et reformation de liaison hydrogène, a été proposé [4], et peut être associé à la grande mobilité du proton dans le méthanol liquide. Les agrégats de méthanol sont donc des systèmes modèles pour l'étude de ce mécanisme. Ces travaux sont actuellement étendus par spectroscopie à très basse température [5].

Les mécanismes de transfert de proton sont aussi l'objet d'un grand nombre d'études, dans le contexte des collisions moléculaires en phase gazeuse [6], avec un ion moléculaire protoné. En effet, de nombreuses réactions dépendent de manière critique de la disponibilité de protons pour la catalyse [7]. Ces expériences en phase gazeuse, et en l'absence d'environnement, ont permis de caractériser les propriétés intrinsèques et la réactivité des molécules protonées. Le rôle de la présence d'un nombre contrôlé de molécules de solvant, sur la mobilité du proton, reste aujourd'hui une question ouverte. Ceci n'est pas disjoint de la compréhension du rôle du proton, dans le phénomène de solvation et dans le processus de nucléation.

L'étude des agrégats mixtes méthanol/eau entre dans cette problématique. Ces molécules sont des exemples classiques de solvants protiques, à la fois donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. Dans un agrégat protoné, la solvation du proton et les structures du réseau de liaisons hydrogène diffèrent suivant le type de molécules utilisées. Des différences peuvent donc être observées lors de l'étude d'agrégats mixtes, comparés aux agrégats purs formés d'un seul des deux composants. Au premier abord, le site préférentiel protoné pourrait être le composant de plus grande affinité protonique. Néanmoins, de nombreux travaux montrent que dans les agrégats mixtes, le proton peut se lier à une molécule, qui isolée présente une affinité protonique plus faible [8]. Ainsi, la solvation du site protoné intervient dans la localisation préférentielle du proton, et celle-ci est fortement corrélée à la structure du réseau de liaisons hydrogène. Ceci est étayé par de nombreuses expériences de spectroscopie et de spectrométrie de masse, combinées avec des calculs de chimie quantique [9].

Dans l'atmosphère terrestre, ces petits agrégats mixtes ont une place importante dans les processus physico-chimiques mis en jeu. Ils interviennent notamment dans les premières étapes de la formation des aérosols, qui ont un impact majeur sur le climat de la planète. Ces aérosols sont de petites particules atmosphériques qui dispersent ou absorbent la lumière du soleil. Ils influencent ainsi la formation des nuages, par leurs capacités à agir comme des noyaux de condensation [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16]. Comprendre les mécanismes mis en jeu pour

former à partir des molécules de la phase gazeuse de plus grandes particules, et à terme des aérosols, est d'une importance capitale pour évaluer de manière critique le rôle de ces molécules dans le changement climatique mondial [17] [18]. De plus, l'inhalation de particules ultrafines [19] pose des questions de santé publique. La conversion gaz-particules, également connue sous le nom de nucléation secondaire des aérosols, est observée dans de nombreuses régions du monde [20]. Elle est responsable d'environ la moitié des noyaux de condensation [21]. La nucléation des particules atmosphériques pourrait jouer un rôle dans des mécanismes mettant en jeu, aussi bien des molécules neutres, que des ions. Et ceci dans des proportions qui dépendent de l'altitude [22]. La présence d'ions a été prédite pour améliorer les taux de croissance des aérosols de tailles nanométriques [23] [24] [25]. Récemment, J. Fan et al. [13] ont montré que les particules ultrafines d'aérosols anthropiques, de moins de 50 nm, peuvent avoir une influence plus forte sur la formation des nuages qu'initialement envisagé. Cependant, et malgré des recherches approfondies, les premières étapes de la nucléation des aérosols atmosphériques demeurent encore incertaines.

Selon V. Vaida [26], la présence d'agrégats d'eau dans l'atmosphère facilite les processus de nucléation en augmentant la section efficace et le temps d'interaction entre les espèces mises en jeu [27]. Par conséquent, la présence d'agrégats d'eau dans ce contexte doit être pris en considération.

La grande variété de composés présents dans ces milieux dilués, et leurs processus de thermalisation spécifiques à l'échelle nanométrique, rendent actuellement difficile une description quantitative complète de la formation des aérosols atmosphériques. En particulier, cela exige des connaissances fondamentales sur le rôle des impuretés lors de la croissance des agrégats d'eau. Le rôle d'une impureté hydrophobe a été l'objet de plusieurs études [28] [29] [30] [31] [32]. Le pyridinium étant l'un des ions anthropiques les plus abondants de la troposphère, les agrégats mixtes eau pyridinium sont un exemple important. Dans ce contexte, le méthanol, avec la présence du groupement méthyl hydrophobe et du caractère protique du groupe hydroxyle, présente une situation intermédiaire entre l'eau pure et l'impureté hydrophobe.

Au-delà de l'atmosphère terrestre, le méthanol présente des enjeux astrophysiques par rapport aux questions sur la formation des molécules organiques, nécessaires à l'apparition du vivant. En amont d'une transition entre une évolution chimique prébiotique et une évolution biochimique caractéristique du vivant, l'émergence de ces molécules prébiotiques, dans le contexte de l'évolution de l'univers, fait partie des grandes questions sur la description de l'origine des systèmes vivants. En effet, produire les briques élémentaires du vivant, telles que

les bases de l'ADN ou les sucres, est possible d'un point de vue « industriel ». Mais ces conditions de synthèse sont très éloignées des conditions envisageables pour l'émergence des molécules prébiotiques et de leurs interactions.

Dans notre système solaire et dans les galaxies observables, le dihydrogène, l'eau, le méthane, et le méthanol constituent l'essentiel de la matière moléculaire. Le méthanol extra-terrestre est observé dans les planètes du système solaire et leurs lunes, telles que Titan, plus grand satellite naturel de Saturne. Récemment, les observations du télescope *ALMA* ont pour la première fois révélé la présence de méthanol gazeux au sein d'un disque protoplanétaire [33]. La synthèse du méthanol extra-terrestre provient de la phase gazeuse et de l'interaction avec des grains. Ces observations astrophysiques récentes de grands nuages de méthanol prouvent leurs origines abiologiques. L'intérêt du méthanol réside aussi dans la formation et la persistance de très grands nuages interstellaires. Sagittarius B2, présent dans la voie lactée de notre galaxie, est l'exemple d'un nuage interstellaire contenant environ 10^{25} tonnes de méthanol. De nombreux autres nuages de méthanol ont été observés, toujours à proximité des jeunes étoiles naissantes.

La forte réactivité du méthanol, comparée à celle du méthane, suggère de nouvelles voies de réactions pour la formation de molécules hydrocarbonées d'origine extra-terrestre [34]. Le méthanol est un des éléments de base d'espèces plus complexes comme les composés d'acides aminés, impliqués dans la chimie prébiotique. Ainsi, le méthanol a pu jouer un rôle important dans la mise en place d'une chimie organique élaborée, nécessaire à l'apparition de la vie.

Sa relative abondance par rapport au dihydrogène va de 10^{-9} dans les nuages interstellaires à 10^{-6} dans les zones proches des protoétoiles [35] [36] [37]. L'action du rayonnement cosmique sur le dihydrogène provoque la formation de l'ion moléculaire H_3^+ [38] [39] [40] [41] qui, s'associant avec l'excès de dihydrogène, conduit à la formation d'agrégats d'hydrogène protonés [42] [43]. Le méthanol peut alors facilement être protoné et à son tour former des agrégats de méthanol protonés. La présence des nuages de méthanol est, par ailleurs, le reflet d'une remarquable persistance au rayonnement cosmique. Il a été montré que la présence du proton dans l'agrégat contribue à la stabilisation du méthanol, par rapport à la dissociation radiative [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50].

Pour accéder à des scénarios dynamiques correspondant aux conditions extrêmes du contexte astrophysique (basses températures et présence de rayonnements), il faut s'intéresser à des dépôts d'énergie plus importants que ceux mis en jeu dans les expériences de spectroscopie infrarouge. La photo-ionisation d'agrégats de méthanol neutres, par rayonnement ultra-violet [9], ou la spectroscopie de photo-absorption en couche interne, par rayonnement

synchrotron [51], sont des exemples d'expériences qui rentrent dans ce cadre. L'objectif de l'étude réalisée auprès du dispositif *DIAM* de l'*IP2I* est l'observation d'une grande variété de mécanismes de relaxation, pour des nanogouttes contenant un nombre contrôlé de molécules. En effet, les collisions à haute vitesse d'un agrégat et un atome de gaz rare permettent une large gamme de dépôts d'énergie.

Le dispositif *DIAM* permet la production de nanogouttes moléculaires sélectionnées en masse et en énergie. Elles sont ensuite irradiées par une collision unique à haute vitesse avec un atome d'argon [52] [53], provoquant un dépôt d'énergie localisé dans une des molécules. La relaxation de la nanogoutte entraîne l'évaporation d'une ou plusieurs molécules de la goutte. Les mesures sont réalisées sur un grand nombre de nanogouttes contenant un nombre donné de molécules. La méthode *COINTOF-VMI* permet la mesure des distributions de vitesses des fragments neutres associés à un canal de relaxation donné, ainsi que des rapports de branchement des différents canaux de relaxation résultant de l'excitation collisionnelle [54] [55] [56] [57] [58].

Ce mémoire est présenté en cinq chapitres. Le premier est consacré aux méthodes expérimentales et théoriques utilisées, tandis que les quatre suivants présentent les différents résultats expérimentaux, comparés entre eux et aux résultats théoriques disponibles.

- Le premier chapitre présente le dispositif *DIAM* et la méthode *COINTOF-VMI*. Cette méthode permet la mesure de la distribution de vitesses des fragments neutres issus de la dissociation d'un agrégat moléculaire, et la mesure des rapports de branchement des différents canaux de relaxation post-collisionnelle, issus de la dissociation d'un agrégat moléculaire.
- Le deuxième chapitre présente les distributions de vitesses des molécules, résultant de l'évaporation d'une ou plusieurs molécules, par des nanogouttes de méthanol protonées après collision avec un atome d'argon.
- Le troisième chapitre s'intéresse aux mécanismes de dissociation d'une molécule de méthanol de l'agrégat, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau, observée lors de la relaxation du dimère de méthanol protoné.
- Enfin le cinquième et dernier chapitre présente les résultats obtenus pour les nanogouttes mixtes eau-méthanol protonées, après collision avec un atome d'argon.

Sommaire

Résumé	7
Abstract	9
Introduction générale	11
Sommaire	17
Chapitre 1: Méthodes.....	21
1. Le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires	21
2. La méthode COINTOF-VMI	25
2.1. Principe de la mesure corrélée du temps de vol des fragments neutres et du fragment chargé.....	25
2.2. Spectre de masse COINTOF	26
2.3. Détermination de la position des impacts sur le détecteur	29
2.4. Mesure de la distribution d'impacts des molécules neutres	32
2.5. De la distribution d'impacts à la distribution de vitesses.....	34
3. Simulation Monte Carlo de l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules	37
4. Mesure de l'efficacité de détection des molécules neutres et des rapports de branchement.....	38
4.1. Mesure de l'efficacité de détection des molécules neutres	38
4.2. Mesure des rapports de branchement	41
5. Calculs de chimie quantique basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	42
6. Les calculs de Dynamique Moléculaire Statistique.....	43
Conclusion	45

Chapitre 2: Thermalisation dans une nanogoutte de méthanol protonée ... 47

1.	Les nanogouttes de méthanol protonées	47
2.	Évaporation d'une molécule de méthanol	49
2.1.	Reconstruction de la distribution de vitesses d'une molécule de méthanol évaporée.....	49
2.2.	Distribution de vitesse d'une molécule de méthanol évaporée pour différentes tailles de nanogouttes	52
2.3.	Comparaison avec les distributions de vitesses calculées par Dynamique Moléculaire Statistique.....	54
2.4.	Comparaison quantitative avec les distributions de vitesses mesurées pour les nanogouttes d'eau protonées.....	58
2.5.	Valeur moyenne de l'énergie cinétique libérée lors de l'évaporation d'une molécule pour les événements de type Maxwell-Boltzmann.....	60
2.6.	Proportion d'événements de type Maxwell-Boltzmann et d'événements non ergodiques	64
2.7.	Constantes de temps caractéristiques de l'évaporation d'une molécule de méthanol	66
3.	Évaporation de plusieurs molécules de méthanol	69
3.1.	Évaporation séquentielle de deux molécules de méthanol.....	69
3.2.	Évaporation séquentielle de trois molécules de méthanol.....	72
	Conclusion	75

Chapitre 3: Dissociation d'une molécule de méthanol dans la nanogoutte. 77

1.	Mise en évidence de la fragmentation d'une molécule de l'agrégat ..	77
2.	Simulation de la dissociation d'une molécule de l'agrégat dans le détecteur COINTOF-VMI	80
2.1.	Hypothèse pour la reconstruction des distributions de vitesses lors de la dissociation d'une molécule dans l'agrégat.....	80

2.2.	Identification des paramètres indépendants « d » et « D ».....	83
3.	Analyse des distributions d'impacts des fragments d'une molécule de la nanogoutte	88
3.1.	Détermination de la distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée.....	88
3.2.	Analyse des distributions de vitesses calculées par dynamique moléculaire statistique en fonction de l'énergie interne des molécules évaporées	91
3.3.	Reconstruction de la distribution d'impacts des fragments.....	94
	Conclusion	101

Chapitre 4: Réaction entre deux molécules de méthanol : élimination d'une molécule d'eau

1.	Observation de l'élimination d'une molécule d'eau.....	104
1.1.	Spectre de masse des agrégats formés à partir de méthanol dans la source du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires	104
1.2.	Spectres de masse COINTOF.....	107
1.3.	Distributions de vitesses de la molécule d'eau éliminée.....	112
1.4.	Comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus sur un état métastable du dimère de méthanol protoné.....	116
2.	Identification des états de transition mis en jeu	119
2.1.	Calculs théoriques de chimie quantique.....	119
	Conclusion	123

Chapitre 5: Thermalisation dans une nanogoutte d'eau contenant une impureté.....

1.	Structures des nanogouttes d'eau en présence d'une impureté.....	125
2.	Évaporation d'une molécule d'eau	127

2.1.	Distributions de vitesses d'une molécule d'eau évaporée des agrégats $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$	127
2.2.	Résultats de dynamique moléculaire statistique pour le cas du méthanol	129
2.3.	Influence de la présence de l'ion hydronium, pyridinium et méthanol protoné sur la partie basse vitesse des distributions calculées	131
2.4.	Ajustement de la partie basse vitesse des distributions expérimentales à partir des distributions calculées pour les différentes excitations locales	132
2.5.	Évolution temporelle de l'énergie déposée dans les ions moléculaires ..	133
2.6.	Comparaison quantitative de la partie basse vitesse des distributions expérimentales en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat.....	134
3.	Étude de la mobilité du proton dans la nanogoutte	138
3.1.	Spectres de masse à la suite d'une collision avec un atome d'argon	138
3.2.	Aspects énergétiques de la mobilité du proton dans les agrégats $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$, $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ et $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$	144
3.3.	Analyse quantitative des spectres de masse expérimentaux	149
3.4.	Taux de production des fragments chargés pour les impuretés de pyridine et de méthanol	151
	Conclusion	155
	Conclusion	159
	Bibliographie.....	167
	Table des Figures.....	173

Chapitre 1: Méthodes

Ce chapitre est consacré aux méthodes expérimentales et théoriques utilisées dans ce travail. Dans une première partie est présenté le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (*DIAM*) et notamment la production des agrégats de méthanol protonés purs ou mixtes. La méthode *COINTOF-VMI* est ensuite décrite avec notamment la mesure de la distribution de vitesse des fragments neutres. Plusieurs grandeurs et aspects expérimentaux seront discutés grâce à la simulation Monte Carlo du détecteur et à la mesure de l'efficacité de détection des molécules neutres.

Dans une deuxième partie, les méthodes théoriques, dont les résultats sont utilisés lors de la discussion des résultats expérimentaux, sont présentées : les calculs de chimie quantique basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) et les calculs de Dynamique Moléculaire Statistique (*SMD*), développés par Florent Calvo.

1. Le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires

Afin d'étudier des nanosystèmes sous irradiation, le groupe « *IPM* » de l'Institut de Physique des 2 infinis de Lyon (*IP2I*) a développé le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (*DIAM*) [53] [52]. Il permet de produire des faisceaux d'agrégats moléculaires sélectionnés en énergie et en masse de forte intensité. La figure 1.1 présente une vue schématique du dispositif expérimental, de la source où sont produits les agrégats jusqu'au détecteur.

Une fois ionisés et accélérés (2-8 keV), les agrégats moléculaires, aussi appelés nanogouttes, sont sélectionnés en énergie par un déflecteur électrostatique hémisphérique puis en masse par à un électro-aimant. Un système de fentes permet de définir la résolution en énergie et en masse qui, dans le réglage actuel, sont respectivement de 1/1000 et 1/187 [53]. La chambre de collision permet ensuite de croiser les agrégats sélectionnés avec un jet gazeux, d'argon ou d'hélium, dont la densité est choisie de manière à travailler dans le domaine de collision unique.

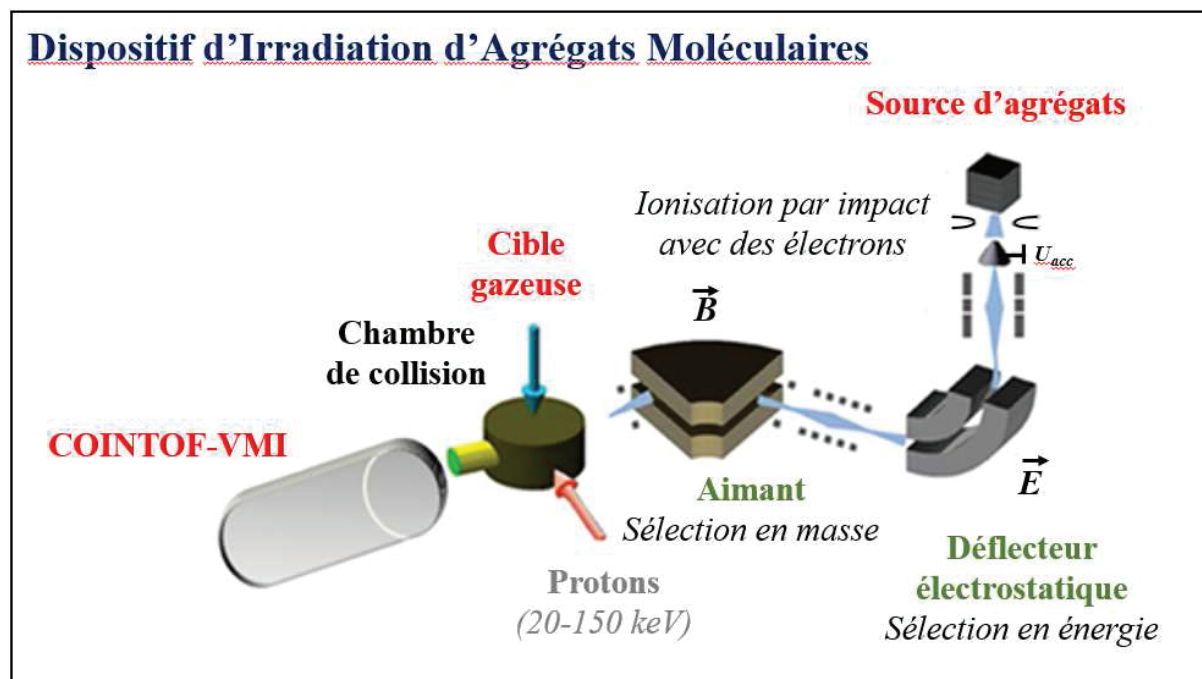


Figure 1.1 : Schéma du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (DIAM) de l'Institut de Physique des 2 Infinis de Lyon (IP2I).

Les agrégats sont initialement formés par un jet supersonique [53], produit lors de la détente d'un gaz à travers un diaphragme de 20 μm . Pour que la détente du gaz se fasse, une grande différence de pression, en amont et en aval du trou, doit être maintenue. L'utilisation d'un gaz porteur (hélium ou argon) permet de maintenir une pression constante dans la source (entre 1 et 3 bar), en amont du diaphragme. Cette pression est ajustée par un détendeur situé en amont de la source et contrôlée par deux manomètres mécaniques : un premier entre le détendeur et la source, et un second dans la source. Un système de purge a été mis en place au niveau du détendeur et dans la source afin de pouvoir diminuer rapidement et à tout moment la pression de gaz porteur dans la source. Des vannes de sécurité ont également été disposées de façon à pouvoir isoler la source et minimiser l'arrivée d'impureté depuis l'extérieur. L'amélioration du contrôle de la pression de gaz porteur a permis de gagner en stabilité de la source en maintenant les conditions de la détente du gaz constantes au cours du temps. C'est un point important permettant des prises de données de longue durée (6 à 72 heures).

Afin d'introduire les molécules d'intérêt dans la source, celles-ci sont placées sous forme liquide dans un four, dont la température est régulée. En augmentant la température du four, les molécules sont évaporées et introduites dans le mélange gazeux. L'augmentation de la température du four entraîne une hausse du nombre de molécules dans la phase gazeuse. Le

taux d'évaporation et sa variation avec la température étant propres à chaque molécule, l'obtention d'agrégats mixtes peut se faire de deux façons : soit en jouant sur les concentrations d'un mélange, soit en utilisant un deuxième four. Les deux fours peuvent être chauffés indépendamment l'un de l'autre, et maintenus à des températures différentes. Leurs températures sont contrôlées par deux thermocouples, chacun associé à un régulateur. L'ajustement des pressions partielles de chaque type de molécule, dans le mélange gazeux, a été décisif pour la production des agrégats mixtes, contenant à la fois des molécules de méthanol et des molécules d'eau. Dans ce cas notamment, le type d'agrégats produits, agrégats d'eau avec une impureté ou agrégats de méthanol avec quelques molécules d'eau, dépend directement de la pression partielle d'eau et de méthanol dans le mélange gazeux. La condensation produit des nanogouttes neutres qui traversent un dispositif d'ionisation par impacts d'électrons. Le temps de parcours des agrégats entre l'ionisation, par impacts d'électrons, et l'aimant est de l'ordre de la milliseconde. Cette durée laisse le temps aux agrégats formés dans la source, de relaxer (durée de vie de l'ordre de la microseconde pour les états métastables) avant la sélection en masse des nanogouttes. Dans le faisceau, les agrégats produits ont une température de l'ordre de 150 K [59].

La figure 1.2 présente un spectre de masse des agrégats moléculaires protonés produits dans la source, pour un mélange eau méthanol. Les températures des fours, ainsi que la pression de gaz porteur (hélium), sont maintenues constantes tout au long de l'acquisition du spectre de masse. Une fois ionisés, les agrégats chargés positivement sont accélérés avec une différence de potentiel de 8 kV. Le déflecteur électrostatique permet la sélection des agrégats chargés positivement, d'énergie 8 keV. En insert est introduite la courbe de calibration de l'aimant, permettant de déterminer la masse des agrégats formés en fonction du champ magnétique dans l'électro-aimant.

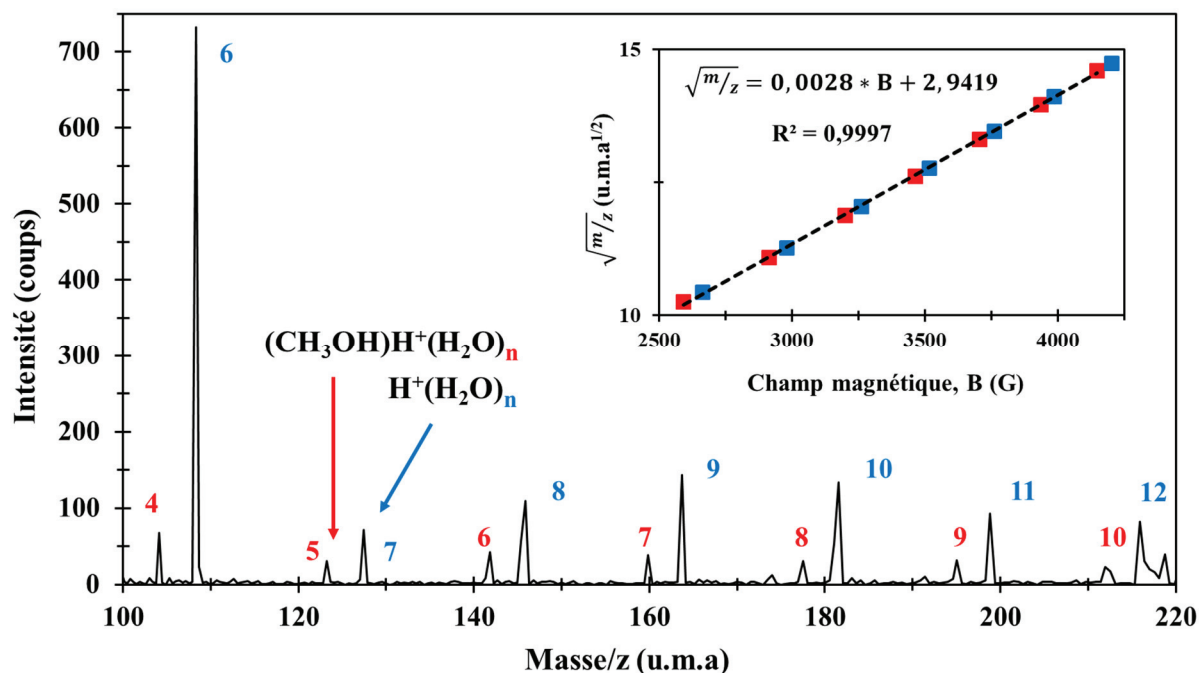


Figure 1.2 : Spectre de masse des ions moléculaires formés dans la source du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires avec une pression constante de gaz porteur et des pressions partielles de méthanol et d'eau constantes. En insert, la courbe de calibration de l'électro-aimant.

Un exemple de spectre de masse est présenté dans la figure 1.2 pour des agrégats moléculaires, formés dans la source, dont la masse varie de 100 u.m.a. à 220 u.m.a.. À partir de la courbe de calibration de l'aimant, les pics dans le spectre ont pu être identifiés et reliés aux types d'agrégats formés. Les molécules introduites dans la source sont en majorité des molécules d'eau (~ 20 ml), avec un peu de méthanol ($\sim 200 \mu\text{l}$), en bien moindre quantité (concentration : $\sim 1\%$). Compte tenu de la masse des pics identifiés, deux séries d'agrégats moléculaires protonés ont été formés : des nanogouttes d'eau pures $H^+(H_2O)_n$, et des agrégats mixtes $(CH_3OH)H^+(H_2O)_n$. Il est intéressant de noter que le spectre mesuré ici est à dominante d'eau, dû à une pression partielle d'eau dans la source, volontairement élevée. La production de ces agrégats mixtes nécessite ces conditions de source bien particulières, sans quoi le spectre de masse est dominé par les agrégats de méthanol protonés [9].

Les deux séries d'agrégats sont ici parfaitement identifiées et l'intensité des pics a été maintenue en dessous de 200 coups/s afin de préserver le détecteur. L'intensité du faisceau est ajustée en contrôlant le courant d'électrons émis dans le dispositif d'ionisation.

Pour chaque expérience, un spectre de masse est réalisé pour sélectionner la nanogoutte à étudier. La valeur du champ magnétique de l'aimant est alors fixée de façon à ne sélectionner que les agrégats dont la masse correspond à la déviation de 60° , imposée par la géométrie de la voie de faisceau. Le faisceau est alors centré sur le détecteur et peut être utilisé de manière stable sur une durée supérieure à trois jours.

2. La méthode COINTOF-VMI

2.1. Principe de la mesure corrélée du temps de vol des fragments neutres et du fragment chargé

Le détecteur développé par le groupe *IPM*, basé sur la mesure de temps de vol, appelé *COINTOF* (*CO*rrelated *I*on and *N*eutral *T*ime *O*f *F*light) [55] [54], repose sur la détection corrélée des fragments issus de la dissociation d'une nanogoutte.

Suite à la collision avec un atome d'argon (ou hélium), la nanogoutte se retrouve excitée et relaxe spontanément sans interaction extérieure avant d'être analysée.

La figure 1.3 présente une vue schématique des différentes zones du détecteur. Le dispositif de temps de vol est aligné avec la direction du faisceau incident. Les fragments issus de la dissociation de l'agrégat entrent dans une zone d'accélération (-1700 V). Les fragments neutres ne subissant pas l'accélération, ils gardent la vitesse du faisceau incident. A l'inverse, l'ion chargé résiduel est accéléré, ce qui lui permet, après une zone de vol libre, d'atteindre le détecteur avant les fragments neutres. La différence de temps d'arrivée, entre le fragment chargé et un fragment neutre, dépend de la masse du fragment chargé et permet d'identifier les différents canaux de dissociation observés. Les fragments ainsi analysés sont ceux qui existent à l'entrée de la zone d'accélération. La durée, de l'ordre de la centaine de nanosecondes, entre l'instant de la collision et l'analyse est appelée la fenêtre d'observation. Elle est fixée par la géométrie du détecteur et la vitesse des agrégats.

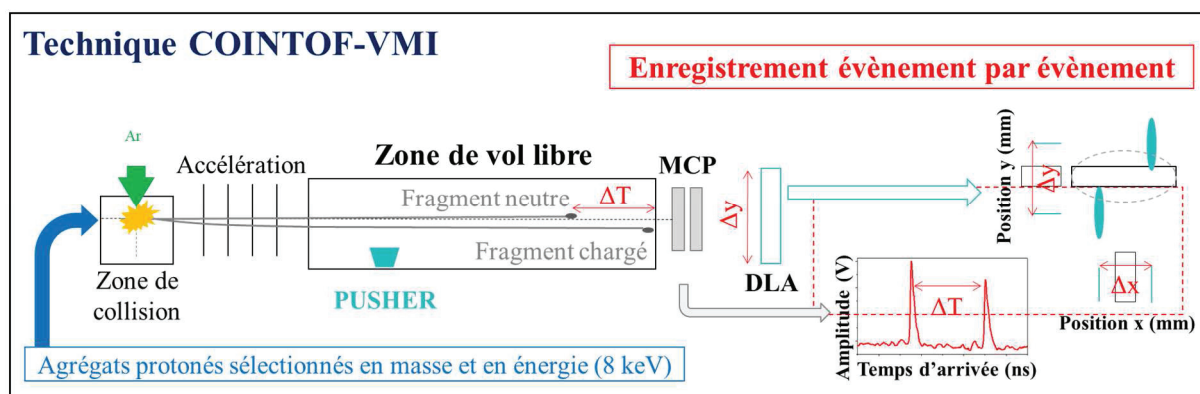


Figure 1.3 : Vue schématique de la technique de détection COINTOF-VMI.

Le détecteur est composé d'une paire de galettes à micro-canaux (*Micro Channel Plate – MCP*) montés en chevron, et d'une anode à fil, aussi appelée anode à ligne à retard (*Delay Line Anode – DLA*). L'originalité de ce dispositif réside dans sa capacité à détecter et à enregistrer de manière corrélée les fragments chargés et les fragments neutres issus d'un même agrégat. Lorsqu'un fragment atteint le détecteur, des électrons des premières couches du *MCP* sont libérés puis accélérés et démultipliés. Cette cascade d'électrons, accélérés par la tension de polarisation des galettes (entre -1400 V et -1450 V) produit un signal électrique qui se transmet alors dans l'anode à fil. La polarisation est inférieure à la polarisation maximum prévue par le constructeur afin de diminuer le bruit spontané du détecteur. Deux galettes à micro-canaux montées en chevron, permettent d'augmenter l'efficacité de détection du dispositif.

Les différences de temps sont enregistrées et étiquetées pour chaque agrégat incident. La détection et l'enregistrement se font événement par événement, autrement dit, nanogoutte par nanogoutte, et sur un très grand nombre de nanogouttes. Cette stratégie d'observation, empruntée à la physique des hautes énergies, permet d'étudier le caractère statistique de la relaxation d'un agrégat moléculaire.

2.2. Spectre de masse COINTOF

La figure 1.4 présente un exemple d'histogramme des différences de temps d'arrivée (ΔT) entre un fragment chargé et un fragment neutre, à la suite d'une collision unique entre un hexamère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon. Suite à l'excitation de la nanogoutte, plusieurs voies de dissociation peuvent être observées. La plus favorable énergétiquement est l'évaporation d'une ou plusieurs molécules de méthanol, suite à la rupture d'une ou plusieurs liaisons hydrogène. Les différents pics correspondent à des fragments

chargés de masses différentes, associés principalement à l'évaporation d'une ou plusieurs molécules. Ils sont repérés sur l'histogramme par le nombre de molécules évaporées m . La fragmentation de l'ion moléculaire $H^+(CH_3OH)$ est également observée, associée à la détection du fragment chargé CH_3^+ , identifié sur l'histogramme.

La dissociation de l'agrégat initial entraîne la détection d'un fragment chargé en corrélation avec un ou plusieurs fragments neutres. Il est possible de constituer l'histogramme des différences de temps d'arrivée en sélectionnant la multiplicité de l'événement détecté : le nombre de fragments neutres détectés en corrélation avec l'ion résiduel. Dans la figure 1.4, la courbe noire représente un spectre de masse de type *COINTOF* pour des événements de multiplicité détectée égale à deux. Dans ce cas, les événements utilisés pour constituer l'histogramme correspondent tous à la détection d'un fragment chargé et d'un seul fragment neutre. Les courbes verte et marron correspondent à des événements où deux fragments neutres ont été détectés en corrélation avec le fragment chargé. La multiplicité détectée est alors de trois. La courbe verte représente les différences de temps entre l'ion résiduel et le premier fragment neutre détecté tandis que la courbe marron correspond ici au deuxième fragment neutre détecté.

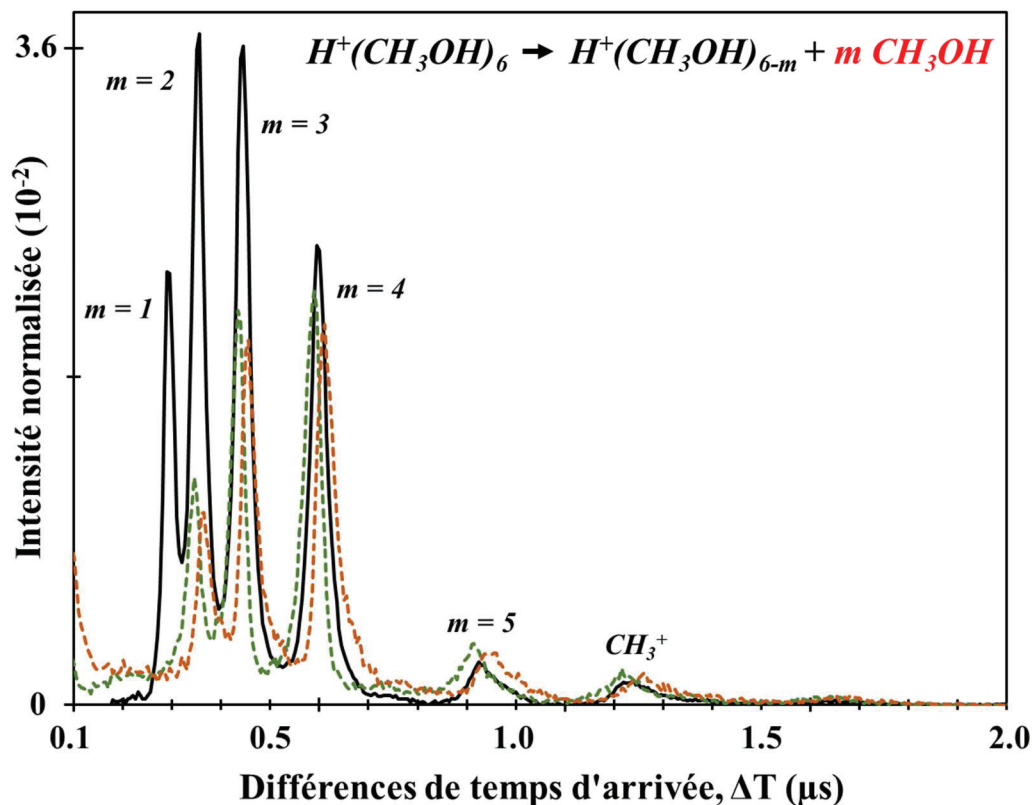


Figure 1.4 : Spectres de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation des agrégats $H^+(CH_3OH)_6$, d'énergie incidente 8 keV, induite par collision avec un atome d'argon : histogrammes des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection d'un seul fragment neutre (courbe noire). Courbe verte pointillée : différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et le premier fragment neutre lors de la détection de deux fragments neutres. Courbe marron pointillée : différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et le deuxième fragment neutre lors de la détection de deux fragments neutres.

Lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol ($m = 1$), une seule molécule neutre peut être détectée en corrélation avec l'ion chargé. Dans ce cas, les histogrammes tracés avec une multiplicité détectée de trois (courbes verte et marron) ne présentent pas d'événements pour ce canal d'évaporation : $0,27 \mu s \leq \Delta T \leq 0,32 \mu s$. À l'inverse le spectre tracé pour une multiplicité détectée de deux présente un pic bien défini pour ces valeurs de ΔT . Lorsque plusieurs molécules sont évaporées ($m \geq 2$), la détection de deux molécules neutres entraîne la présence des pics correspondant au premier et au deuxième fragments neutres détectés, pour une multiplicité de détection de trois.

2.3. Détermination de la position des impacts sur le détecteur

Une anode à fils est disposée juste après les *MCP*. Elle est composée d'un réseau de fils horizontal et d'un réseau vertical, permettant de reconstruire la position d'impact des fragments sur le détecteur (*Velocity Map Imaging – VMI*). La figure 1.5 a) représente de façon schématique ces deux réseaux de fils.

Chaque fragment détecté sur les *MCP* produit un pulse d'électrons qui produit un signal électrique qui se propage le long des fils depuis la position d'impact. Chaque fil génère deux signaux dus à la propagation du signal électrique de part et d'autre du point d'impact. C'est la différence de temps d'arrivée des deux signaux, aux deux extrémités du fil, qui donne la position de l'impact.

La détection d'un fragment est donc associée à la collecte de cinq signaux électriques : un pour les *MCP* et deux pour chaque réseau de fil. La vitesse du signal électrique v_s à travers les fils [60] et la longueur de ces derniers étant fixée, il est possible de retrouver la position du point d'impact du fragment sur le détecteur. Par cette méthode, les coordonnées x et y de la position d'impact (z étant la direction du faisceau incident dans le référentiel du laboratoire) sont déterminées avec une précision inférieure au dixième de millimètre :

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

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

avec t_{DLA_1} , t_{DLA_2} , t_{DLA_3} et t_{DLA_4} les temps de parcours du signal électrique jusqu'à chaque extrémité des fils. Les extrémités 1 et 2 sont associées au réseau de fils suivant l'axe x et les extrémités 3 et 4 à l'axe y .

Les cinq signaux produits par le détecteur sont mis en forme et sélectionnés par un discriminateur à fraction constante. Ce discriminateur introduit un temps mort de l'ordre de 10 ps ne permettant pas la détection de deux fragments dont la différence de temps d'arrivée serait inférieure à cette valeur. La mesure des temps d'arrivée, associés à chaque fragment, aussi appelés « *hit* », est réalisée par une carte *TDC (Time to Digital Converter)* multi-hits, sur chaque voie, permettant de mesurer tous les temps simultanément [53].

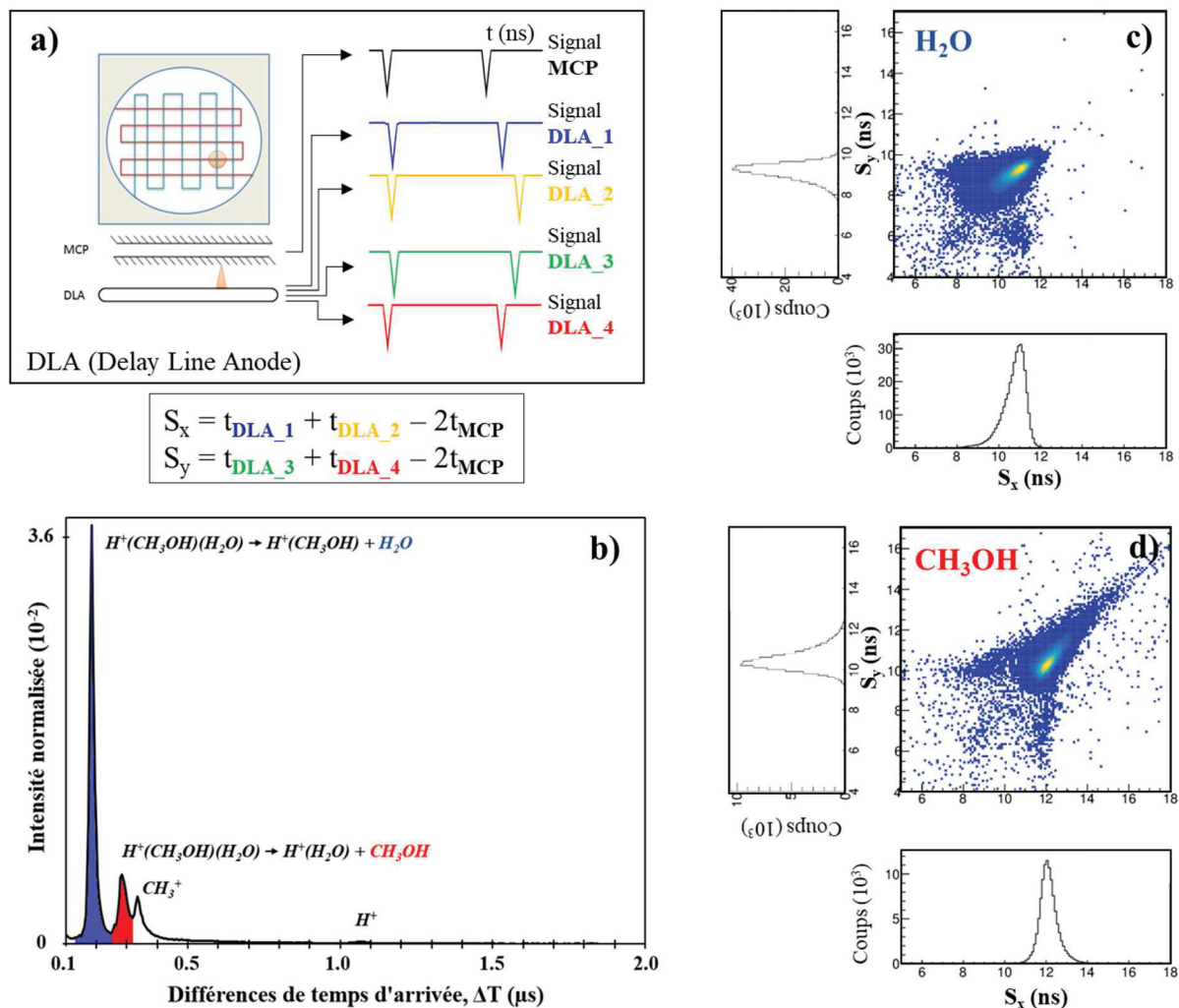


Figure 1.5 : Somme S_x (respectivement S_y) des temps de propagation, vers les extrémités de la ligne à retard x (respectivement y), du signal issu de l'impact d'un fragment. *a)* Vue schématique de la détection des signaux (MCP et DLA) pour deux fragments détectés. *b)* Spectre de masses COINTOF de la dissociation de l'agrégat $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. *c)* Spectre de corrélation entre les signaux S_x et S_y associés à la détection d'une molécule d'eau évaporée. *d)* Spectre de corrélation entre les signaux S_x et S_y associés à la détection d'une molécule de méthanol évaporée.

La méthode de détection par ligne à retard présente un invariant qui peut être utilisé pour assurer la bonne reconstruction des positions d'impacts des fragments. La somme des durées de parcours des signaux vers les extrémités du fil est de principe constante. Ainsi, les deux invariants S_x et S_y sont calculés pour chaque *hit* détecté :

$$S_x = t_{\text{DLA}_1} + t_{\text{DLA}_2} - 2t_{\text{MCP}} \quad (1.3)$$

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

La soustraction de deux fois la valeur de t_{MCP} permet de s'affranchir de l'origine des temps, introduite lors de la détection d'un événement. Ainsi, pour chaque fragment détecté, ces valeurs sont invariantes compte tenu de la vitesse constante de propagation du signal le long des fils. Les figures 1.5 c) et d) présentent les graphiques de corrélation, en deux dimensions, des grandeurs S_x et S_y pour deux molécules neutres détectées différentes : une molécule d'eau et une molécule de méthanol. Ces molécules sont issues de la dissociation de l'agrégat $(CH_3OH)H^+(H_2O)$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Le spectre de masse *COINTOF* correspondant présenté dans la figure 1.5 b). Le premier pic (en bleu : $0,15 \mu s \leq \Delta T \leq 0,25 \mu s$) est associé la détection de l'ion $H^+(CH_3OH)$, suite à l'évaporation d'une molécule d'eau. Le second pic (en rouge : $0,25 \mu s \leq \Delta T \leq 0,32 \mu s$) correspond à l'évaporation d'une molécule d'eau.

Les valeurs de S_x et S_y mesurées sont effectivement, dans la grande majorité des cas, regroupées au niveau d'une zone dense, pour les deux molécules détectées. La projection de ces événements suivant les axes S_x et S_y met en évidence ce regroupement sous la forme d'un pic, dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de la nanoseconde. La reconstruction de la position des impacts, pour chaque *hit* détecté, est donc bien réalisée. Bien que très minoritaires, les événements mal reconstruits, dus à un signal manquant sur l'un des fils, sont ôtés de l'analyse. Pour cela une coupe graphique est réalisée sur ces graphes de corrélation en ne sélectionnant que les zones denses. Les événements en dehors de ces coupes ne sont alors pas pris en compte.

Par ailleurs, la forme de la distribution en temps de ces deux invariants est liée à la distribution d'amplitude des signaux et aux réglages des discriminateurs à fraction constante. En fonction de la molécule neutre détectée (ici : eau ou méthanol), la forme de la répartition temporelle de ces invariants diffère. Pour une nanogoutte sélectionnée, les molécules neutres détectées ont la même vitesse, quelles que soient leurs natures. Les molécules d'eau et de méthanol n'ayant pas la même masse, leur énergie cinétique est différente. Ceci se traduit par différentes distributions d'amplitude des signaux de détection ; la distribution est décalée vers de grandes amplitudes quand l'énergie des molécules détectées augmente. Ces graphiques de corrélation peuvent donc donner une indication qualitative sur le type de molécules détectées, suite à la dissociation d'un agrégat moléculaire. Ceci est intéressant en particulier lors de l'étude de l'évaporation pour des nanogouttes mixtes, telles que $(CH_3OH)H^+(H_2O)_n$. La dissociation

de l'agrégat pouvant se faire à travers l'évaporation de deux types de molécules, l'analyse de la forme de ces signaux apporte une information supplémentaire pour l'identification des canaux.

2.4. *Mesure de la distribution d'impacts des molécules neutres*

Lors de l'évaporation d'une molécule, celle-ci acquiert une vitesse supplémentaire, orientée aléatoirement dans le centre de masse de la nanogoutte. En effet, l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation est répartie entre la molécule évaporée et l'ion moléculaire résiduel, en respectant la conservation de la quantité de mouvement. Dans le référentiel du laboratoire, cette vitesse vient s'ajouter à la vitesse initiale de l'agrégat. La position de l'impact du fragment neutre, dans le plan du détecteur placé perpendiculairement à la direction du faisceau incident, est donc liée à cette vitesse additionnelle, acquise lors de la dissociation.

La direction de la vitesse de la molécule évaporée étant aléatoire, dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat parent, la distribution des impacts des molécules évaporées présente une symétrie radiale. Ainsi, la distribution spatiale des positions des impacts des fragments neutres sur le détecteur peut être caractérisée par la distance entre le point d'impact du fragment et le centre de cette distribution. La distribution de ces distances correspond à la distribution radiale « R » des impacts. Les fragments neutres ne subissant pas les différents champs électriques appliqués dans la zone de vol libre, le centre de la distribution des fragments neutres est le même, quel que soit le canal de dissociation observé. Le centre de la distribution radiale ($X_0 ; Y_0$) est donc déterminé par le calcul du barycentre des impacts des fragments neutres sur le détecteur. La figure 1.6 présente la distribution radiale des molécules de méthanol détectées, suite à l'évaporation d'une molécule par l'hexamère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

Une fois la zone d'accélération du détecteur franchie, le fragment chargé et les fragments neutres, entrent dans la zone de vol libre. Une tension négative, dite de « *pusher* », est appliquée suivant l'axe y du détecteur. Cette tension permet de dévier les fragments chargés positivement vers des valeurs y négatives. Lors des expériences, cette tension est toujours maintenue au minimum à -1730 V, créant ainsi une différence de potentiel négative de 30 V par rapport à l'ensemble du détecteur (maintenu à -1700 V). Ces expériences étant réalisées avec une faible densité de cible pour favoriser les collisions uniques, une grande part des agrégats incidents

arrivent non dissociés sur le détecteur. L'utilisation d'une faible tension de *pusher* permet de dévier ces agrégats non dissociés dans le quart inférieur droit du détecteur. L'utilisation du *pusher* n'affecte pas la mesure de la distribution des fragments neutres. Il a été vérifié que la distribution d'impacts des fragments neutres n'est pas modifiée par l'application d'une tension sur le *pusher*.

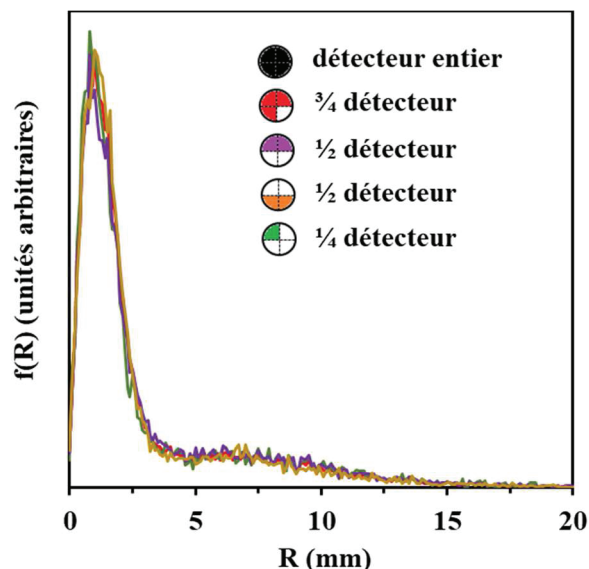


Figure 1.6 : Distributions d'impacts R d'une molécule de méthanol évaporée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_6$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon, suivant la zone du détecteur sélectionnée.

Les distributions radiales de la figure 1.6 sont tracées depuis le centre de la distribution ($R = 0$ mm) jusqu'au bord du détecteur, ($R = 20$ mm), et sont normalisées à leurs maximums d'intensités respectifs. Quelle que soit la zone du détecteur choisie, les distributions d'impacts restent inchangées. Ceci met en évidence la symétrie radiale de la distribution ainsi que la correcte détermination du centre de la distribution.

Afin d'éviter toute influence sur les distributions de la présence du faisceau incident – une diminution de l'efficacité de détection, au niveau du point d'impact du faisceau incident, peut être constatée après une longue période d'utilisation du détecteur – le quart inférieur droit du détecteur n'est systématiquement pas pris en compte dans l'analyse. La symétrie radiale de la distribution permet de ne pas utiliser cette partie du détecteur dans l'analyse, sans modifier les résultats.

2.5. De la distribution d'impacts à la distribution de vitesses

La position d'impact R d'une molécule neutre sur le détecteur, est la conséquence de la vitesse transverse, acquise par la molécule lors de la dissociation de l'agrégat incident. Pour retrouver la distribution de vitesse à l'origine des distributions d'impact mesurées, il faut résoudre un problème inverse : trouver la distribution des causes à l'origine de la distribution des effets observés. La technique d'analyse utilisée est appelée *unfolding*, basée sur le théorème des probabilités de Baye [61] [62] [63]. Elle permet la mesure de la distribution de probabilité $f(V)$ d'une cause (ici la vitesse V), connaissant la distribution de probabilité $f(R)$ de son effet (ici la position d'impact R), à partir de la relation connue entre une cause donnée V et sa distribution d'effets $f(R)$ associée. Différentes méthodes d'apprentissage sont possibles et permettent, de manière itérative, d'extraire la distribution de vitesse correspondant à la distribution d'impact mesurée.

Dans le cas de l'expérience, l'étape d'apprentissage permet de relier une vitesse à une distribution d'impact, à partir de la simulation Monte Carlo du dispositif de détection. Pour un agrégat sélectionné en énergie et en masse, une matrice d'apprentissage est générée par la simulation Monte Carlo, développée par le groupe *IPM*. Cette matrice permet de relier un module de vitesse d'évaporation à une distribution d'impacts, et ceci pour une grande plage de vitesses [58].

La méthode de *unfolding* utilisée fonctionne de manière itérative pour retrouver la distribution de vitesses responsable de la distribution d'impacts, mesurée sur le détecteur [56]. À chaque itération, la probabilité de chaque vitesse, est ajustée en fonction du résultat d'un calcul de χ^2 , entre la nouvelle distribution d'impacts simulée et celle mesurée. La figure 1.7 présente de façon schématique le déroulement du programme qui a été développé pour permettre la détermination de la distribution de vitesses, à partir de la distribution d'impacts mesurée.

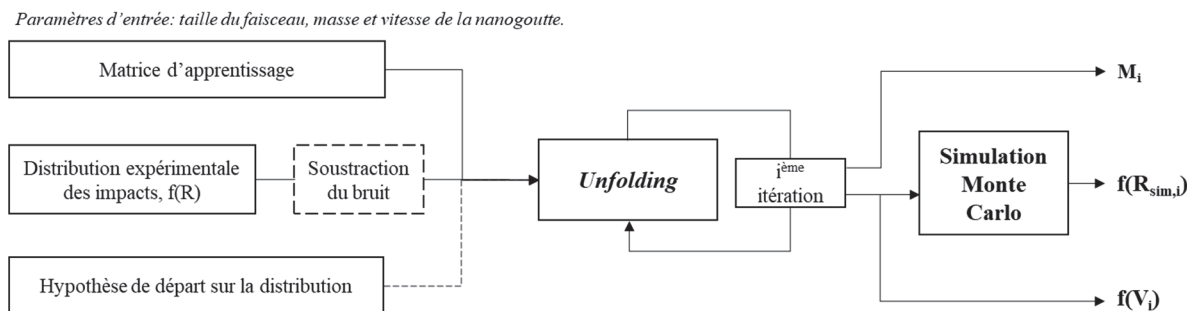


Figure 1.7 : Vue schématique du mécanisme de reconstruction des distributions de vitesses à partir des distributions d'impacts des molécules neutres détectées : $f(R)$ correspond à la distribution d'impacts mesurée, $f(R_{sim,i})$ correspond à la distribution d'impacts simulée à partir de la distribution de vitesses de l'itération n° i , $f(V_i)$ correspond à la distribution de vitesses de l'itération n° i , M_i correspond à la matrice obtenue à l'itération n° i .

Dans un premier temps, le programme utilise la simulation Monte Carlo pour créer la matrice d'apprentissage. Chaque colonne de la matrice correspond à un *bin* de la distribution de vitesses et chaque ligne à un *bin* de la distribution d'impacts. La résolution des *bins* en position est fixée à 0,1 mm, ce qui correspond à une résolution sur la mesure des temps de 0,15 ns. Cette matrice dépend notamment de la vitesse des agrégats incidents, de la dimension du faisceau et du lieu de l'évaporation dans le détecteur. Les précédents travaux réalisés sur les nanogouttes d'eau pures [58] ont montré que l'influence de la dimension du faisceau et du lieu de l'évaporation étaient négligeables dans les ordres de grandeur mis en jeu dans l'expérience (largeur du faisceau inférieure à 1 mm due à la présence d'un collimateur à l'entrée de la chambre de collision).

La soustraction du bruit dans les distributions d'impacts mesurées peut être réalisée lors de l'exécution du programme. Il a toutefois été montré que les différentes sources de bruit dans l'expérience (faisceau incident, bruit électronique, *MCP*) n'ont que très peu d'influence sur les distributions d'impacts mesurées [58]. De plus, les sources de bruits sont déjà prises en compte en amont, durant l'analyse des données :

- soustraction du quart inférieur droit du détecteur, où se situe le faisceau incident,
- et soustraction du bruit des *MCP* qui croit linéairement en fonction de R dû à l'augmentation de la surface du détecteur.

Il est possible de donner une hypothèse de départ sur la forme de la distribution de vitesses. Dans le cas contraire, une distribution plate est inférée par le programme comme point de départ du calcul.

A chaque itération, la nouvelle distribution des probabilités M_i , ainsi que la distribution de vitesses correspondant $f(V_i)$, sont extraites et introduites dans la simulation Monte Carlo. Une nouvelle distribution d'impacts est alors simulée $f(R_{sim,i})$ et comparée avec la distribution expérimentale. Si la distribution simulée reproduit correctement la distribution expérimentale, cela signifie que la distribution de vitesse $f(V_i)$ est une bonne estimation de la réelle distribution. Cette étape de simulation permet de valider la distribution de vitesses obtenue par *unfolding*. La figure 1.8 présente un exemple de cette étape de validation pour l'évaporation d'une molécule de méthanol, à la suite d'une collision entre un hexamère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon.

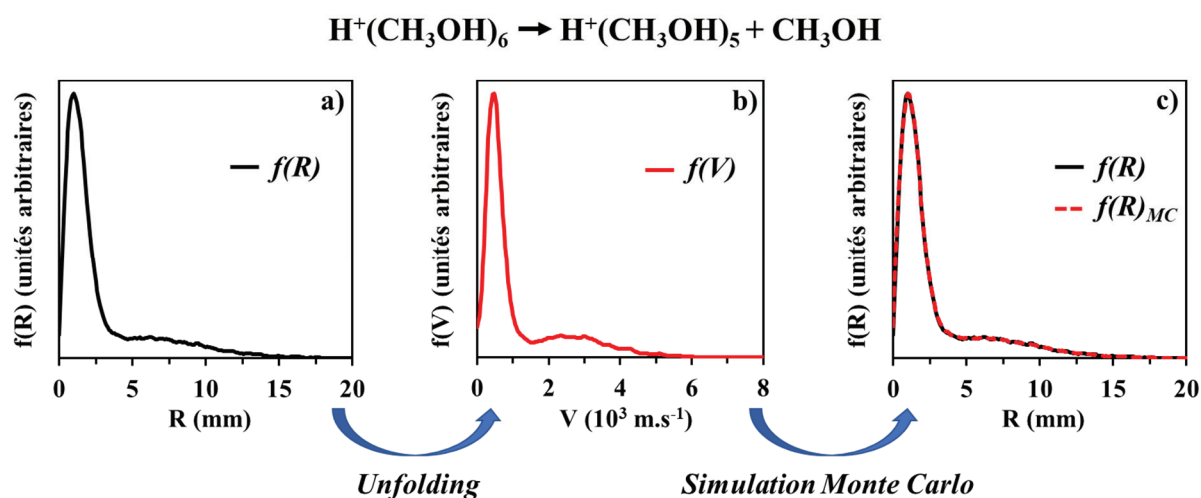


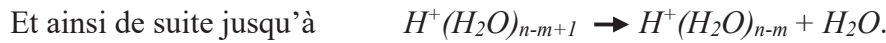
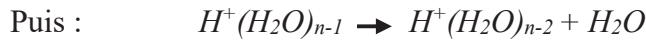
Figure 1.8 : Distribution de vitesses $f(V)$ obtenue par la méthode unfolding b), à partir de la distribution d'impacts expérimentale $f(R)$ a), mesurée pour l'évaporation d'une molécule de méthanol CH_3OH depuis l'agrégat $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_6$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. c) : Comparaison de la distribution d'impacts simulée à partir de la distribution de vitesses, avec la distribution d'impacts expérimentale.

Le bon accord entre la distribution d'impacts simulée $f(R)_{MC}$ et la distribution mesurée expérimentalement $f(R)$ valide la distribution de vitesses $f(V)$ obtenue par la méthode *unfolding*. Chaque distribution de vitesses présentée dans ce manuscrit a subi cette étape de validation, par la simulation Monte Carlo.

3. Simulation Monte Carlo de l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules

Lors de l'évaporation de m molécules par un agrégat moléculaire, la molécule détectée peut être, de façon aléatoire, l'une des m molécules évaporées. La distribution de vitesses mesurée est donc la moyenne des distributions de vitesses de chaque molécule évaporée. Il a été montré, sur les agrégats d'eau protonés, que l'évaporation de plusieurs molécules était en fait l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules d'eau [58] [64].

L'évaporation de m molécules par un agrégat protoné contenant n molécules d'eau correspond à l'enchaînement suivant :



Une simulation Monte Carlo a été créée pour simuler les distributions de vitesse correspondant aux évaporations successives d'une molécule. Une première vitesse d'évaporation est tirée aléatoirement dans une distribution de vitesses, associée à l'évaporation d'une molécule d'eau par l'agrégat $H^+(H_2O)_n$. Sa direction, dans le centre de masse de l'agrégat incident, est également tirée aléatoirement dans toutes les directions. Les composantes de vitesse de la molécule évaporée sont donc calculées suivant les axes x , y et z et ajoutées, vectoriellement, à la vitesse du centre de masse de l'ion parent. Celle-ci est nulle lors de la première évaporation, dans le référentiel de l'agrégat incident. Mais par conservation de la quantité de mouvement, lors du processus d'évaporation, la vitesse de recul de l'ion résiduel est calculée et ajoutée à la vitesse du centre de masse de l'ion parent. Cette dernière n'est alors plus nulle pour les évaporations suivantes. La vitesse de la deuxième molécule évaporée est tirée aléatoirement dans la distribution de vitesses correspondant à l'évaporation d'une molécule d'eau par l'agrégat $H^+(H_2O)_{n-1}$. Cette vitesse est à nouveau ajoutée vectoriellement à la vitesse de l'ion parent, qui dans ce cas n'est pas nulle. Ce mécanisme est reproduit m fois pour simuler l'évaporation séquentielle de m molécules, par un agrégat moléculaire protoné contenant n molécules. Le temps entre deux évaporations peut être pris en compte en introduisant, par tirage aléatoire, une durée de vie. L'effet sur les distributions de vitesses s'est

avéré négligeable dans le cas des nanogouttes d'eau protonée. L'exemple des nanogouttes d'eau est pris ici, mais cette simulation peut être appliquée à d'autres agrégats moléculaires.

Pour chaque évaporation, le processus est répété 10^5 fois afin d'obtenir les distributions de vitesses correspondant aux m évaporations d'une molécule de la nanogoutte. Ces distributions s'élargissent au fur et à mesure des évaporations dû à la vitesse de recul acquise par l'ion fils, après chaque évaporation.

Pour pouvoir les comparer aux distributions de vitesses expérimentales associées à l'évaporation de m molécules, il faut faire la moyenne des m premières distributions simulées. La distribution de vitesses simulée moyenne peut alors être comparée à celle mesurée dans l'expérience.

4. Mesure de l'efficacité de détection des molécules neutres et des rapports de branchement

Parallèlement à la mesure des distributions de vitesses des molécules neutres évaporées, la méthode *COINTOF-VMI* permet d'extraire l'efficacité de détection des molécules neutres ϵ_0 et par conséquent les rapports de branchement associés aux différentes voies de dissociation observées [58] [57].

4.1. Mesure de l'efficacité de détection des molécules neutres

La mesure de l'efficacité de détection ϵ_0 nécessite de séparer spatialement les différents ions moléculaires, issus de la dissociation de l'agrégat incident. La figure 1.9 a) présente la méthode utilisée pour la dissociation de l'hexamère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Lors de cette expérience, une tension de *pusher* (-2050 V) a été appliquée pour dévier les ions résultant d'une ou plusieurs évaporations. Cela permet de les séparer entre eux, et du faisceau incident, suivant l'axe y du détecteur. Ces ions étant chargés positivement, ils subissent la différence de potentiel, imposée par la tension de *pusher*, et sont déviés vers des valeurs négatives suivant l'axe y du détecteur.

La courbe noire de la figure 1.9 a) représente la projection, suivant l'axe y , de la position des impacts des fragments chargés, pour une multiplicité de détection supérieure ou égale à un. Dans ce cas, les événements où seul le fragment chargé a été détecté sont également pris en compte. La courbe rouge correspond quant à elle aux événements dont la multiplicité détectée est strictement de deux et dont la différence de temps d'arrivée, entre le fragment chargé et la molécule neutre, correspond à l'évaporation d'une seule molécule de méthanol. Un seul pic est alors observé dans la courbe rouge. Il correspond à la position suivant l'axe y des ions $H^+(CH_3OH)_5$, résultant de l'évaporation d'une molécule de méthanol.

La courbe noire est reproduite par une somme de fonctions de gaussiennes (courbe noire pointillée) et la courbe rouge par une seule fonction gaussienne (courbe rouge pointillée). La même fonction gaussienne a été utilisée pour reproduire le pic associé à l'évaporation d'une molécule de méthanol ($-15,2 \text{ mm} \leq y_l \leq -13,5 \text{ mm}$) dans la courbe noire, que celle utilisée pour une multiplicité détectée de deux. Seul un facteur de normalisation a été introduit pour tenir compte de la différence d'événements associés à ce canal, entre les deux conditions d'analyse.

L'efficacité de détection des molécules neutres de méthanol ε_0 est ensuite obtenue en faisant le rapport entre le nombre d'ions $H^+(CH_3OH)_5$ détectés en corrélation avec la molécule de méthanol évaporée (issu de la courbe rouge) et le nombre total d'ions $H^+(CH_3OH)_5$ détectés (issu de la courbe noire) :

$$\varepsilon_0 = \frac{N_{1d}^{(6)}}{N_{1d,tot}^{(6)}} = \frac{N_i^{(6)} \sigma_6 e R_1^{(6)} \varepsilon_+ \varepsilon_0}{N_i^{(6)} \sigma_6 e R_1^{(6)} \varepsilon_+} \quad (1.5)$$

avec :

- $N_{1d}^{(6)}$ le nombre d'ions $H^+(CH_3OH)_5$ détectés en corrélation avec la molécule de méthanol évaporée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_6$,
- $N_{1d,tot}^{(6)}$ le nombre total d'ions $H^+(CH_3OH)_5$ détectés,
- σ_6 la section efficace de dissociation de l'agrégat $H^+(CH_3OH)_6$,
- e l'épaisseur de cible d'argon utilisée,
- $R_1^{(6)}$ le rapport de branchement du canal de dissociation correspondant à l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_6$,
- ε_+ l'efficacité de détection de l'ion $H^+(CH_3OH)_5$.

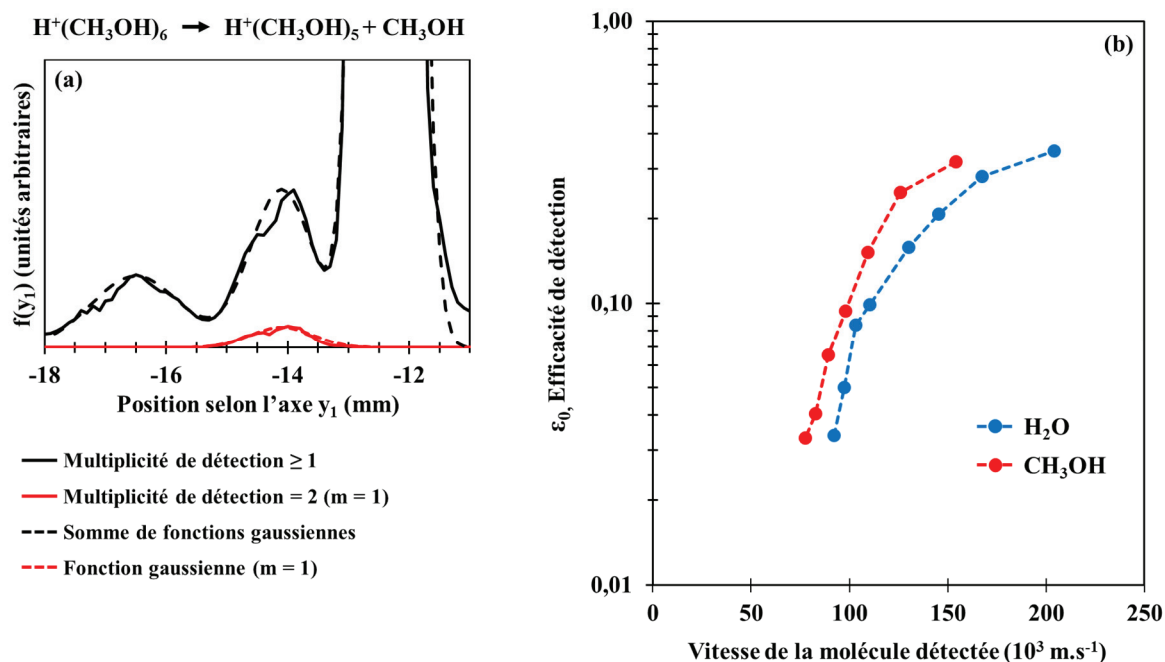


Figure 1.9 : a) Distribution d'impact du premier fragment détecté : projection sur l'axe vertical, y , des événements de multiplicité détectée supérieure ou égale à un (courbe noire continue) et pour les événements de multiplicité détectée égale à deux, associés à l'évaporation d'une molécule de méthanol (courbe rouge continue) par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_6$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Reproduction de ces distributions d'impacts par une (courbe rouge pointillée) et une somme (courbe noire pointillée) de fonctions gaussiennes. b) Efficacités de détection d'une molécule de méthanol (courbe rouge) et d'une molécule d'eau (courbe bleue), en fonction de sa vitesse, mesurées pour un même jeu de galettes à micro-canaux, utilisées dans le détecteur COINTOF-VMI du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (DIAM) de l'Institut de Physique des 2 Infinis (IP2I).

La figure 1.9 b) présente les efficacités de détection mesurées pour une molécule de méthanol neutre (courbe rouge) et une molécule d'eau neutre (courbe bleue), en fonction de leurs vitesses, pour un même jeu de galettes à micro-canaux. L'efficacité de détection de ces deux molécules neutres présentent la même dépendance avec la vitesse de la molécule : lorsque cette dernière croît, l'efficacité de détection mesurée augmente et semble tendre vers un maximum ($\epsilon_0 \sim 0,4$). Cette efficacité ne peut dans tous les cas pas dépasser l'efficacité géométriques des galettes MCP qui est de l'ordre de 60 % [60]. Les efficacités de détection mesurées ici sont absolues et sont propres à l'expérience ; les différentes coupes réalisées dans l'analyse (par exemple en S_x et S_y) et le réglage des seuils des discriminateurs influent sur l'efficacité finale mesurée. Pour les molécules de méthanol les efficacités varient de 3,3 % pour

$v = 77.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ ($H^+(CH_3OH)_5$ d'énergie 8 keV) à 31,8 % pour $v = 154.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ ($H^+(CH_3OH)_2$ d'énergie 8 keV), contre 3,4 % pour 92.10^3 m.s^{-1} ($H^+(H_2O)_{10}$ d'énergie 8 keV) à 34,7 % pour $v = 204.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ ($H^+(H_2O)_2$ d'énergie 8 keV).

Pour une même vitesse incidente, les molécules de méthanol ont une meilleure efficacité de détection. À vitesse constante, la masse d'une molécule d'eau étant inférieure à celle du méthanol, l'énergie transmise lors de l'impact de la molécule sur les *MCP* sera moindre. Ceci se traduit ici par une efficacité de détection plus faible : 5 % d'écart au maximum entre les deux molécules pour les faibles vitesses.

Les efficacités de détection peuvent différer d'un jeu de *MCP* à un autre. Lors des différentes expériences réalisées, trois jeux de détecteurs ont été utilisés :

- le premier dont les efficacités de détection sont présentées ici,
- un second avec des efficacités de détection plus faibles ($\sim 10\%$),
- et un troisième dont les efficacités mesurées sont similaires à celles du premier.

Les efficacités de détection ont été mesurées pour chaque détecteur utilisé pour une même tension de polarisation (-1450 V) et un même réglage des discriminateurs.

4.2. Mesure des rapports de branchement

A partir de la mesure de l'efficacité de détection des molécules neutres, il est possible de calculer les rapports de branchement, pour chaque canal de dissociation observé. Suite à une collision avec un atome d'argon, l'agrégat moléculaire peut relaxer en évaporant une ou plusieurs molécules. L'ion résultant de l'évaporation peut alors être détecté en corrélation avec au moins une des m molécules évaporées. Pour l'hexamère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_6$, le nombre d'ions résultant de l'évaporation de m molécules $N_{m,d}^6$, détectés en corrélation avec au moins une des m molécule de méthanol, peut être calculé :

$$N_{m,d}^6 = N_{diss}^6 R_m^6 \varepsilon_+ F(\varepsilon_0, 6, m) \quad (1.6)$$

avec :

- N_{diss}^6 le nombre d'agrégats incidents dissociés,
- R_m^6 le rapport de branchement pour l'évaporation de m molécule(s) de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_6$,

- ε_+ l'efficacité de détection de l'ion $H^+(CH_3OH)_{6-m}$,
- ε_0 l'efficacité de détection de la molécule de méthanol à la vitesse considérée,
- $F(\varepsilon_0, 6, m)$ la probabilité de détection d'au moins une molécule de méthanol parmi les m molécules évaporées [57].

En considérant l'efficacité de détection des fragments chargés constante [65] et sachant que la somme des rapports de branchement fait un, le rapport de branchement du premier canal d'évaporation peut être exprimé en fonction de l'efficacité de détection des molécules de méthanol et du nombre d'événements mesuré pour les différents canaux de dissociation [57]. Les rapports de branchement des autres canaux d'évaporation peuvent alors être déterminés en fonction de celui du premier canal. Le calcul de l'ensemble des rapports de branchement ne nécessite donc la connaissance que de l'efficacité de détection des molécules neutres et du nombre d'événements détectés, pour chaque canal.

5. Calculs de chimie quantique basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Des calculs de chimie quantique, basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*), ont été réalisées par le groupe *IPM* pour étudier les structures et la stabilité de différents agrégats moléculaires, ainsi que celles de différents fragments issus de leurs dissociations. Ces calculs sont systématiquement effectués avec le même niveau de théorie : M06-2X/6-311++G(2df,p) [66] avec le programme Gaussian-09D01 [67]. Tous les ions produits sont calculés dans leurs états singulets de spin électronique et leurs fréquences sont calculées pour confirmer qu'il s'agit bien d'un minimum local, de la surface d'énergie potentielle.

Lors de l'étude de l'évolution d'un chemin de réaction (*Intrinsic Reaction Coordinates – IRC*), les états de transitions (*Transition State – TS*) – ils permettent de connecter les réactifs et les produits – sont obtenus avec le même niveau de théorie que précédemment et leurs fréquences sont également calculées.

Tous les niveaux d'énergies sont corrigés de l'énergie vibrationnelle du point zéro (*Zero-Point Vibrational Energy – ZPVE*). L'évaluation des ZPVE a été faite en utilisant le facteur

d'échelle obtenu dans la littérature (0.9663) pour le niveau de théorie le plus proche de celui utilisé dans les calculs (M05-2X/6-311+G(2df,p)) [68]. Il a été montré que la procédure M06-2X donnait des hauteurs de barrières énergétiques très précises pour différents systèmes étudiés [69].

6. Les calculs de Dynamique Moléculaire Statistique

Les calculs de dynamique moléculaire statistique (*SMD*) permettent d'apporter des informations nouvelles pour aider à la compréhension des propriétés de molécules ou d'agrégats moléculaires. Ces simulations permettent de modéliser les interactions entre molécules, leurs liaisons, les forces et toutes les contraintes au cours du temps, pour les confronter directement aux expériences.

Les calculs de *SMD* sont réalisés par Florent Calvo, théoricien au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (*LiPhy*) de Grenoble. Les calculs sont organisés en trois étapes successives [70] [71] :

- Le système est initialement à l'équilibre thermique à une température de 100 K pendant 10 ps.
- Une énergie d'excitation interne est obtenue par tirage aléatoire dans une distribution plate (2-6 eV) et convertie rapidement en énergie cinétique atomique. L'objectif ici n'est pas de modéliser la collision et l'excitation électronique qui en découle. Cette énergie vibrationnelle peut être distribuée complètement sur tous les modes de vibration de l'ensemble de l'agrégat (excitation uniforme) ou bien localisée dans une des molécules (excitation localisée).
- Après une nanoseconde, les différents fragments issus de l'agrégat sont identifiés et leurs énergies cinétiques, et donc leurs vitesses, sont calculées.

Dans la simulation, le temps évolue de façon discrète par pas de 0,25 fs. La position et la vitesse de chaque atome sont alors calculées par résolution des équations classiques du mouvement. Les forces d'interaction calculées dérivent d'un potentiel fixé empiriquement. A titre d'exemple, une animation de la trajectoire du tétramère d'eau protoné $H^+(H_2O)_4$ est disponible dans les informations supplémentaires de la référence [72].

A l'image de ce qui est fait dans l'expérience, les événements sont classés en fonction du nombre de molécules évaporées au moment de la détection. La trajectoire d'un événement s'arrête lorsque l'énergie de l'ion fils, résultant des évaporations successives, est inférieure à l'énergie de dissociation de l'ion en question, ou que le temps écoulé dépasse la nanoseconde. Les distributions de vitesses extraites sont le résultat de 10^5 trajectoires indépendantes, simulées pour chaque agrégat étudié. Ces distributions peuvent ensuite être comparées aux résultats expérimentaux obtenus sur *DIAM*.

Conclusion

Le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (*DIAM*), développé par le groupe *IPM* de l'Institut de Physique des 2 Infinis de Lyon (*IP2I*), permet de produire des agrégats moléculaires protonés de petite taille, aussi appelés nanogouttes, contenant jusqu'à une dizaine de molécules. La source du dispositif d'irradiation permet la production de nanogouttes pures ou mixtes, dont la composition dépend des pressions partielles de molécules introduites dans la source. Une fois formés, les agrégats protonés sont sélectionnés en énergie et en masse et entrent dans la chambre de collision. Les nanogouttes se retrouvent alors excitées à la suite d'une collision unique avec un atome d'argon. La stabilité du dispositif permet de conduire les expériences durant plusieurs jours, sans modifier le faisceau, et ainsi étudier le caractère statistique de la relaxation d'un agrégat moléculaire.

Avec la méthode de détection *COINTOF-VMI*, les fragments neutres et le fragment chargé issus de la dissociation d'un même agrégat moléculaire, sont détectés en coïncidence. En combinant un jeu de galettes à micro-canaux et une anode à fils, ce système permet de mesurer à la fois les différences de temps d'arrivée entre les fragments neutres et chargés, et la position des impacts des fragments sur le détecteur. Les histogrammes des différences de temps d'arrivée, appelés ici spectres de masse *COINTOF*, permettent d'identifier les différentes voies de dissociation observées, suite à la relaxation de la nanogoutte. Les positions des impacts des fragments chargés et neutres, sur le plan du détecteur, sont ensuite mesurées avec l'anode à fil. La distribution radiale de la position des impacts peut alors être calculée pour tous les fragments neutres, issus d'une même voie de dissociation.

Cette distribution d'impacts des molécules neutres permet de mesurer la distribution de vitesses des molécules évaporées lors de la dissociation de l'agrégat incident. Pour cela, l'équipe *IPM* utilise la méthode *unfolding* basée sur le théorème des probabilités de Baye, dont l'étape d'apprentissage est réalisée en utilisant la simulation Monte Carlo du détecteur.

Cette simulation permet aussi d'étudier l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules par une même nanogoutte.

Les expériences menées à l'*IP2I* sur *DIAM* sont associées à des calculs théoriques permettant d'apporter des informations et un éclairage nouveau sur les phénomènes observés expérimentalement. Les calculs de chimie quantique, basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, renseignent sur l'état fondamental de ces petits agrégats. Les calculs de dynamique moléculaire statistique permettent la prise en compte de la large gamme de dépôts d'énergie mis en jeu par la collision à haute vitesse.

Chapitre 2: Thermalisation dans une nanogoutte de méthanol protonée

À la suite de l'excitation d'une des molécules de la nanogoutte, la mesure de la distribution de vitesses des molécules évaporées permet d'accéder à la dynamique de la relaxation de la nanogoutte. Dans ce chapitre sont présentés les résultats des mesures de distribution de vitesses d'une molécule évaporée par une nanogoutte de méthanol protonée $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$, après collision à haute vitesse avec un atome d'argon. Les distributions expérimentales seront comparées aux distributions calculées par dynamique moléculaire statistique (*SMD*) et l'ensemble des résultats sera comparé aux résultats disponibles dans la littérature. La comparaison sera notamment réalisée avec les résultats précédemment obtenus sur les agrégats d'eau protonés dans des conditions analogues [72]. Les distributions de vitesses mesurées pour l'évaporation de deux et de trois molécules seront également présentées et analysées à partir des résultats obtenus pour l'évaporation d'une seule molécule.

1. Les nanogouttes de méthanol protonées

Les nanogouttes, ou agrégats de méthanol protonés, sont formées à l'aide du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaire (*DIAM*) de l'Institut de Physique des 2 infinis (*IP2I*) de Lyon. La taille de ces nanogouttes est définie par le nombre de molécules dont elles sont constituées : de deux à huit molécules de méthanol dans ce travail.

La figure ci-dessous présente les structures de ces nanogouttes, pour chaque taille étudiée expérimentalement, dans leur état fondamental (0 K). Ces structures ont été calculées par le groupe *IPM* par une méthode théorique de chimie quantique basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité *MO6-2X* [66] avec le package *Gaussian-09D01* [67].

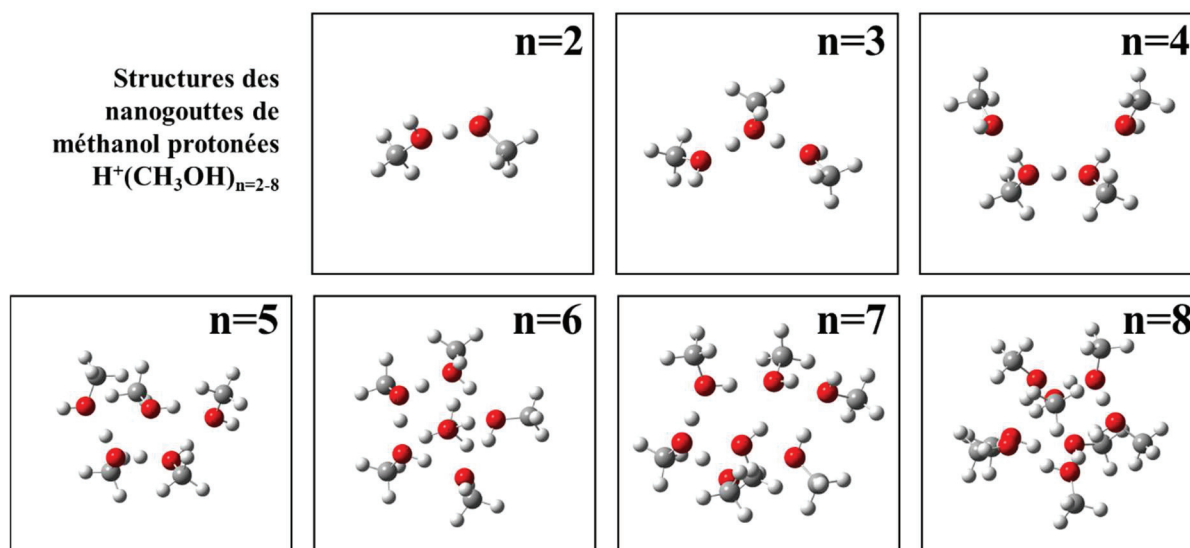


Figure 2.1 : Structures des nanogouttes de méthanol protonées $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$, calculées pour l'état fondamental, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)).

Chaque structure présente n molécules de méthanol CH_3OH et un proton H^+ . Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, les atomes de carbone en gris foncé et ceux d'hydrogène en gris clair. Les liaisons covalentes à l'intérieur des molécules sont matérialisées, tandis que les liaisons hydrogène qui maintiennent les molécules liées les unes aux autres ne sont pas représentées.

Dans le cas du dimère ($n = 2$), le proton est situé entre les atomes d'oxygène de chaque molécule et permet d'assurer la stabilité de l'agrégat. Lorsqu'une molécule de méthanol est ajoutée pour former un trimère ($n = 3$), un nouvel atome d'hydrogène est « partagé » entre les atomes d'oxygène des deux molécules pour former une liaison hydrogène. Il s'agit de la liaison caractéristique de l'eau liquide. Cette liaison entre deux molécules reste plus faible que les liaisons covalentes qui lient les atomes dans chaque molécule. La molécule d'eau H_2O possédant deux atomes d'hydrogène, chaque molécule a la capacité de former deux nouvelles liaisons hydrogène. Dans le cas du méthanol, une de ces liaisons est bloquée par la présence du groupe méthyl CH_3 . Le nombre de liaisons hydrogène possibles entre les molécules est donc réduit dans le cas des nanogouttes de méthanol.

Pour les nanogouttes contenant jusqu'à quatre molécules de méthanol ($n \leq 4$), les structures les plus stables, calculées ici, sont de forme linéaire. Toutefois, à partir du tétramère ($n = 4$), des formes linéaires et cycliques sont possibles [73]. Pour les nanogouttes contenant cinq molécules ou plus ($n \geq 5$), les formes cycliques semblent être privilégiées, maximisant

ainsi le nombre de liaisons hydrogène possibles entre les molécules. Cependant, lorsque la température des agrégats augmente (190 K), la forme linéaire est privilégiée pour les nanogouttes contenant jusqu'à six molécules de méthanol [74] [75]. Il est important de noter qu'à une température donnée, plusieurs isomères peuvent coexister tel que cela a été montré par les expériences de spectroscopie infrarouge [76].

2. Évaporation d'une molécule de méthanol

2.1. Reconstruction de la distribution de vitesses d'une molécule de méthanol évaporée

Les nanogouttes étudiées expérimentalement contiennent entre deux et huit molécules de méthanol. Leur énergie est fixée à 8 keV, ce qui se traduit par des vitesses, dans le référentiel du laboratoire, allant de $77,5 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ pour l'agrégat $H^+(CH_3OH)_8$ à $154 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ pour $H^+(CH_3OH)_2$. Une certaine quantité d'énergie est déposée localement dans une molécule de la nanogoutte par une collision unique entre cette dernière et un atome d'argon. La collision entraîne une excitation électronique d'une des molécules sur un temps très court (quelques femtosecondes) comparé au temps caractéristique de la dynamique des noyaux atomiques [77]. Cette excitation électronique est alors convertie en énergie d'excitation vibrationnelle sur des temps inférieurs à 100 fs [78]. Dans ces gammes de vitesses, l'énergie déposée est de l'ordre de 0 à 12 eV, avec environ 80 % des collisions entraînant une énergie d'excitation inférieure à 4 eV [79]. Cette énergie est donc, dans la majorité des cas, supérieure à l'énergie de liaison des molécules de méthanol dans l'agrégat : 1,51 eV pour $H^+(CH_3OH)_2$ et 0,93 eV pour $H^+(CH_3OH)_3$ [80] [81]. La relaxation de ces agrégats moléculaires se traduit alors majoritairement par l'évaporation d'une ou plusieurs molécules de la nanogoutte (cf. Figure 2.2).

La figure 2.2 ci-dessous présente les spectres de masse *COINTOF* des fragments chargés issus de la dissociation du dimère (figure de gauche) et du trimère (figure de droite) de méthanol protoné, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Ces spectres de masse *COINTOF* sont les histogrammes des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé, lors de la détection d'un seul fragment neutre (courbe noire) et de deux

fragments neutres (courbe rouge pointillée). Ces différences de temps d'arrivée sont caractéristiques de la masse du fragment chargé qui est accéléré dans la zone d'accélération du détecteur, le fragment neutre ne subissant pas cette accélération (cf. Chapitre 1). La relaxation du système conduit à l'évaporation d'une ou plusieurs molécules de méthanol :



Ces canaux de dissociation sont identifiés sur les deux spectres de masse par le nombre de molécules évaporées m associé à la masse du fragment chargé détecté. Les fragments CH_3^+ et H^+ correspondent à différentes voies de fragmentation de l'ion moléculaire $H^+(CH_3OH)$.

Pour le dimère de méthanol ($n = 2$), un pic supplémentaire apparaît pour une valeur de différence de temps d'arrivée d'environ 200 ns. Ce pic correspond à la détection du diméthyléther protoné $(CH_3)_2OH^+$ issu d'une réaction entraînant l'élimination d'une molécule d'eau [82]. Cette réaction sera présentée et discutée en détail dans le chapitre 4.

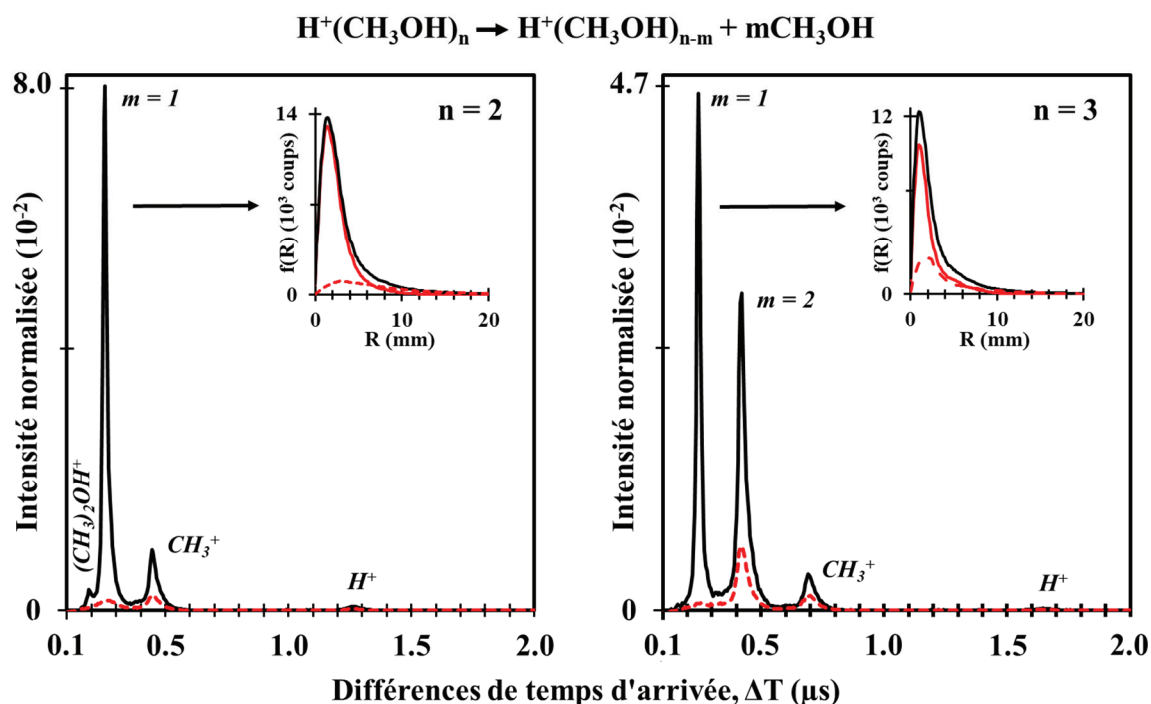


Figure 2.2 : Spectres de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation des agrégats $H^+(CH_3OH)_2$ (figure de gauche) et $H^+(CH_3OH)_3$ (figure de droite) d'énergie incidente 8 keV induite par collision avec un atome d'argon : histogramme des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection d'un seul fragment neutre (courbe noire) et de deux fragments neutres (courbe rouge pointillée). En insert, la distribution d'impacts des fragments neutres associée à la détection de l'ion $H^+(CH_3OH)_{n-1}$: détection d'un seul fragment neutre (courbe noire) et détection de deux fragments neutres (courbe rouge pointillée). Le nombre d'événements dans la courbe rouge pointillée tient compte de l'efficacité de détection des fragments neutres. La courbe rouge qui résulte de la soustraction des deux courbes précédentes correspond à la détection des molécules de méthanol non dissociées.

Dans les deux spectres de masse COINTOF de la figure 2.2, une quantité non négligeable d'événements à deux fragments neutres détectés est présente pour le canal de dissociation correspondant à l'évaporation d'une seule molécule de méthanol ($n = 2 : 0,22 \mu s \leq \Delta T \leq 0,30 \mu s$, $n = 3 : 0,20 \mu s \leq \Delta T \leq 0,30 \mu s$). À la différence des nanogouttes d'eau, où cela n'avait pas été observé [58], la présence d'événements à trois fragments (deux neutres et un chargé), pour ces différences de temps d'arrivée, met en évidence la possibilité d'observer la dissociation d'une molécule de méthanol de l'agrégat. L'étude de cette dissociation sera l'objet du chapitre 3. Dans ce chapitre nous ciblons l'étude des molécules évaporées non dissociées. Pour cela, lors de l'analyse des spectres de masse associés à la détection d'un seul fragment

neutre, il faut tenir compte de la possibilité que le fragment neutre détecté soit un des fragments d'une molécule de méthanol. En effet, compte tenu des efficacités de détection des fragments neutres (cf. Chapitre 1), un des deux fragments issus de la dissociation d'une molécule de méthanol de l'agrégat peut ne pas être détecté. Une proportion non négligeable de ces fragments peut alors contribuer à la détection d'un seul fragment neutre dans l'expérience. Dans la figure en insert de la figure 2.2, la courbe noire correspond à la distribution d'impact incluant tous les événements associés à la détection d'un seul fragment neutre. La différence de temps d'arrivée correspondant est caractéristique de la détection d'un ion $H^+(CH_3OH)_{n-1}$. Les distributions d'impact des molécules de méthanol évaporées et non dissociées (courbes rouges) ont été obtenues en soustrayant la distribution d'impact à deux neutres mesurée (courbes rouge pointillées) à celle mesurée à un seul fragment neutre détecté (courbe noire). Pour chaque taille de nanogouttes, la proportion d'événement à deux neutres à soustraire tient compte de l'efficacité de détection des fragments de la molécule dans les conditions de l'expérience. C'est cette distribution d'impacts (courbe rouge) qui est alors utilisée pour obtenir la distribution de vitesses des molécules de méthanol évaporées.

Pour les tailles supérieures (entre 4 et 8 molécules), il n'a pas été observé de contribution significative d'événements à deux fragments neutres, associés à l'évaporation d'une seule molécule de méthanol. Dans ce cas, la distribution d'impacts associée à la détection de l'ion $H^+(CH_3OH)_{n-1}$ et d'un seul fragment neutre est directement utilisée pour obtenir la distribution de vitesse des molécules de méthanol évaporées.

2.2. *Distribution de vitesses d'une molécule de méthanol évaporée pour différentes tailles de nanogouttes*

Les distributions de vitesses d'une molécule de méthanol évaporée, non dissociée, à la suite d'une collision avec un atome d'argon sont présentées dans la figure 2.3. Ces distributions ont été obtenues à partir des distributions d'impacts mesurées (cf. Chapitre 1), pour des agrégats protonés, d'énergie 8 keV, contenant un nombre donné n de molécules : de deux à huit molécules de méthanol.

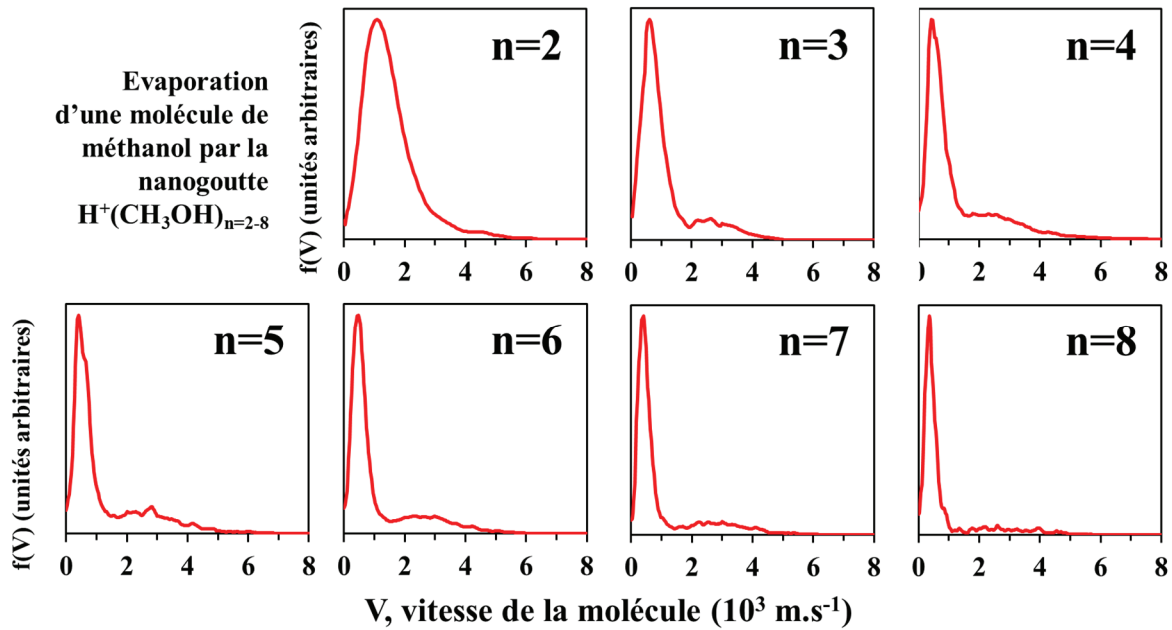


Figure 2.3 : Distribution de vitesses expérimentale d'une molécule de méthanol évaporée par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

Pour l'ensemble des mesures, les vitesses des molécules de méthanol évaporées balayent une gamme de vitesses continue de 0 à 8000 m.s^{-1} . Pour un nombre de molécules supérieur à trois, les résultats mettent en évidence la présence d'une distribution bimodale : une distribution à basses vitesses entre 0 et 1500 m.s^{-1} , et une seconde distribution nettement séparée de la première et associée à de plus hautes vitesses entre 1500 et 5000 m.s^{-1} . La partie basse vitesse s'affine et son maximum se décale vers les basses vitesses quand le nombre de molécules croît. Contrairement à la partie basse vitesse, la composante à haute vitesse ne se décale pas sensiblement quand le nombre de molécules dans la nanogoutte varie, le maximum restant situé autour de 2300 m.s^{-1} .

Le comportement observé ici pour les nanogouttes de méthanol est analogue à celui observé précédemment pour les nanogouttes d'eau [58] [72]. Dans le cas des nanogouttes d'eau, la partie basse vitesse avait pu être reproduite par une distribution de Maxwell-Boltzmann. Pour un système macroscopique thermalisé, la théorie de Boltzmann suppose une équipartition de l'énergie. En première hypothèse, ces événements peuvent donc, comme dans le cas de l'eau, être associés à l'évaporation d'une molécule après une complète redistribution de l'énergie dans la nanogoutte. L'augmentation du nombre de molécules a pour conséquence d'augmenter le nombre de degrés de liberté disponibles pour redistribuer l'énergie. Il y a donc en moyenne

moins d'énergie associée à l'évaporation d'une molécule, entraînant de plus faibles vitesses lorsque le nombre de molécules dans la nanogoutte augmente. De même, par analogie avec ce qui avait été observé pour les nanogouttes d'eau protonées, la contribution à haute vitesse peut être interprétée comme la présence d'événements dits « non-ergodiques ». Dans ce cas, la molécule est évaporée avant la complète redistribution de l'énergie dans l'ensemble de la nanogoutte, favorisant l'évaporation d'une molécule avec une vitesse plus élevée que celle attendue.

2.3. Comparaison avec les distributions de vitesses calculées par Dynamique Moléculaire Statistique

Des calculs de dynamique moléculaire statistique (*SMD*) ont été réalisés par Florent Calvo au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (*LIPhy*) de Grenoble (cf. Chapitre 1) [70]. La figure 2.4 présente les résultats obtenus pour l'évaporation d'une seule molécule par des agrégats de méthanol protonés, contenant de deux à huit molécules de méthanol.

Pour chaque taille d'agrégat, trois courbes sont présentées avec, pour chacune d'elles, des hypothèses d'excitation différentes :

- La courbe noire est obtenue en distribuant l'énergie d'excitation de manière statistique sur l'ensemble des molécules de la nanogoutte.
- La courbe verte est obtenue pour un dépôt d'énergie localisé sur l'ion moléculaire $H^+(CH_3OH)$.
- La courbe bleue est obtenue pour un dépôt d'énergie localisé sur une des molécules de méthanol neutres choisie de manière aléatoire.

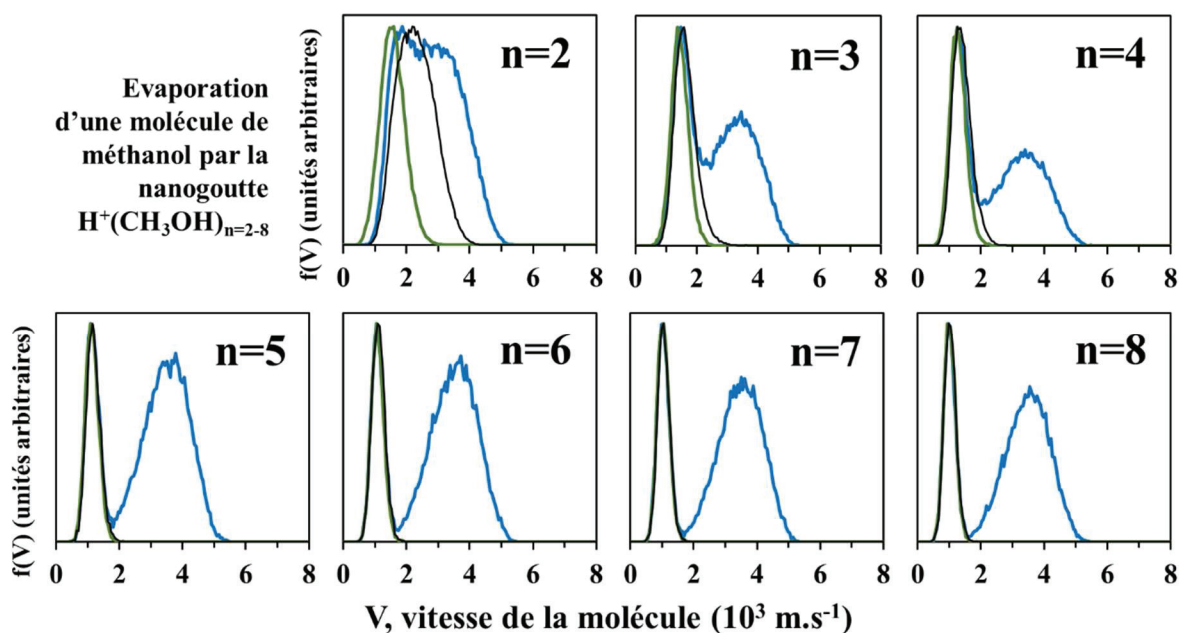


Figure 2.4 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ avec différentes hypothèses : une excitation uniforme sur tous les modes de vibration (courbes noires), une excitation localisée sur une des molécules de méthanol neutre (courbes bleues) et une excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée (courbes vertes). Les courbes sont normalisées à leur maximum respectif.

La distribution de vitesse calculée avec l'hypothèse d'une excitation uniforme (courbe noire) est une distribution de Maxwell-Boltzmann avec un comportement analogue à celui observé pour la partie basse vitesse des distributions expérimentales. Les largeurs à mi-hauteur (ΔV), les vitesses moyennes ($\langle V \rangle$) et la vitesse du maximum d'intensité (V_0) diminuent rapidement puis plus doucement lorsque la taille de la nanogoutte augmente :

- $n = 2$: $\Delta V = 1619 \text{ m.s}^{-1}$, $\langle V \rangle = 2334 \text{ m.s}^{-1}$, $V_0 = 850 \text{ m.s}^{-1}$.
- $n = 5$: $\Delta V = 394 \text{ m.s}^{-1}$, $\langle V \rangle = 1162 \text{ m.s}^{-1}$, $V_0 = 670 \text{ m.s}^{-1}$.
- $n = 8$: $\Delta V = 403 \text{ m.s}^{-1}$, $\langle V \rangle = 1027 \text{ m.s}^{-1}$, $V_0 = 590 \text{ m.s}^{-1}$.

Toutefois, ce mode d'excitation ne reproduit pas la forme bimodale des distributions de vitesses mesurées expérimentalement. Comme dans le cas de l'eau, l'excitation uniforme ne permet pas de reproduire la présence d'évaporations de molécules à hautes vitesses.

Ces événements ne sont reproduits que dans le cas d'un dépôt d'énergie localisé dans une des molécules de méthanol neutres (courbes bleues). Ils se situent majoritairement avec des vitesses comprises entre 2000 et 5000 m.s^{-1} .

Pour les grandes tailles d'agrégats ($n = 5$ à 8), le lieu du dépôt d'énergie n'a pas d'influence sur la forme et la position des parties basses vitesses des distributions calculées. De plus, celles-ci sont semblables à celles obtenues avec l'hypothèse d'une excitation uniforme. Les largeurs des distributions ainsi que les vitesses moyennes sont les mêmes, quelque-soit le mode d'excitation. Ce comportement est celui qui avait été observé pour toutes les tailles de nanogouttes d'eau étudiées ($n = 2$ à 10). L'évaporation se produit alors depuis un système à l'équilibre, tel que prédit par la théorie de Boltzmann à l'échelle macroscopique.

Cependant, pour de petites tailles d'agrégats ($n = 2$ à 4 molécules), la forme de la partie basse vitesse des distributions dépend du lieu de l'excitation initiale : la molécule de méthanol protonée, ou une des molécules neutres. Ce qui n'était pas le cas pour les nanogouttes d'eau pures. Toutefois, cela avait été observé avec les agrégats mixtes protonés contenant une molécule de pyridine et plusieurs molécules d'eau $H^+Py(H_2O)_{n=1-4}$ [30]. Suite à l'excitation de la molécule de pyridine, l'évaporation d'une molécule d'eau se fait avec des vitesses plus faibles, dues à un transfert incomplet de l'énergie depuis la pyridine vers les molécules d'eau. L'analogie peut être faite ici avec les agrégats de méthanol, bien qu'il s'agisse de nanogouttes pures. Lorsque l'énergie est déposée dans la molécule protonée, la vitesse moyenne de la distribution est plus faible qu'après l'excitation d'une des molécules neutres. Ces différences de vitesses moyennes sont d'autant plus importantes que le nombre de molécules dans l'agrégat diminue : 32 m.s^{-1} pour le tétramère ($n = 4$), 119 m.s^{-1} pour le trimère ($n = 3$) et 379 m.s^{-1} pour le dimère ($n = 2$). Contrairement à ce qui a été observé avec les nanogouttes d'eau pures, avec les petites tailles d'agrégats de méthanol, l'évaporation d'une molécule semble pouvoir se faire hors équilibre, avant la complète redistribution de l'énergie.

Enfin pour le dimère protoné de méthanol ($n = 2$), la partie basse vitesse de la distribution, à la suite de l'excitation de la molécule neutre, est différente de celle obtenue avec une excitation uniforme. Cela n'est pas observé pour les deux tailles supérieures ($n = 3$ et 4) où seule l'excitation de la molécule protonée donne des largeurs de vitesses plus faibles. La non prise en compte de la mobilité du proton, dans le modèle, atteint peut-être ici ses limites. Néanmoins, un tel comportement n'a pas été observé avec les agrégats d'eau [58] ; les distributions calculées avec les différentes hypothèses étaient les mêmes, aussi bien pour les petites que les grandes tailles de nanogouttes (jusqu'à 10 molécules d'eau).

Les distributions de vitesses calculées par dynamique moléculaire statistique peuvent être comparées quantitativement aux distributions de vitesses mesurées.

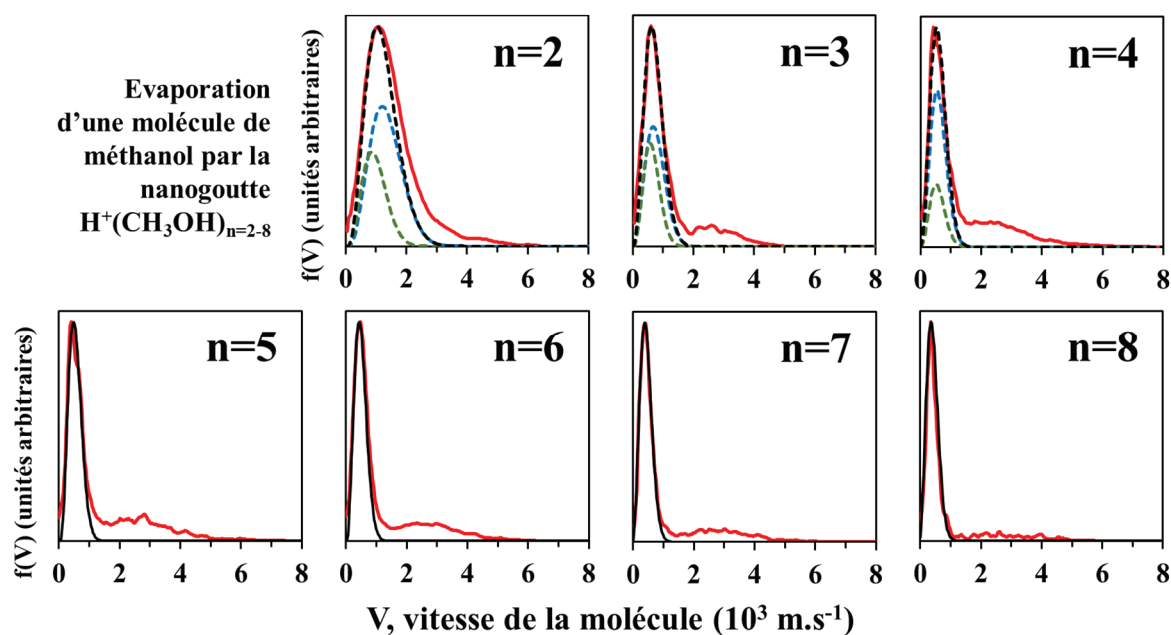


Figure 2.5 : Évaporation d'une molécule de méthanol pour les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=5-8}$: distributions de vitesses mesurées expérimentalement (courbe rouge), distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule de méthanol avec excitation localisée sur une des molécules de méthanol neutre (courbe bleue pointillée) et avec excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée (courbe verte pointillée), somme des distributions de vitesses obtenues avec les deux excitations (courbes noire pointillée). Distributions de vitesses calculées par SMD suite à une excitation uniforme sur tous les modes de vibration (courbe noire).

Pour les grandes tailles d'agrégats ($n = 5$ à 8), les parties basses vitesses des distributions théoriques étant les mêmes, seules celles obtenues à la suite d'une excitation uniforme ont été utilisées. La figure 2.5 montre, pour les tailles $n = 5$ à $n = 8$, l'excellente reproduction des largeurs des distributions expérimentales (entre 0 et 1500 m.s^{-1}) par les distributions théoriques. Les deux distributions de vitesses sont normalisées au maximum de leurs intensités respectives, et les distributions issues des calculs théoriques sont tracées avec un décalage systématique de -620 m.s^{-1} . Ce décalage entre résultats théoriques et expérimentaux avait également été observé pour les nanogouttes d'eau (-740 m.s^{-1} [58]) et les nanogouttes mixtes contenant des molécules d'eau et une molécule de pyridine (-450 m.s^{-1} [30]). Il peut être attribué notamment à la différence entre la durée de la fenêtre d'observation dans l'expérience (de 162 ns pour $n = 2$, à 323 ns pour $n = 8$) et le temps de relaxation pris dans la simulation (1 ns).

Pour les petites tailles d'agrégats ($n = 2$ à 4), le lieu initial du dépôt d'énergie a une influence sur la forme de la partie basse vitesse des distributions théoriques. Dans l'expérience, les événements enregistrés sont la superposition d'événements correspondant à l'évaporation d'une molécule après excitation d'une des molécules neutres et d'événements résultant de l'excitation de l'ion $H^+(CH_3OH)$. Pour ces tailles d'agrégats ($n = 2$ à 4), les résultats des calculs théoriques avec l'hypothèse d'une excitation localisée ont été utilisés. La distribution théorique finale (en noir continu) correspond alors à la somme des deux contributions : excitation d'une des molécules neutres (en bleu pointillé) et de l'ion $H^+(CH_3OH)$ (en vert pointillé). Les distributions théoriques sont normalisées au maximum de la distribution théorique finale et tracées avec un décalage en vitesse défini pour chaque taille de nanogoutte (-720 m.s^{-1} pour $n = 4$, -830 m.s^{-1} pour $n = 3$ et -620 m.s^{-1} pour $n = 2$). Les largeurs des distributions théoriques obtenues reproduisent alors très bien les largeurs mesurées expérimentalement. Toutefois, pour le dimère de méthanol ($n = 2$), la largeur obtenue avec les calculs théoriques semble moins large que celle de l'expérience. Cette dernière étant plus large que pour les plus grandes tailles de nanogouttes, une partie des événements non ergodiques se confond avec la partie basse vitesse, ce qui contribue à l'élargissement de la distribution.

Compte tenu de ces analyses, la partie basse vitesse des distributions de vitesses mesurées pour les agrégats contenant au moins cinq molécules de méthanol correspond à l'évaporation d'une molécule, suite à une complète redistribution de l'énergie déposée lors de la collision. Pour de plus petites tailles, la partie basse vitesse des distributions garde une trace de la localisation de l'excitation. L'évaporation d'une molécule intervient donc avant la redistribution complète de l'énergie dans l'ensemble du système.

2.4. Comparaison quantitative avec les distributions de vitesses mesurées pour les nanogouttes d'eau protonées

La partie gauche de la figure 2.6 représente la vitesse moyenne des distributions de Maxwell-Boltzmann, utilisées pour reproduire les parties basses vitesses des distributions expérimentales, en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte étudiée. Les ronds noirs sont issus des données obtenues sur les agrégats d'eau protonés [58] [72]. La partie basse vitesse avait été reproduite avec une seule distribution de Maxwell-Boltzmann. En rouge sont

représentés les résultats sur les nanogouttes de méthanol, à partir des combinaisons de distributions théoriques, discutées précédemment.

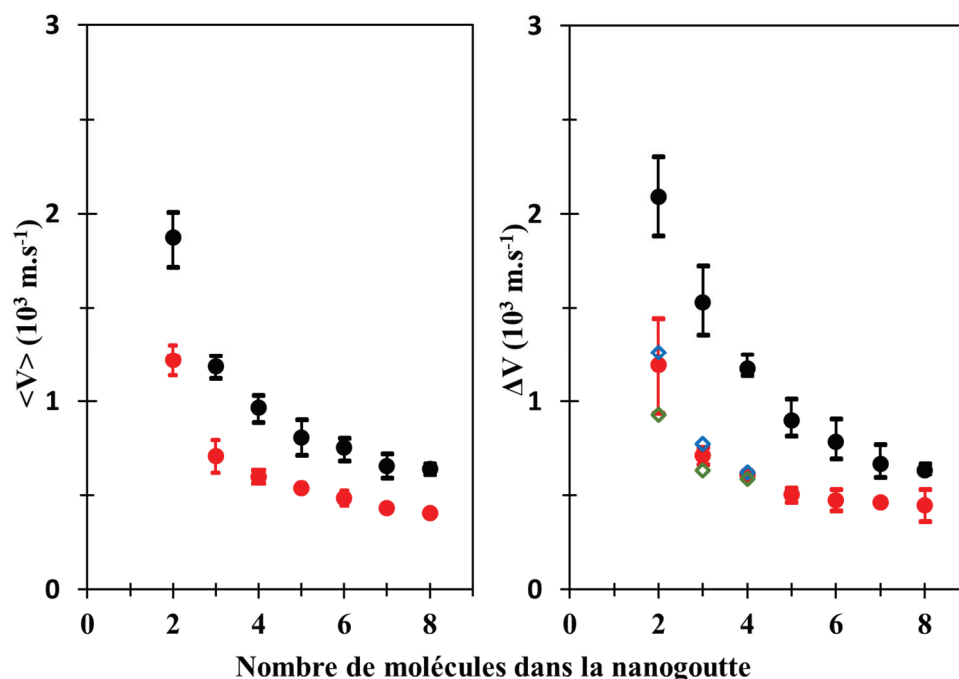


Figure 2.6 : Valeurs moyennes et largeurs à mi-hauteur de la partie basse vitesse des distributions de vitesses lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ (symboles rouges pleins) et lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par l'agrégat $H^+(H_2O)_{n=2-8}$ (symboles noirs pleins) [58]. Les symboles en losanges creux correspondent aux largeurs à mi-hauteur pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-4}$ suite à une excitation localisée soit sur une des molécules de méthanol neutres (en bleu) soit sur la molécule de méthanol protonée (en vert).

Les vitesses moyennes d'évaporation d'une molécule de méthanol sont systématiquement plus petites que celles obtenues pour l'évaporation d'une molécule d'eau. Pour une même quantité d'énergie cinétique libérée, une vitesse plus grande est attendue pour la molécule la plus légère (32 u.m.a pour le méthanol contre 18 u.m.a pour l'eau). L'écart entre ces valeurs moyennes tend à se réduire, à mesure que le nombre de molécules dans la nanogoutte augmente, jusqu'à atteindre une valeur asymptotique : 660 m.s^{-1} pour $n = 2$, 470 m.s^{-1} pour $n = 3$, 267 m.s^{-1} pour $n = 5$ et 235 m.s^{-1} pour $n = 8$. Les deux types d'agrégats suivent une même tendance : une diminution rapide de la vitesse moyenne (méthanol : 1214 m.s^{-1} pour $n = 2$ et 715 m.s^{-1} pour $n = 3$, eau : 1874 m.s^{-1} pour $n = 2$ et 1185 m.s^{-1} pour $n = 3$) avant de diminuer plus

lentement (méthanol : 599 m.s⁻¹ pour n = 4 et 407 m.s⁻¹ pour n = 8, eau : 967 m.s⁻¹ pour n = 4 et 642 m.s⁻¹ pour n = 8).

La partie droite de la figure 2.6 représente cette fois les largeurs à mi-hauteur (ΔV) des distributions de Maxwell-Boltzmann utilisées avec les nanogouttes d'eau (ronds noirs) et les largeurs des combinaisons utilisées pour les nanogouttes méthanol (ronds rouges pleins). Comme pour les vitesses moyennes, les largeurs des distributions sont plus grandes avec l'eau qu'avec le méthanol. Elles diminuent également très rapidement (méthanol : 1186 m.s⁻¹ pour n = 2 et 723 m.s⁻¹ pour n = 3, eau : 2092 m.s⁻¹ pour n = 2 et 1531 m.s⁻¹ pour n = 3) puis plus lentement lorsque le nombre de molécules augmente (méthanol : 504 m.s⁻¹ pour n = 5 et 448 m.s⁻¹ pour n = 8, eau : 898 m.s⁻¹ pour n = 5 et 634 m.s⁻¹ pour n = 8). L'écart entre les largeurs de distribution, ici aussi, se réduit : 907 m.s⁻¹ pour n = 2, 808 m.s⁻¹ pour n = 3, 205 m.s⁻¹ pour n = 7 et 186 m.s⁻¹ pour n = 8.

Pour les agrégats de méthanol, les symboles en losanges creux, sur la figure de droite, correspondent aux largeurs des distributions de Maxwell-Boltzmann suite à une excitation localisée sur la molécule protonée (en vert) et sur une des molécules neutres (en bleu). La différence de largeurs entre les deux sites d'excitation diminue avec l'augmentation du nombre de molécules (333 m.s⁻¹ pour n = 2, 142 m.s⁻¹ pour n = 3 et 33 m.s⁻¹ pour n = 4) et devient nul à partir du pentamère (non représenté dans la figure).

2.5. Valeur moyenne de l'énergie cinétique libérée lors de l'évaporation d'une molécule pour les événements de type Maxwell-Boltzmann

À partir de la moyenne des vitesses des distributions de Maxwell-Boltzmann, il est possible de calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique totale libérée (*Kinetic Energy Release – KER*) lors de l'évaporation d'une molécule :

$$\langle KER \rangle = \frac{1}{2} m_n \langle V_n^2 \rangle \left(1 + \frac{m_n}{m_i} \right) \quad (2.2)$$

où m_n et V_n sont respectivement la masse et la vitesse des molécules neutres évaporées et m_i correspond à la masse de l'ion résiduel. Pour une distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$\langle V_n^2 \rangle = \frac{3}{8} \pi \langle v \rangle^2 \quad (2.3)$$

Pour les petites tailles d'agrégats de méthanol ($n = 2$ à 4), le KER moyen (ronds rouges pleins) a été calculé en prenant en compte la contribution de chaque lieu d'excitation : l'ion $H^+(CH_3OH)$ (losanges verts creux) et l'une des molécules neutres (losanges bleus creux). L'excitation de la molécule protonée entraînant des vitesses d'évaporation plus faibles, cela se traduit ici par des KER moyens de plus faible valeur, comparés à l'excitation d'une des molécules neutres (cf. Figure 2.7). Les valeurs de KER moyens obtenus sur l'eau sont représentées en noir. En insert est affiché un zoom sur les grandes tailles d'agrégats ($n = 5$ à 8).

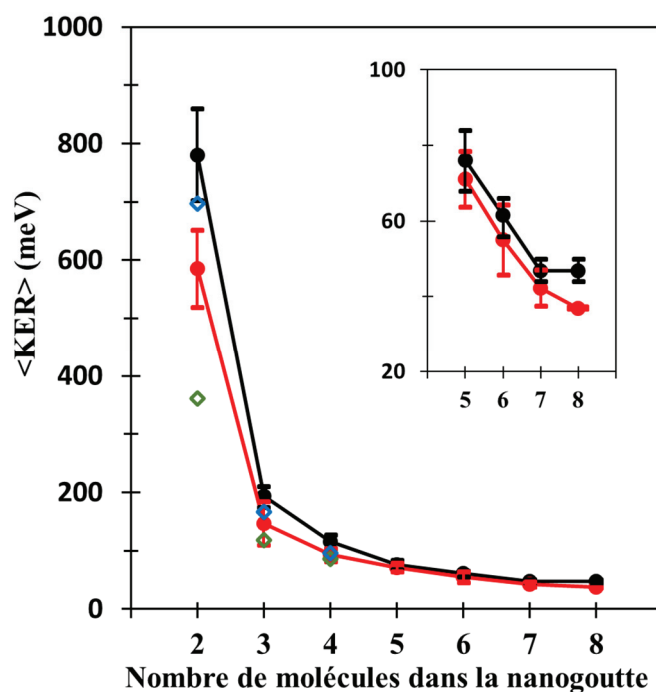


Figure 2.7 : Valeurs moyennes des énergies cinétiques totales libérées ($\langle KER \rangle$) lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ (symboles ronds rouges pleins et ligne continue) et lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $H^+(H_2O)_{n=2-8}$ (symboles ronds noirs pleins et ligne continue). Les symboles en losanges creux correspondent aux $\langle KER \rangle$ pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-4}$ à la suite d'une excitation sur une des molécules de méthanol neutre (en bleu) et sur la molécule de méthanol protonée (en vert). En insert, un zoom sur les agrégats contenant de 5 à 8 molécules.

Les valeurs de KER moyen pour les nanogouttes de méthanol suivent le même comportement que celui observé sur l'eau : une diminution rapide de l'énergie cinétique libérée

lors de la réaction (579 meV pour $n = 2$ et 150 meV pour $n = 3$), puis une diminution plus lente (93 meV pour $n = 4$ et 55 meV pour $n = 6$) jusqu'à, il semblerait, atteindre un minimum (37 meV pour $n = 8$). Les *KER* moyens obtenus avec les nanogouttes de méthanol sont systématiquement plus faibles que ceux mesurés sur l'eau.

Pour les grandes tailles d'agrégats ($n = 5$ à 8), l'écart entre les *KER* moyens de l'eau et du méthanol est très faible et semble quasi constant : écart moyen de 6 meV pour $n = 5$ à 8 . Cependant, pour les petites tailles cet écart est d'autant plus important que la nanogoutte est petite : 201 meV pour $n = 2$, 43 meV pour $n = 3$ et 23 meV pour $n = 4$. La structure d'une molécule de méthanol est plus complexe que celle de l'eau, en raison de la présence du groupe méthyl (CH_3). Le nombre de degrés de liberté disponibles, pour stocker de l'énergie, est alors plus important avec une molécule de méthanol qu'avec une molécule d'eau. Pour les petites tailles, ce paramètre semble jouer un rôle important dans la dynamique de relaxation des nanogouttes. Ceci peut expliquer, pour le dimère et le trimère, l'observation d'une quantité non négligeable de molécules de méthanol dissociées ; phénomène qui n'avait pas été observé dans le cas des nanogouttes d'eau.

La figure 2.8 ci-dessous compare les résultats expérimentaux obtenus sur *DIAM*, pour les agrégats protonés de méthanol et d'eau pures, avec ceux obtenus par E. Bruzzie et al. [83] pour ces mêmes agrégats dans des états métastables. 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 suite à l'évaporation d'une molécule par l'agrégat.

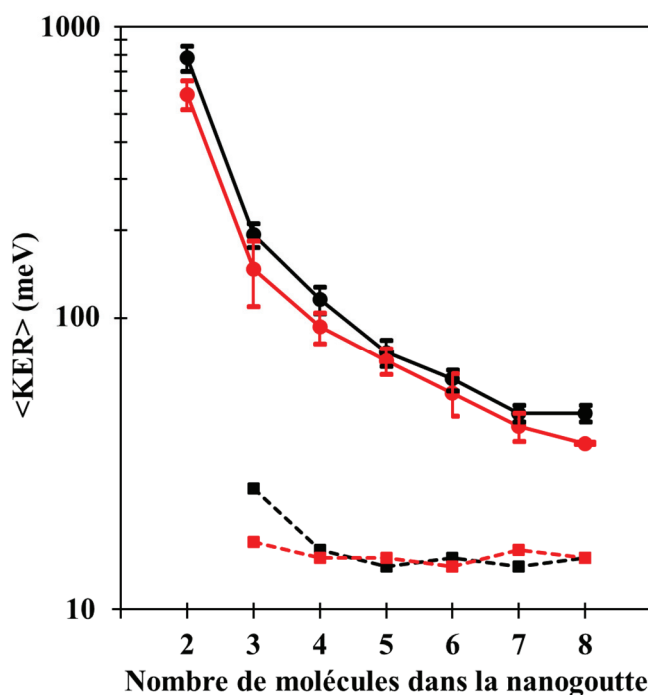


Figure 2.8 : Valeurs moyennes des énergies cinétiques totales libérées ($\langle KER \rangle$), représentées en échelle logarithmique, lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ (symboles ronds rouges pleins et ligne continue) et lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $H^+(H_2O)_{n=2-8}$ (symboles ronds noirs pleins et ligne continue), comparées aux $\langle KER \rangle$ mesurés expérimentalement par E. Bruzzie et al. [83] pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=3-8}$ (symboles carrés rouges pleins et ligne pointillée) et lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $H^+(H_2O)_{n=3-8}$ (symboles carrés noirs pleins et ligne pointillée).

Aussi bien pour les nanogouttes d'eau que de méthanol, les KER mesurés par E. Bruzzie et al. sont systématiquement inférieurs à ceux mesurés sur *DIAM*. Cependant, la décroissance rapide du KER observée précédemment pour les petites tailles d'agrégats (entre deux et trois molécules) semble également présente pour les états métastables. Cette diminution n'avait pas été observée lors de l'expérience de M. Iraqi et C. Lifshitz [84] où le KER avait, à l'inverse, tendance à augmenter avec le nombre de molécules dans l'agrégat.

À partir de quatre molécules, les résultats de E. Bruzzie et al. montrent qu'il n'y a plus de différences entre les KER mesurés pour les nanogouttes d'eau et ceux mesurés pour le méthanol. Cette tendance est également observée sur *DIAM* pour de grandes tailles de nanogouttes, pour des fenêtres de temps plus courtes et des dépôts d'énergie plus importants.

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

À partir de chaque distribution de vitesses expérimentale, il est possible de quantifier la proportion d'événements de type « Maxwell-Boltzmann » et d'événements non ergodiques. La figure 2.9 ci-dessous donne un exemple d'ajustement des distributions de vitesses mesurées expérimentalement pour l'hexamère de méthanol protoné ($n = 6$) d'énergie 8 keV (à gauche), et calculée par *SMD* (à droite), avec l'hypothèse d'une excitation localisée sur une des molécules de méthanol neutres.

Les distributions de Maxwell-Boltzmann utilisées pour reproduire la partie basse vitesse des distributions expérimentales sont celles précédemment présentées et discutées dans les figure 2.4 et 2.5.

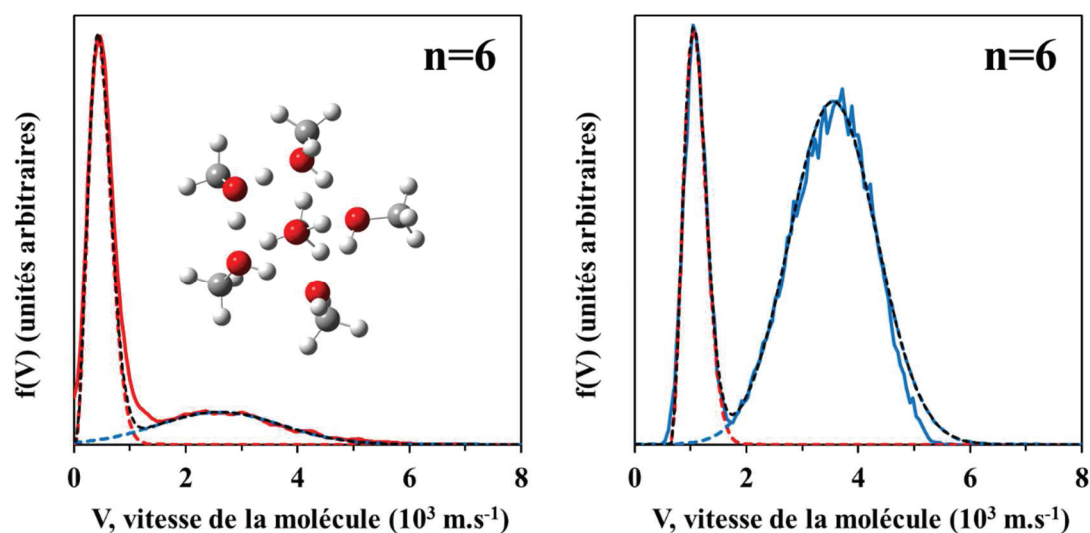


Figure 2.9 : Exemple de l'ajustement de la distribution de vitesses mesurée (figure de gauche, courbe rouge continue) et de la distribution calculée (figure de droite, courbe bleue continue) par une distribution de Maxwell-Boltzmann pour la partie basse vitesse et une distribution gaussienne pour la partie haute vitesse, dans le cas de l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_6$. Courbe rouge pointillée : distribution de Maxwell-Boltzmann. Courbe bleue pointillée : distribution gaussienne. Courbe noire pointillée : somme des deux distributions.

Les parties hautes vitesses des distributions sont reproduites avec une distribution de forme gaussienne, aussi bien pour les résultats expérimentaux que théoriques. La même fonction gaussienne a été utilisée pour reproduire les distributions expérimentales, quelle que soit le nombre de molécules dans la nanogoutte ($n = 2$ à 8) : $V_0 = 2600 \text{ m.s}^{-1}$ et $\Delta V = 1100 \text{ m.s}^{-1}$.

¹. Pour les distributions théoriques, une légère diminution du maximum d'intensité est observée pour les petites tailles : $V_0 = 3550 \text{ m.s}^{-1}$ pour $n = 8$ à 5 puis diminue jusqu'à 3320 m.s^{-1} pour $n = 2$. Cette position quasi constante de la distribution des événements non-ergodiques avait déjà été observée avec les nanogouttes d'eau pure, mais avec des vitesses d'évaporation plus grandes (maximum d'intensité situé vers 4500 m.s^{-1} pour les résultats expérimentaux). Comme observé sur l'eau pure, les calculs théoriques d'excitation locale d'une molécule neutre prédisent une proportion d'événements non-ergodiques plus importante que celle observée dans l'expérience.

Pour les distributions expérimentales, les proportions des deux types d'événements (Maxwell-Boltzmann et non ergodiques) sont ensuite extraites en faisant l'intégrale de chaque distribution. La figure 2.10 représente ces proportions en pourcentage suivant le nombre de molécules dans la nanogoutte et le type de nanogoutte.

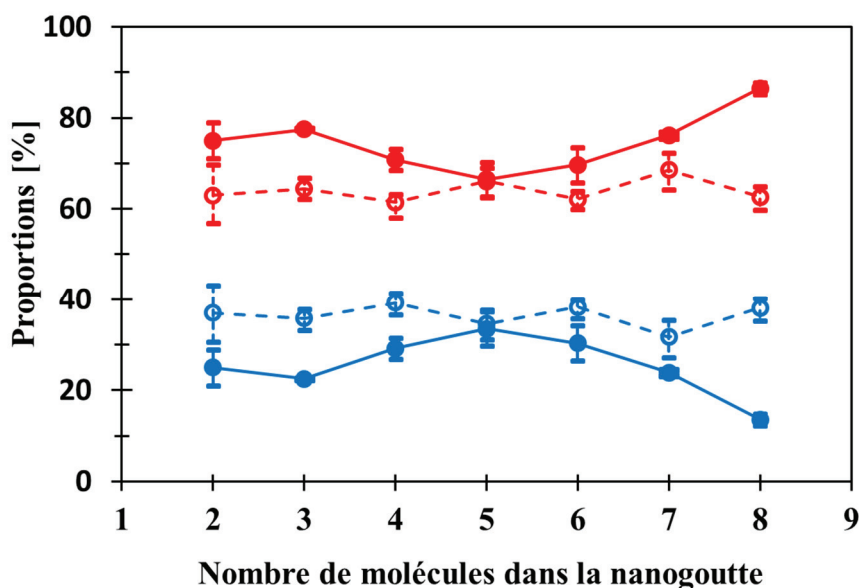


Figure 2.10 : Proportions d'événements de type Maxwell-Boltzmann (MB) (rouge) et d'événements non ergodiques (NE) (bleu) pour les agrégats protonés de méthanol $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ (symboles pleins et ligne continue) et d'eau $H^+(H_2O)_{n=2-8}$ (symboles creux et ligne pointillée) [58] [85].

Mis à part le pentamère, où les proportions sont similaires pour les deux types d'agrégats (NE : 35 %, MB : 65 %), la proportion d'événements non-ergodiques est systématiquement plus importante dans le cas de l'eau (supérieure à 30 % quelle que soit la taille). Contrairement

aux nanogouttes d'eau où aucune tendance particulière n'est observée en fonction du nombre de molécules, les proportions varient significativement dans le cas des agrégats de méthanol.

Pour les grandes tailles de nanogouttes ($n = 5$ à 8), cette proportion diminue avec le nombre de molécules dans la nanogoutte (30% pour $n = 6$, 24% pour $n = 7$ et 14% pour $n = 8$). A partir de cinq molécules, la configuration des agrégats de méthanol semble privilégier des structures avec un maximum de liaisons intermoléculaires (cf. Figure 2.1). Ceci favorise un transfert rapide de l'énergie entre les molécules de l'agrégat et pourrait ainsi expliquer l'augmentation de la part d'événements de type Maxwell-Boltzmann.

Pour les plus petites tailles ($n = 2$ à 4), la tendance inverse est observée : la proportion d'événements non ergodiques diminue avec la diminution du nombre de molécules, à l'exception de $n = 2$ (29% pour $n = 4$, 22% pour $n = 3$ et 25 % pour $n = 2$). Cette diminution peut être attribuée à la soustraction des fragments dans les distributions d'impacts mesurées pour le dimère et le trimère de méthanol (cf. Chapitre 3).

2.7. Constantes de temps caractéristiques de l'évaporation d'une molécule de méthanol

Nous nous sommes intéressés ici à la possibilité, pour un agrégat de méthanol protoné, d'énergie 8 keV, d'évaporer une molécule de méthanol en dehors de la fenêtre d'observation (de 162 ns pour $n = 2$ à 323 ns pour $n = 8$), à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Pour cela, les événements pour lesquels l'évaporation d'une molécule de méthanol se passe dans la fenêtre d'observation ont été soustraits. Ces événements correspondent à ceux dont les différences de temps d'arrivée entre la molécule neutre et le fragment chargé sont celles prédites par la simulation du détecteur.

La figure 2.11 montre un graphique de corrélation entre les positions suivant l'axe y du premier (y_1) et du deuxième (y_2) fragment, avant (à gauche) et après (à droite) soustraction, pour le trimère de méthanol protoné d'énergie 8 keV. Ces expériences ont été réalisées avec une tension de *pusher* négative permettant de dévier les ions chargés positivement. Suivant leurs masses, ces ions sont plus ou moins déviés suivant l'axe y , vers des valeurs négatives. La déviation des ions associés à l'évaporation d'une molécule de méthanol est visible sur l'axe y_1 du graphique.

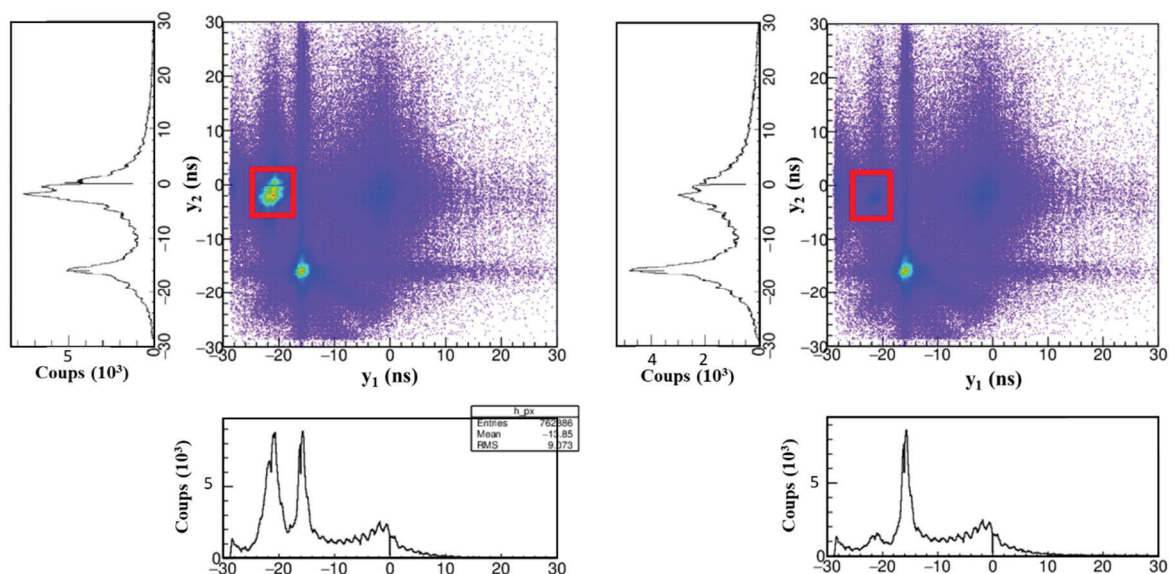


Figure 2.11 : Corrélation entre la distribution d'impacts, selon l'axe y , du premier fragment et du deuxième fragment, avant (à gauche) et après (à droite) soustraction des événements associés à l'évaporation d'une molécule de méthanol dans la fenêtre d'observation (dans le cadre rouge), suite à une collision entre l'agrégat $H^+(CH_3OH)_3$, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon.

La tension du *pusher* utilisée ici est telle que seul l'ion résultant de l'évaporation d'une molécule de méthanol, $H^+(CH_3OH)_2$, est détecté sur le détecteur, en plus du faisceau incident. L'ion fils $H^+(CH_3OH)_2$ est détecté pour des positions suivant l'axe y_1 comprises entre -18 ns et -24 ns (faisceau incident : -17 ns $\leq y_1 \leq -14$ ns). Les événements soustraits sont identifiés dans la figure par un cadre rouge. Si toutes les évaporations d'une molécule de méthanol se passaient dans la fenêtre d'observation, aucun événement ne devrait être présent, dans la figure de droite, pour des positions suivant l'axe y_1 définies par l'encadré rouge. Une quantité non négligeable d'événements correspondant à l'évaporation d'une molécule de méthanol, après la fenêtre d'observation, est pourtant mise en évidence ici (événements compris en -24 ns et -18 ns sur l'axe y_1 dans la figure de droite). Bien que les fenêtres d'observation soient plus courtes avec les nanogouttes d'eau (de 122 ns pour $n = 2$ à 242 ns pour $n = 8$), ces évaporations en dehors de la fenêtre d'observation n'avaient pas été observées [58].

Ces proportions ont été quantifiées en faisant les intégrales des pics en question. La figure 2.12 présente la proportion d'événements correspondant à l'évaporation d'une molécule de méthanol dans la fenêtre d'observation (en vert) et dans la zone d'accélération (en bleu), par rapports à la somme de ces deux contributions. Ces proportions relatives sont tracées en

fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte (*a*) et de la durée de la fenêtre d'observation (*b*).

L'instant d'évaporation d'une molécule de méthanol peut être modélisé, dans la simulation, par une décroissance exponentielle :

$$\int_0^{t_1} \exp(-t/\tau) dt \quad (2.4)$$

avec τ le temps caractéristique de l'évaporation d'une molécule de méthanol. Il est alors possible de retrouver, par la simulation Monte Carlo du détecteur, les valeurs de temps caractéristique τ permettant de reproduire les proportions d'évaporation dans la fenêtre d'observation et dans la zone d'accélération, extraites des données expérimentales. La figure 2.12 (c) présente les valeurs de τ obtenues par la simulation pour différentes tailles de nanogoutte de méthanol, d'énergie 8 keV.

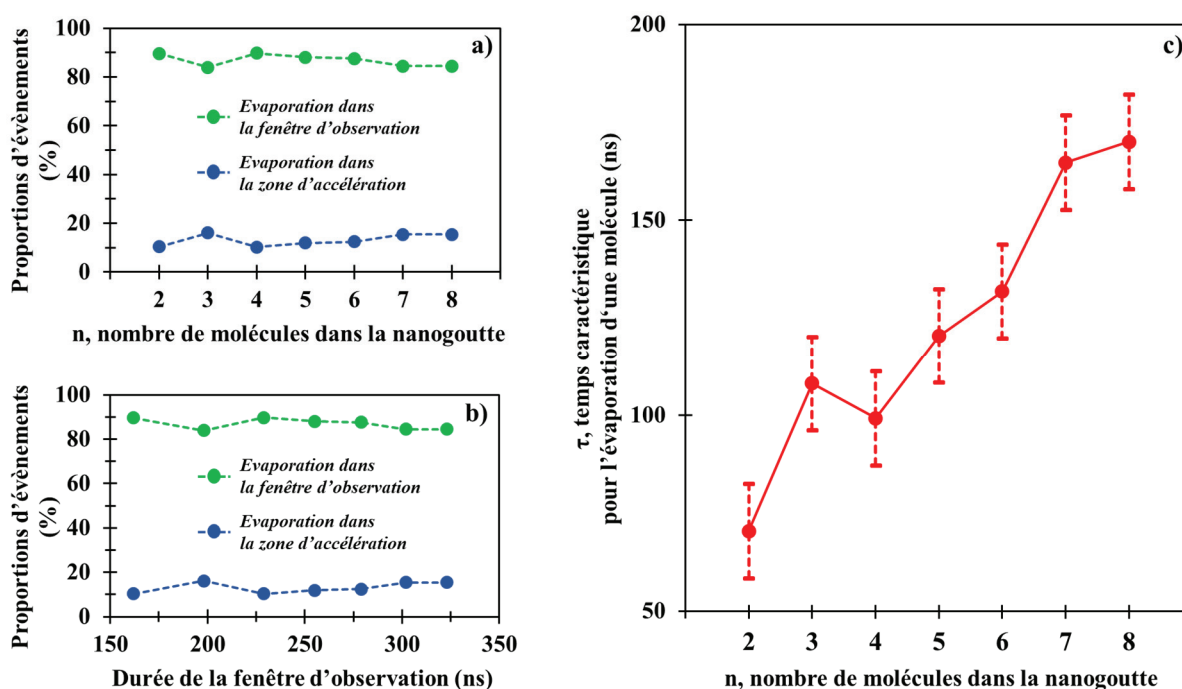


Figure 2.12 : Proportions expérimentales d'évaporation d'une molécule de méthanol, à la suite d'une collision entre l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon, se passant dans la fenêtre d'observation (en vert) et dans la zone d'accélération (en bleu) : a) en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte, b) en fonction de la durée de la fenêtre d'observation. c) Temps caractéristiques pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

La part d'événements correspondant à l'évaporation d'une molécule de méthanol dans la zone d'accélération reste minoritaire pour toutes les tailles de nanogouttes étudiées (entre 12 % et 16 %). Les constantes de temps caractéristiques τ croissent de 83 ns pour $n = 2$ à 182 ns pour $n = 8$. Cette augmentation peut être associée à l'augmentation du nombre de degrés de liberté dans la nanogouttes lorsque le nombre de molécules augmente.

3. Évaporation de plusieurs molécules de méthanol

3.1. Évaporation séquentielle de deux molécules de méthanol

Dans les spectres de masse *COINTOF*, la sélection du canal de dissociation est défini par les valeurs minimales et maximales des différences de temps d'arrivée ΔT . L'étude de l'évaporation de deux molécules de méthanol se fait, par conséquent, en sélectionnant le pic correspondant à la détection de l'ion $H^+(CH_3OH)_{n-2}$ dans le spectre de masse *COINTOF*. Pour le trimère de méthanol protoné (cf. Figure 2.2, partie droite) ces valeurs sont comprises entre 360 ns et 490 ns ($m = 2$). Le canal de dissociation observé ici est :



S'agissant d'un spectre de masse avec une multiplicité détectée de deux, la molécule neutre détectée est la première ou la deuxième molécule de méthanol évaporée. Les distributions de vitesses mesurées sont donc la moyenne des distributions de vitesses de ces deux molécules.

La figure 2.13 présente les distributions de vitesses mesurées (en bleu continu) pour l'évaporation de deux molécules de méthanol, pour les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=3-8}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

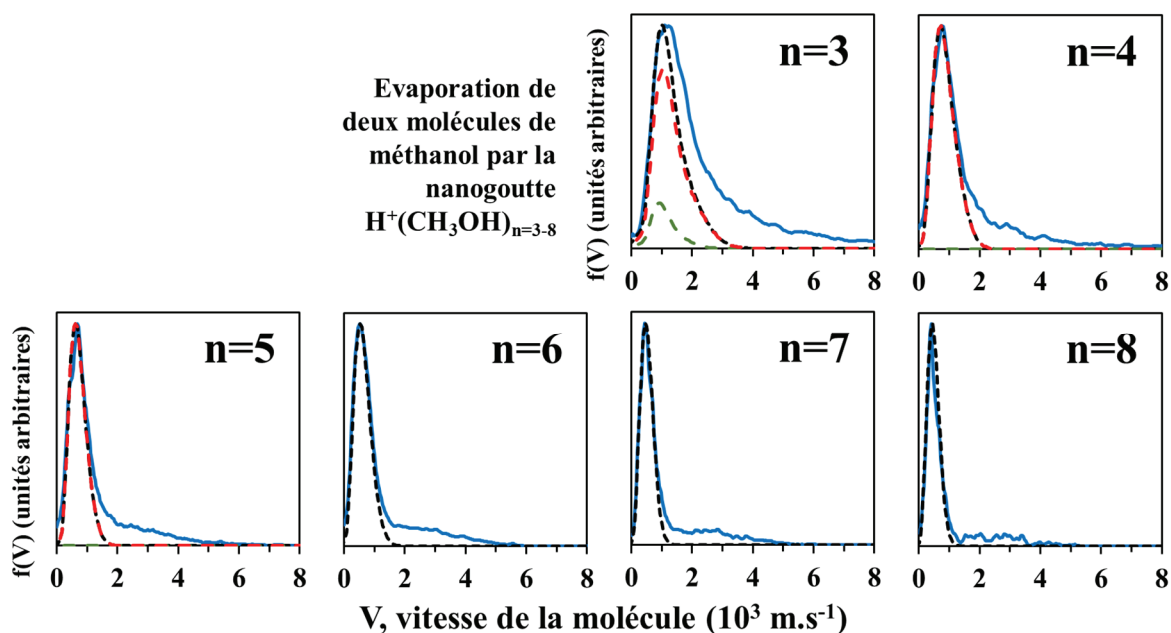


Figure 2.13 : Distributions de vitesses expérimentales (courbes bleues) des molécules de méthanol suite à l'évaporation de deux molécules par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=3-8}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Résultats de la simulation Monte Carlo (courbes noires pointillées) de l'évaporation séquentielle de deux molécules de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=3-8}$, d'énergie 8 keV. Les courbes rouges et vertes en pointillé correspondent respectivement aux résultats de simulation suite à l'excitation d'une molécule neutre et de la molécule protonée (voir texte).

Pour les nanogouttes contenant entre quatre et huit molécules de méthanol ($n = 4$ à 8), les distributions de vitesses mesurées sont toujours bimodales : une partie basse vitesse entre 0 et 1500 m.s^{-1} et une autre à plus haute vitesse entre 1500 et 5000 m.s^{-1} . Cette dernière correspond aux événements non ergodiques et se situe dans la même gamme de vitesses suite à l'évaporation d'une seule molécule. Tel que cela a été observé précédemment, cette partie de la distribution de vitesses ne semble pas se décaler lorsque le nombre de molécules dans la nanogoutte varie.

Pour le trimère de méthanol ($n = 3$), la partie basse vitesse est plus large et se confond avec les événements non ergodiques. À l'image de ce qui a été observé pour l'évaporation d'une seule molécule par le dimère de méthanol protoné, la distribution de vitesses mesurée ici contient bien les deux contributions.

La courbe noire en pointillé représente le résultat de la simulation Monte Carlo (*MC*) de l'évaporation séquentielle de deux molécules de méthanol (cf. Chapitre 1). Pour chaque taille d'agrégat n , les distributions de Maxwell-Boltzmann théoriques pour l'évaporation d'une seule molécule ($m = 1$) par le parent n , et le fils $n-1$, ont été utilisées.

Lorsque le parent n et le l'ion fils $n-1$ donnent des distributions théoriques similaires pour les deux excitations initiales, une seule simulation est réalisée. C'est ce qui a été fait pour les agrégats contenant de six à huit molécules ($n = 6$ à 8). Les distributions de vitesses ainsi calculées (courbes noires en pointillé) sont en bon accord avec la partie basse vitesse des distributions mesurées.

Pour les agrégats de plus petite taille, utiliser seulement le résultat de la simulation à partir de l'excitation globale ne donne pas un bon accord avec les distributions mesurées. Lorsque l'excitation de l'ion $H^+(CH_3OH)$ et d'une des molécules neutres donnent des distributions de vitesses différentes ($n = 2$ à 4), la simulation *MC* a été réalisée pour les deux excitations initiales : celle d'une molécule de méthanol et celle d'une molécule de méthanol protoné. Par exemple, pour le tétramère de méthanol ($n = 4$), deux simulations *MC* ont été faites en utilisant séparément les distributions de vitesses correspondant aux deux lieux d'excitations locales :

- Molécule protonée pour le parent n ($n = 4$) et le fils $n-1$ ($n = 3$).
- Molécule neutre pour le parent n ($n = 4$) et le fils $n-1$ ($n = 3$).

La courbe noire en pointillé présentée dans la figure 2.13 correspond à la reproduction des distributions expérimentales à partir d'une combinaison des deux distributions simulées : représentées en vert pour l'excitation du méthanol protoné et en rouge pour l'excitation d'une molécule de méthanol.

Pour le pentamère ($n = 5$), bien que les résultats des calculs théoriques ne donnent qu'une seule distribution pour le parent n ($n = 5$), des distributions différentes sont obtenues suivant le lieu d'excitation pour l'évaporation d'une molécule depuis l'ion fils $n-1$ ($n = 4$). Deux simulations *MC* ont, par conséquent, été réalisées.

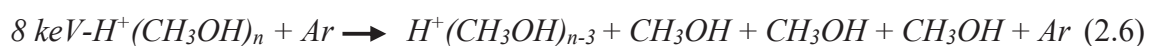
Les distributions de vitesses ainsi calculées ont été utilisées pour reproduire les distributions expérimentales. Un décalage global a été appliqué aux distributions simulées, tel que cela avait déjà été effectué pour l'évaporation d'une seule molécule. Lorsque deux simulations sont réalisées pour une même taille d'agrégat, le même décalage est appliqué aux deux distributions simulées. Ce décalage est défini pour chaque taille de nanogoutte : $-500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 3$, $-600 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 4$, $-530 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 5$, $-620 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 6$, $-550 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 7$, et $-540 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 8$.

Pour les nanogouttes contenant de quatre à huit molécules de méthanol ($n = 4$ à 8), la simulation *MC* de l'évaporation séquentielle, à partir des résultats de calcul de *SMD*, reproduit très bien la largeur de la partie basse vitesse des distributions expérimentales. Comme cela avait été observé sur les nanogouttes d'eau pures, l'évaporation de deux molécules de méthanol peut être interprétée comme les évaporations successives d'une molécule, par des agrégats de tailles décroissantes.

Dans le cas du trimère de méthanol ($n = 3$), on observe que la simulation *MC* ne reproduit pas totalement la distribution de vitesses mesurée expérimentalement. Comme observé et discuté dans le paragraphe 2.1, la dissociation d'une molécule de méthanol est observée pour les petites tailles d'agrégats ($n = 2$ et 3). L'évaporation de deux molécules par le trimère de méthanol correspond aux évaporations successives d'une seule molécule, par le trimère puis par le dimère de méthanol. Il s'agit donc des agrégats pour lesquels une part importante de fragments d'une molécule de méthanol a été mesurée dans la distribution à un seul fragment neutre. Les fragments issus de la dissociation d'une molécule de méthanol n'ayant pas été soustraits ici, ceci peut expliquer l'écart observé entre la simulation et l'expérience.

3.2. Évaporation séquentielle de trois molécules de méthanol

La figure 2.14 représente les distributions de vitesses expérimentales (en marron continu) mesurées pour l'évaporation de trois molécules de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=4-8}$ d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Comme pour l'évaporation de deux molécules, ces distributions sont obtenues en sélectionnant le pic dans le spectre de masse *COINTOF* correspondant à la détection d'une molécule neutre et du fragment chargé $H^+(CH_3OH)_{n-3}$. La distribution mesurée est donc la moyenne des distributions de vitesses des trois molécules de méthanol évaporées. Le canal de dissociation observé ici est :



Comme précédemment, pour les nanogouttes contenant sept et huit molécules ($n = 7$ et 8), une seule simulation a été réalisée ; les résultats des calculs théoriques ne prévoient qu'une seule distribution, quel que soit le lieu de l'excitation.

Pour les nanogouttes contenant entre quatre et six molécules de méthanol ($n = 4$ à 6), deux simulations *MC* ont été faites pour les deux lieux d'excitation possibles : l'ion $H^+(CH_3OH)$

(résultats présentés par les courbes vertes en pointillé) ou une des molécules neutres (courbes rouges en pointillé). Les distributions simulées sont tracées avec un décalage en vitesse dépendant du nombre de molécules dans la nanogoutte : -420 m.s^{-1} pour $n = 4$ et 5 , -500 m.s^{-1} pour $n = 6$ à 8 .

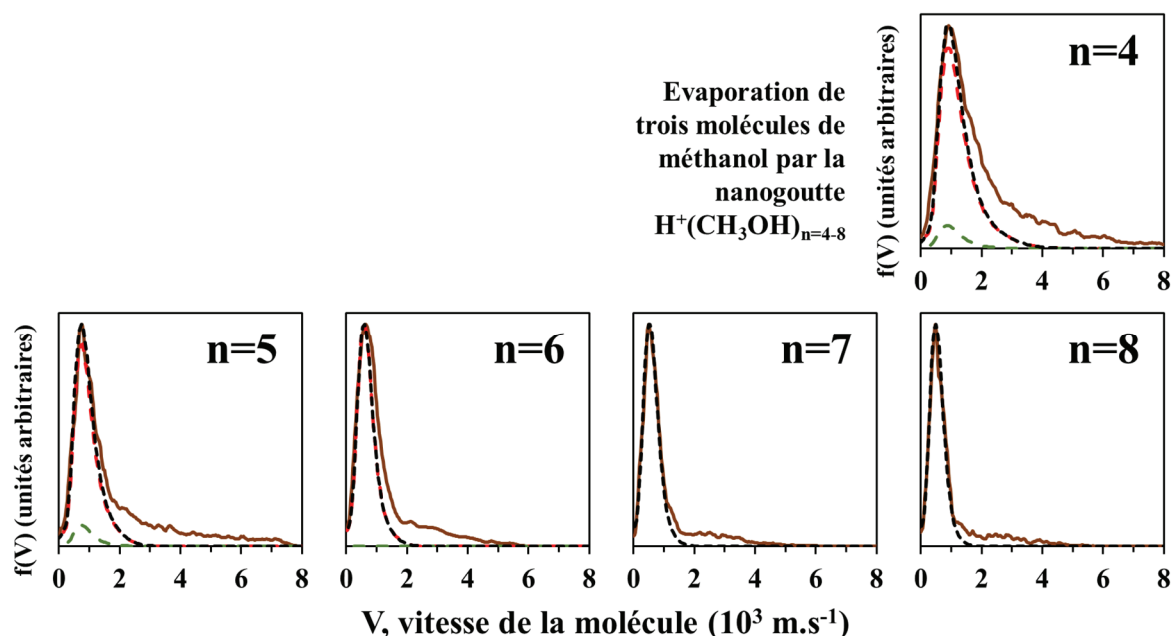


Figure 2.14 : Distributions de vitesses expérimentales (courbes marrons) des molécules de méthanol suite à l'évaporation de trois molécules par les agrégats $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=4-8}$, d'énergie 8 keV , à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Résultats de la simulation Monte Carlo (courbes noires pointillées) de l'évaporation séquentielle de trois molécules de méthanol par les agrégats $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=4-8}$, d'énergie 8 keV . Les courbes rouges et vertes en pointillé correspondent respectivement aux résultats de simulation suite à l'excitation d'une molécule neutre et de la molécule protonée (voir texte).

Comme pour l'évaporation d'une et de deux molécules de méthanol, les distributions de vitesses mesurées présentent deux contributions : une basse vitesse entre 0 et 2000 m.s^{-1} et une à plus haute vitesse. Cette deuxième contribution se situe toujours dans la même gamme de vitesses que pour l'évaporation d'une et de deux molécules (entre 1500 m.s^{-1} et 5000 m.s^{-1}). Observer des événements à grandes vitesses lors de l'évaporation de plusieurs molécules montre que les événements non ergodiques n'emportent pas toute l'énergie d'excitation lors de l'évaporation. Une partie a déjà été redistribuée dans la nanogoutte, ce qui permet l'évaporation d'autres molécules dans la fenêtre d'observation.

Concernant la partie basse vitesse, les largeurs des distributions expérimentales et des simulations ont, ici aussi, une très bonne concordance. L'évaporation de trois molécules de méthanol est donc, comme pour l'évaporation de deux, l'évaporation séquentielle d'une molécule par des tailles décroissantes de nanogouttes.

Le cas du tétramère de méthanol ($n = 4$) est analogue à celui du trimère évaporant deux molécules. Une proportion non négligeable de fragments, non soustraits, semble être associée à cette distribution. Cela explique l'étalement plus important de la partie basse vitesse de la distribution expérimentale.

Conclusion

Les distributions de vitesses d'une molécule de méthanol évaporée, mesurées à la suite d'une collision avec un atome d'argon, présentent une forme bimodale. La partie basse vitesse des distributions s'affine et se décale vers de plus faibles vitesses lorsque le nombre de molécules dans la nanogoutte augmente.

La partie haute vitesse de la distribution correspond à des événements non ergodiques, comme observés sur les nanogouttes d'eau protonées. L'analyse des résultats, en regard de ceux apportés par les calculs de dynamique moléculaire statistique, montre que tel qu'observé sur les agrégats d'eau protonés, les événements non ergodiques sont associés à l'excitation localisée d'une molécule de méthanol. En effet, l'excitation localisée sur le méthanol protoné ou redistribuée sur l'ensemble de la nanogoutte ne produisent pas d'évaporation à haute vitesse.

Pour les grandes tailles de nanogouttes, la partie basse vitesse de la distribution correspond à l'évaporation d'une molécule après redistribution de l'énergie déposée, sur l'ensemble de la nanogoutte. Cependant, pour les plus petites tailles d'agrégats, suivant le lieu d'excitation, une molécule de méthanol ou le méthanol protoné, les calculs ne produisent pas la même distribution. Des différences sont également observées suite à la redistribution de l'énergie déposée dans l'ensemble de la nanogoutte. Ceci est différent de ce qui avait été observé sur les nanogouttes d'eau. Pour ces petits agrégats, l'évaporation d'une molécule intervient donc avant la complète redistribution de l'énergie dans la nanogoutte.

L'analyse quantitative de la partie basse vitesse des distributions expérimentales montre que les largeurs et les vitesses moyennes des distributions de vitesses mesurées pour les agrégats de méthanol protonés, sont systématiquement plus petites que celles mesurées pour les nanogouttes d'eau. Ceci reste vrai pour toutes les tailles d'agrégats, bien que l'écart se réduise avec l'augmentation du nombre de molécules. La diminution de la vitesse moyenne, lorsque la taille de la nanogoutte augmente, se répercute sur les énergies cinétiques totales (KER) moyennes, libérées lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol. À partir de cinq molécules, l'écart avec les agrégats d'eau devient très faible et constant. Bien que plus faibles, les KER mesurés par E. Bruzzie et al. présentent la même décroissance, sans réelle différence entre les énergies mesurés pour des états métastables d'agrégats d'eau ou de méthanol.

Les proportions d'événements non ergodiques et de Maxwell-Boltzmann ont été extraites et comparées, pour les différentes tailles de nanogouttes, à celles obtenues sur l'eau. Avec le

méthanol, la part d'événements non ergodiques varie significativement et reste inférieure à celle obtenue avec l'eau. Pour les deux types de nanogouttes, l'évaporation de molécules avec de grandes vitesses reste toutefois minoritaire. La proportion d'événements non ergodiques et de Maxwell-Boltzmann peut néanmoins être affectée par la constante de temps caractéristique de l'évaporation.

En effet, bien qu'observée en faibles proportions, une part non négligeable d'évaporations en dehors de la fenêtre d'observation a été mise en évidence pour les nanogouttes de méthanol. En modélisant l'instant d'évaporation d'une molécule de méthanol par une exponentielle décroissante dans la simulation Monte Carlo, les proportions expérimentales d'évaporation dans et en dehors de la fenêtre d'observation ont pu être reproduites. Les constantes de temps d'évaporation, ainsi estimées, croissent avec le nombre de molécules dans la nanogoutte.

Les distributions de vitesses, correspondant à l'évaporation de deux et trois molécules de méthanol, ont été analysées par simulation Monte Carlo de l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules, à partir des résultats obtenus pour l'évaporation d'une seule molécule de méthanol. Les résultats confirment les analyses présentées pour la partie basse vitesse des distributions, mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule.

Chapitre 3: Dissociation d'une molécule de méthanol dans la nanogoutte

La méthode *COINTOF-VMI*, basée sur la détection corrélée des fragments neutres, permet de mettre en évidence la dissociation d'une molécule de méthanol de l'agrégat parmi les processus de relaxation observés. La relaxation a lieu après une collision à haute vitesse entre un agrégat de méthanol protoné et un atome d'argon. L'analyse des distributions d'impacts des fragments de la molécule dissociée et les résultats qui en découlent seront présentés dans ce chapitre : distribution de vitesse du centre de masse des molécules dissociées, mise en évidence de la présence de deux canaux de dissociations de la molécule neutre.

1. Mise en évidence de la fragmentation d'une molécule de l'agrégat

Les spectres de masse *COINTOF* présentés dans la figure ci-dessous ont été réalisés pour le dimère de méthanol protoné (spectre de gauche), et le trimère de méthanol protoné (spectre de droite), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision entre un atome d'argon. Les vitesses de ces deux agrégats, dans le référentiel du centre de masse du laboratoire, sont respectivement de $154.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ pour le dimère et de $126.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ pour le trimère, induisant des fenêtres d'observation respectives de 162 ns et 198 ns.

Ces spectres de masse *COINTOF* sont obtenus en sélectionnant les événements ayant une multiplicité de détection de deux, pour la courbe noire, et de trois pour les courbes marron et verte. Avec une multiplicité de détection de trois, deux fragments neutres sont détectés en corrélation avec le fragment chargé. La courbe marron correspond au premier fragment neutre détecté tandis que la courbe verte est associée au second. Toutes les courbes sont normalisées au nombre total d'incidents. Les inserts présentent un zoom sur des pics correspondant à l'évaporation d'une molécule de méthanol.

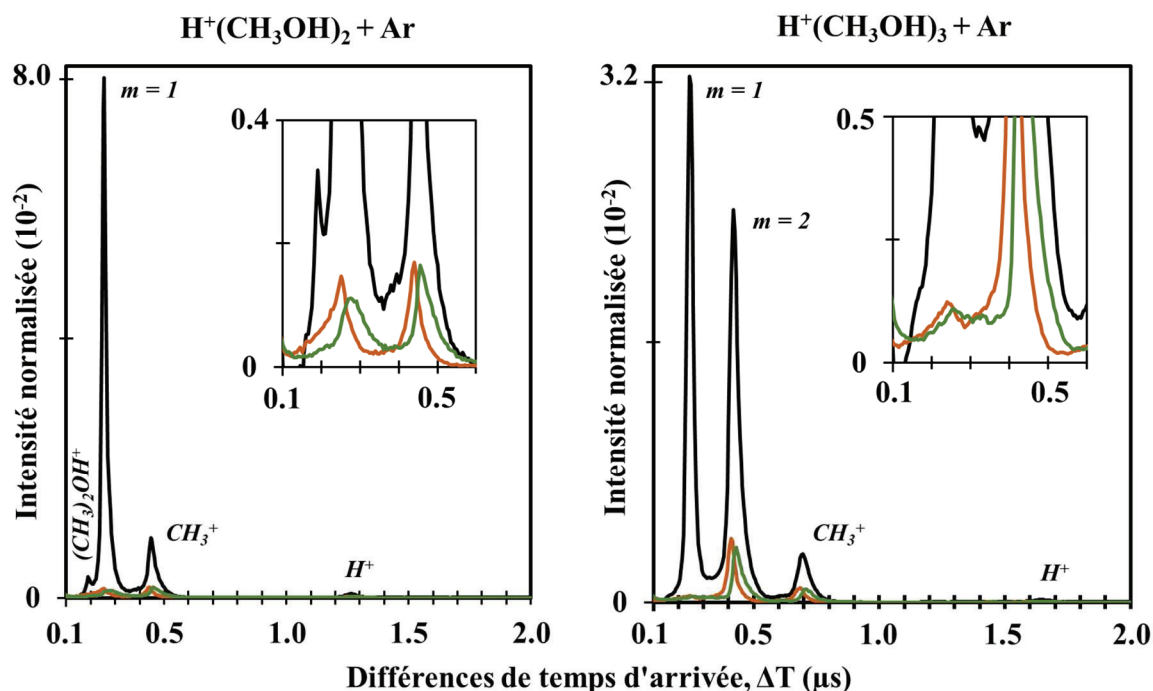
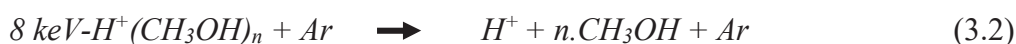


Figure 3.1 : Spectres de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation des agrégats $H^+(CH_3OH)_2$ (figure de gauche) et $H^+(CH_3OH)_3$ (figure de droite) d'énergie incidente 8 keV induite par collision avec un atome d'argon : histogramme des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection d'un seul fragment neutre (courbe noire) et histogrammes des différences de temps d'arrivée entre le premier (courbe orange) ou le deuxième (courbe verte) fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection de deux fragments neutres. En insert, zoom sur les événements à faibles valeurs de différences de temps d'arrivée.

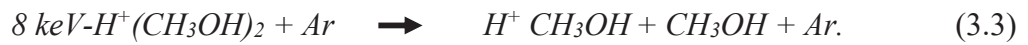
Les pics associés aux fragments chargés CH_3^+ et H^+ correspondent à la dissociation de l'agrégat initial suivant les voies de dissociation ci-dessous.



Le pic associé à la détection de CH_3^+ , ($0,42 \mu s \leq \Delta T \leq 0,52 \mu s$ pour $n=2$ et $0,65 \mu s \leq \Delta T \leq 0,75 \mu s$ pour $n=3$), est donc détecté en corrélation avec deux fragments neutres. Il est par conséquent attendu de retrouver ce pic dans les spectres avec une multiplicité de détection de trois.

L'évaporation d'une molécule de méthanol est associée aux valeurs de différences de temps d'arrivée comprises entre $0,22 \mu s$ et $0,33 \mu s$ pour $n=2$ et entre $0,20 \mu s$ et $0,32 \mu s$ pour

$n = 3$. Dans ce cas une seule molécule neutre est évaporée et détectée en corrélation avec le fragment chargé résiduel :



Toutefois, une proportion non négligeable d'événements correspondant à la détection de deux fragments neutres est observée pour l'évaporation d'une molécule de méthanol : courbes marron et verte entre $0,2 \mu\text{s}$ et $0,35 \mu\text{s}$ pour le dimère (graphe de gauche). La masse du fragment chargé correspond à la détection de l'ion $H^+(CH_3OH)$. Les deux fragments neutres détectés sont donc issus d'une molécule de méthanol de l'agrégat.

Ceci n'avait pas été observé sur les agrégats d'eau protonés [58], quelle que soit le nombre de molécules dans la nanogoutte ($n = 2$ à 10). Pour une même énergie de 8 keV et un même nombre de molécules, les agrégats d'eau ont de plus grandes vitesses incidentes, comparées à ceux de méthanol ($204 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 2$ et $168 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $n = 3$). L'efficacité de détection des petits fragments est améliorée lorsque l'agrégat initial a une plus grande vitesse incidente. Ainsi, si les fragments issus de la dissociation d'une molécule d'eau étaient présents dans une même abondance, ils auraient été détectés. Ce résultat est important en regard de la stabilité de ces molécules dans un environnement soumis au rayonnement cosmique.

Ceci a également été observé pour le trimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_3$ (graphe de droite). Toutefois, la proportion de fragments de la molécule de méthanol dans les spectres de multiplicité détectée de trois est plus faible dans le cas du trimère. Pour une même énergie de 8 keV , le trimère a une vitesse incidente plus faible et cela se répercute sur les efficacités de détection des fragments. De plus il faut noter que l'expérience sur le trimère a été réalisée avec un jeu de galettes à micro-canaux dont l'efficacité de détection était plus faible que pour les autres tailles de nanogouttes.

Pour les agrégats de tailles supérieures (de 4 à 8 molécules de méthanol), la présence de fragments pour l'évaporation d'une molécule de méthanol n'a pas été observée. Cependant, il ne faut pas en conclure que le phénomène n'est pas présent. En effet, l'efficacité de détection des fragments peut ne pas être suffisante pour permettre leur détection.

Les calculs de chimie quantique basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) (M062x/6-311++G(2df,p)) réalisés par le groupe *IPM* ont permis d'identifier trois canaux de dissociation énergétiquement accessibles dans l'expérience, et ne mettant en jeu la rupture d'une seule liaison covalente :



Les énergies à fournir pour permettre ces dissociations sont respectivement 4,41 eV, 4,06 eV et 3,97 eV. En comparaison, l'énergie nécessaire pour permettre l'évaporation d'une molécule de méthanol de l'agrégat, par la rupture d'une liaison hydrogène, n'est que de 1,51 eV pour le dimère et 0,93 eV pour le trimère.

2. Simulation de la dissociation d'une molécule de l'agrégat dans le détecteur COINTOF-VMI

2.1. Hypothèse pour la reconstruction des distributions de vitesses lors de la dissociation d'une molécule dans l'agrégat

La simulation Monte Carlo du détecteur a été modifiée pour prendre en compte la possibilité de dissociation d'une molécule de l'agrégat. Ce phénomène n'ayant pas été observé précédemment sur l'eau, cette possibilité n'avait pas été introduite dans la version initiale [58].

Deux hypothèses sont possibles pour simuler la dissociation d'une molécule de l'agrégat. Celles-ci sont schématisées dans le figure 3.2 ci-dessous. L'hypothèse A impose la conservation de la quantité de mouvement entre les deux fragments lors de la dissociation de la molécule. À l'inverse, l'hypothèse B n'impose pas une telle conservation entre les deux fragments. L'un des deux est directement émis depuis l'agrégat moléculaire initial par la rupture d'une liaison covalente. Le deuxième fragment est alors émis sans corrélation spatiale avec le premier depuis un ion moléculaire transitoire.

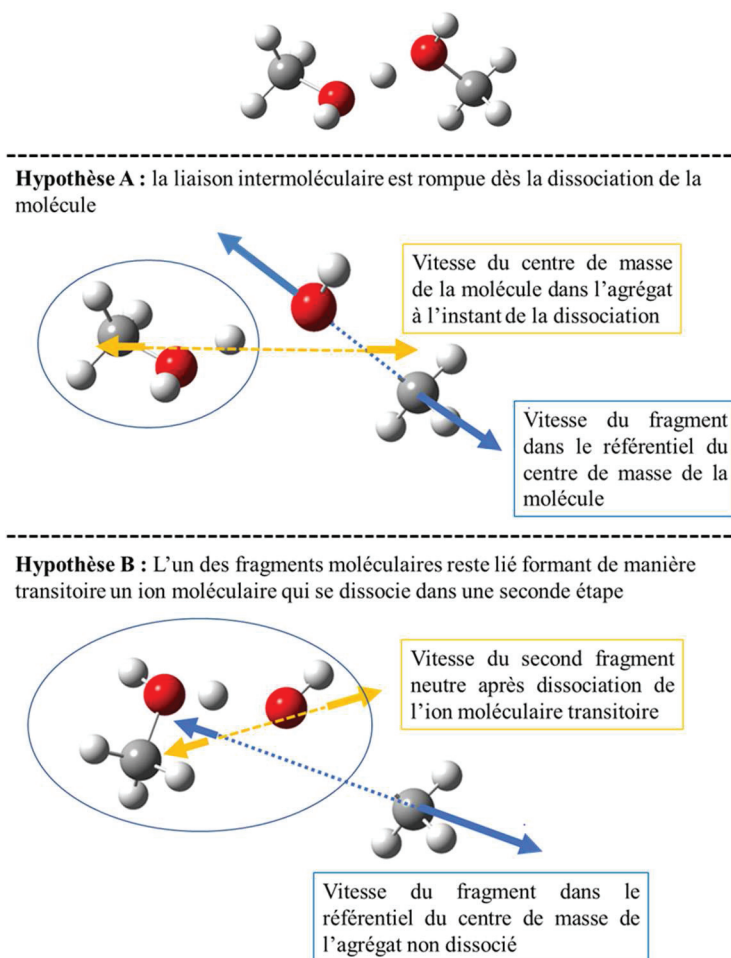


Figure 3.2 : Hypothèses pour la reconstruction des distributions de vitesses lors de la dissociation d'une molécule de l'agrégat : avec conservation de la quantité de mouvement entre les deux fragments de la molécule de méthanol (hypothèse A : en haut) et sans conservation (hypothèse B : en bas).

La différence notable entre ces deux hypothèses est le type de liaison rompue lors de la dissociation de l'agrégat. L'hypothèse B impose la rupture d'une liaison covalente pour former de façon transitoire un ion moléculaire avant de se dissocier une deuxième fois. À l'inverse, dans l'hypothèse A, la liaison intramoléculaire est rompue en même temps que la liaison intermoléculaire (liaison hydrogène) qui est de plus faible valeur.

La figure 3.3 ci-dessous présente les énergies de liaison des fragments dans les agrégats de méthanol protonés (dimère à gauche et trimère à droite), pour une dissociation suivant l'hypothèse B. L'énergie supplémentaire à fournir pour permettre la deuxième dissociation est également indiquée. Ces valeurs ont été obtenues par des calculs de *DFT*, effectués dans le groupe *IPM*.

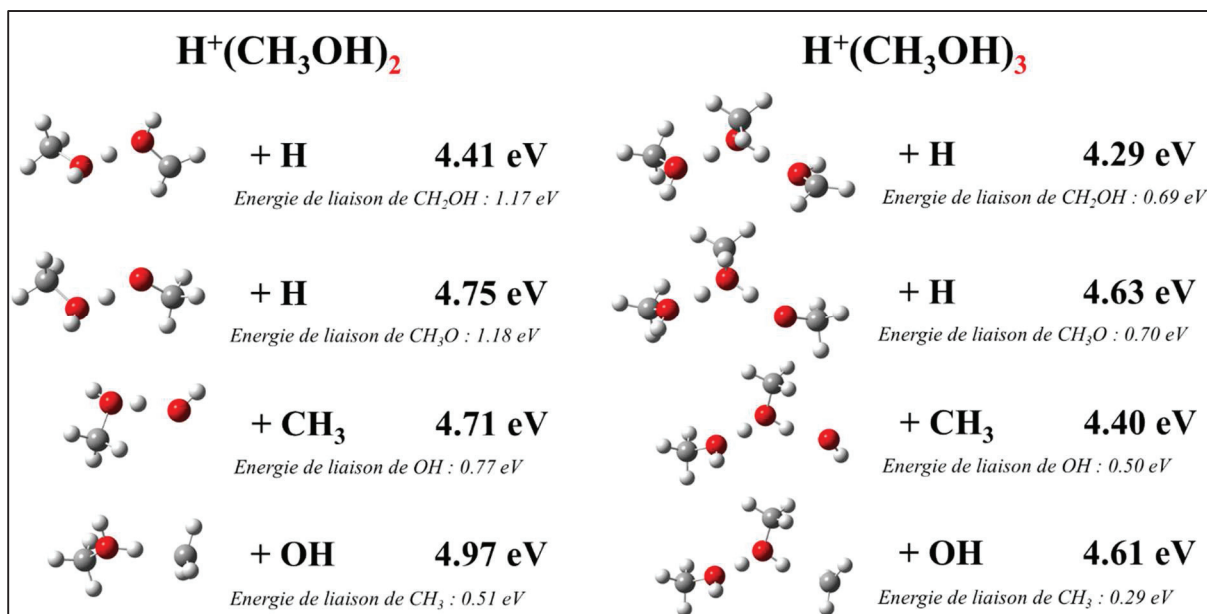


Figure 3.3 : Résultats des calculs théoriques des énergies de liaison des fragments H, CH₃ et OH dans les agrégats H⁺(CH₃OH)₂ (à gauche) et H⁺(CH₃OH)₃ (à droite), à l'état fondamental, basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)).

Ces énergies sont nettement supérieures à celles mises en jeu lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol, depuis le dimère et le trimère de méthanol protonés : 1,51 eV pour n = 2 et 0,93 eV pour n = 3. Il semble donc plus probable qu'une liaison hydrogène de faible intensité soit en priorité rompue et que la dissociation d'une molécule de méthanol se fasse, dans l'expérience, suivant l'hypothèse A. La simulation a, par conséquent, été construite dans ce sens et l'analyse qui en découle aussi.

La vitesse du centre de masse de la molécule et une valeur d'énergie cinétique libérée totale (*Kinetic Energy Release – KER*) sont choisies de manière aléatoire à partir de distributions données. La direction prise par les fragments dans le référentiel de l'agrégat est également tirée au hasard. Plusieurs canaux de dissociation peuvent être simulés, en respectant la conservation de la quantité de mouvement entre les fragments de la molécule. L'énergie libérée lors de la dissociation est convertie en vitesse en fonction de la masse des fragments. La vitesse finale du fragment est la somme de la vitesse du centre de masse de la molécule et de la vitesse additionnelle acquise lors de la dissociation de la molécule. Dans ce calcul, la dissociation prend place à l'endroit de la collision. La position finale des différents fragments sur le détecteur est alors calculée pour donner la distribution d'impacts des fragments simulée, pour chaque voie de dissociation.

Pour comparer les deux hypothèses, un autre calcul suivant l'hypothèse B a été mis en place : perte d'un premier fragment, puis d'un second sans conservation de la quantité de mouvement entre eux. Les distributions calculées suivant cette hypothèse ont été analysées avec les outils développés suivant l'hypothèse A. Lorsque les mêmes ordres de grandeur en énergie sont introduits lors des dissociations, aucune différence significative n'apparaît avec ce qui avait été simulé selon l'hypothèse B. Ainsi, notre analyse ne permet pas de choisir entre les deux hypothèses. Ce sont les critères énergétiques issus des calculs *DFT* qui font que l'hypothèse A est choisie dans l'analyse présentée dans la suite.

2.2. Identification des paramètres indépendants « d » et « D »

La figure 3.4 montre l'exemple d'une distribution d'impacts, en deux dimensions suivant les axes x et y , des fragments (1 u.m.a. et 31 u.m.a.) d'une molécule de méthanol dissociée dans l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, obtenue par la simulation Monte Carlo du détecteur (hypothèse A).

Deux grandeurs caractéristiques de la dissociation d'une molécule dans le détecteur peuvent être extraites : « d » et « D ». La grandeur « d » correspond à la plus courte distance entre le centre du faisceau incident ($X_0 = 0$ et $Y_0 = 0$ dans la simulation) et la droite passant par les impacts A ($X_A ; Y_A$) et B ($X_B ; Y_B$) des deux fragments. La grandeur D correspond quant à elle à la distance entre les impacts A et B des deux fragments. La figure ci-dessous illustre de façon schématique ces deux paramètres, propres à la dissociation de la molécule de l'agrégat.

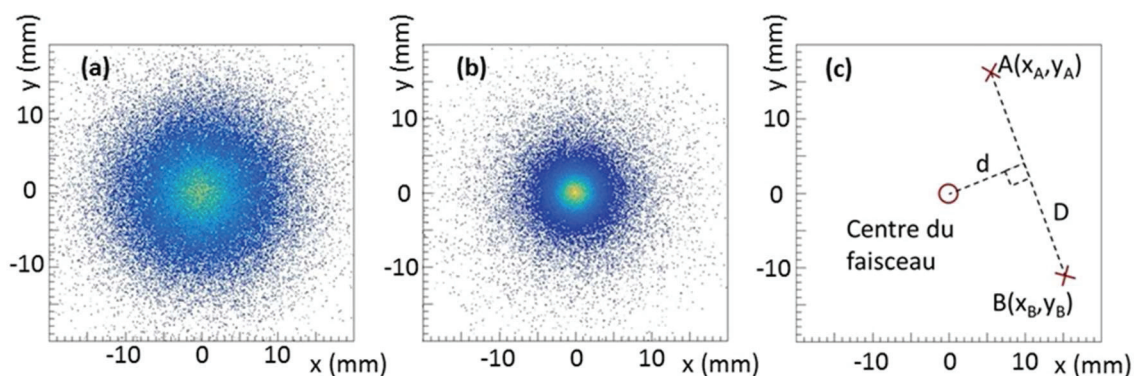


Figure 3.4 : Exemple de la distribution d'impacts, suivant les axes x et y , des fragments d'une molécule de méthanol ((a) : $m_A = 1$ u.m.a. et (b) : $m_B = 31$ u.m.a.) obtenue par la simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule du dimère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV. La figure (c) représente les grandeurs caractéristiques d et D de la dissociation d'une molécule de l'agrégat : D , la distance entre les impacts des deux fragments et d , la plus courte distance entre la droite (A, B) au centre du faisceau. D et d sont calculées à partir des coordonnées x et y des fragments A et B issus d'un même événement.

Compte tenu de la conservation de la quantité de mouvement et de la différence de masses entre les deux fragments, le fragment le plus léger (1 u.m.a.) est émis avec une vitesse plus importante lors de la dissociation. La distance entre le lieu de la dissociation et les galettes à micro-canaux étant contrainte par la géométrie du détecteur, la distribution spatiale du fragment de faible masse est plus importante que le second (31 u.m.a.). Les distributions spatiales (a) et (b) de la figure 3.4, issues de la simulation Monte Carlo, reproduisent bien ces différences.

Pour un agrégat initial et une voie de dissociation donnée, les données d'entrée de la simulation sont la distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée et la distribution de KER appliquée lors de la dissociation de la molécule. La figure 3.5 présente les résultats des distributions de d et D obtenus pour la simulation de la dissociation d'une molécule de méthanol, depuis l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, entraînant la détection des fragments CH_3 (15 u.m.a) et OH (17 u.m.a). Quatre calculs utilisant la simulation ont été conduits pour une même distribution de KER et pour quatre valeurs de vitesse du centre de masse de la molécule : 1000, 2000, 3000 et 4000 $m.s^{-1}$. Dans la simulation, la distribution de KER est une exponentielle décroissante :

$$N(KER) = \exp(-KER/k_B T) \quad (3.7)$$

avec k_B la constante de Boltzmann et T la température ($k_B T = 500 \text{ meV}$ dans le calcul présenté figure 3.5).

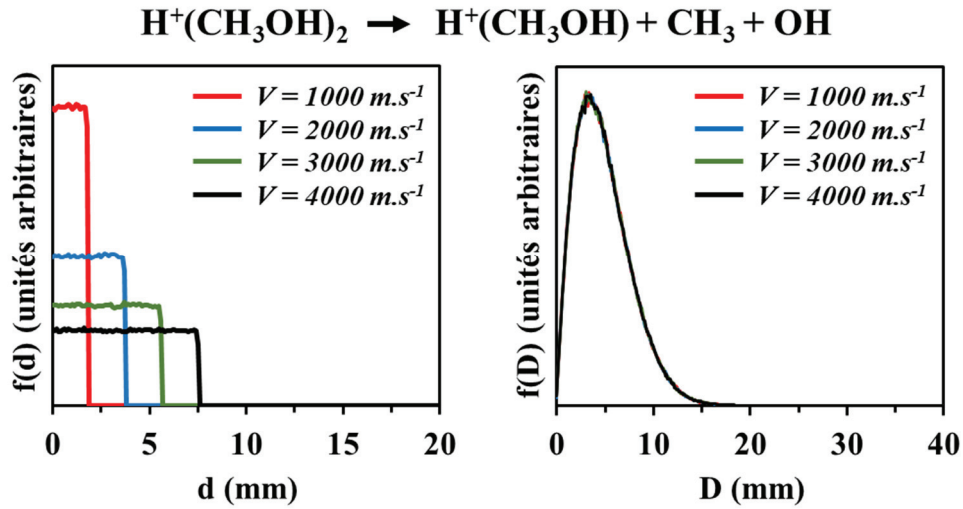


Figure 3.5 : Distributions de d (à gauche) et D (à droite) obtenues par simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule de méthanol CH_3OH du dimère de méthanol protoné $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$, d'énergie 8 keV, en deux fragments neutres CH_3 et OH . Simulations faites pour quatre vitesses du centre de masse de la molécule dissociée et une même distribution de KER (constante en énergie $k_B T$ de 500 meV).

Les distributions de d simulées montrent une dépendance avec la vitesse du centre de masse de la molécule dissociée. Comme attendu, plus cette vitesse est importante, plus la distribution de d est étendue sur de grandes valeurs de d . À l'inverse, les distributions de D simulées ne présentent aucune différence suivant la valeur de la vitesse choisie dans le calcul. Cette grandeur est donc indépendante de la vitesse du centre de masse de la molécule.

La figure 3.6 présente les résultats de quatre autres calculs utilisant la simulation pour le même agrégat initial et le même canal de dissociation que précédemment, mais avec cette fois quatre valeurs de KER différentes (1, 2, 3 et 4 eV) et une même distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée.

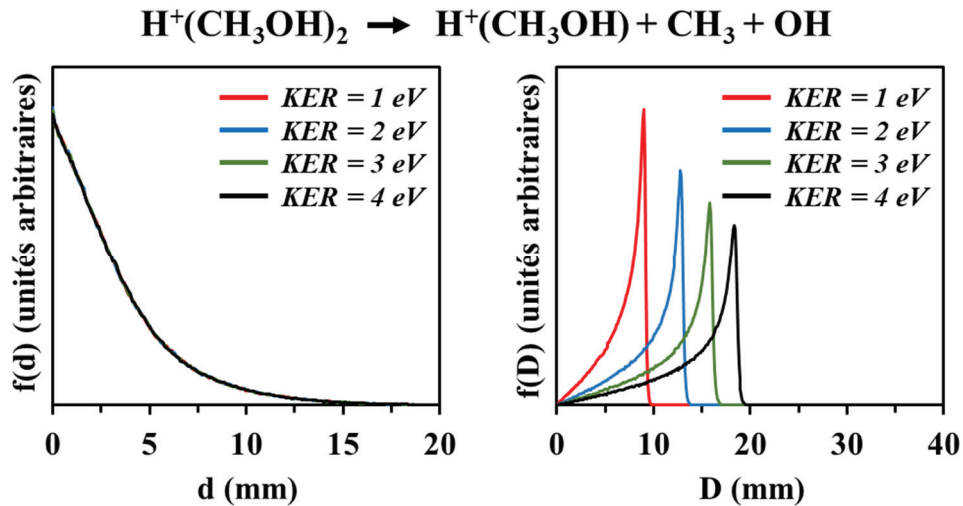


Figure 3.6 : Distributions de d (à gauche) et D (à droite) obtenues par simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule de méthanol CH_3OH , pour un dimère de méthanol protoné $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ d'énergie 8 keV, en deux fragments neutres CH_3 et OH . Simulations faites pour quatre valeurs de KER différentes et une même distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée.

La distribution de d ne présente cette fois aucune différence suivant la valeur de KER prise pour la dissociation de la molécule de méthanol. À l'inverse, les distributions de D présentent des comportements différents en fonction de la valeur KER . Plus cette dernière est importante, plus la distribution de D se décale vers de grandes valeurs.

La figure 3.7 montre l'influence du canal de dissociation sur l'évolution de ces deux paramètres. Deux autres calculs avec la simulation de la dissociation d'une molécule de méthanol, issue du dimère protoné d'énergie 8 keV, ont été menés pour les canaux de dissociation entraînant des masses de fragments différentes : 31 u.m.a. / 1 u.m.a. et 15 u.m.a. / 17 u.m.a. Une même distribution de vitesse et une même distribution de KER ont été utilisées.

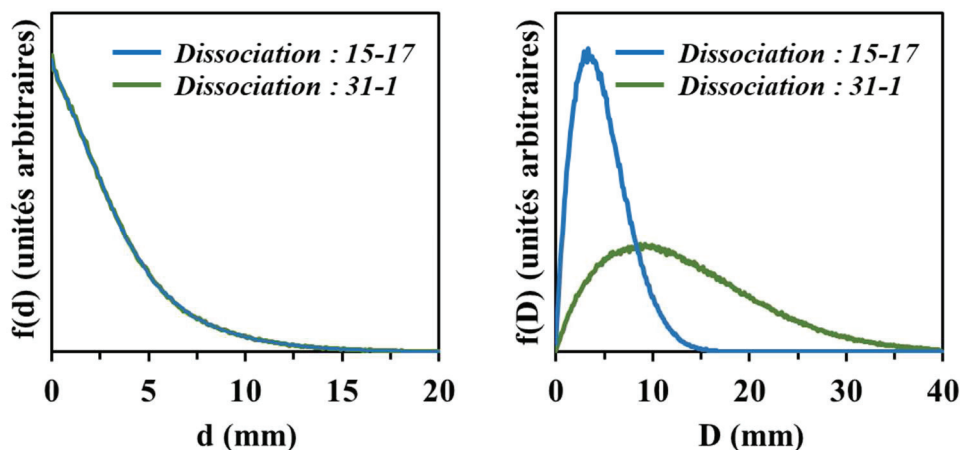


Figure 3.7 : Distributions de d (à gauche) et D (à droite) obtenues par simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule de méthanol CH_3OH , pour un dimère de méthanol protoné $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ d'énergie 8 keV. Simulations faites avec une même distribution de KER (constante en énergie $k_B T$ de 500 meV) et une même distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée, pour deux voies de dissociation entraînant la détection des fragments de masses 15 et 17 unités de masse atomique (dissociation 15 / 17 : courbes bleues) et des fragments de masses 31 et 1 unités de masse atomique (dissociation 31 / 1 : courbes vertes).

Aucune différence n'est observée entre les résultats des deux simulations pour la distribution de d . Celle-ci n'est donc pas influencée par le canal de dissociation. Comme attendu, ce n'est pas le cas pour la grandeur D . Cette dernière varie suivant la masse des deux fragments. Plus les fragments ont des masses différentes (31 / 1), plus la distance entre les deux positions d'impacts des fragments peut être grande.

Au vu de ces résultats obtenus dans le cadre de l'hypothèse A, il apparaît que les deux grandeurs d et D sont reliées chacune à deux grandeurs différentes et de façon totalement indépendante : la vitesse du centre de masse de la molécule dissociée pour « d », et l'énergie cinétique totale libérée lors de la dissociation pour D . De plus, seule la grandeur D est influencée par le canal de dissociation. La grandeur d permet donc d'accéder à une information sur la molécule, avant dissociation, sans être influencée par les mécanismes mis en jeu lors de la dissociation.

3. Analyse des distributions d'impacts des fragments d'une molécule de la nanogoutte

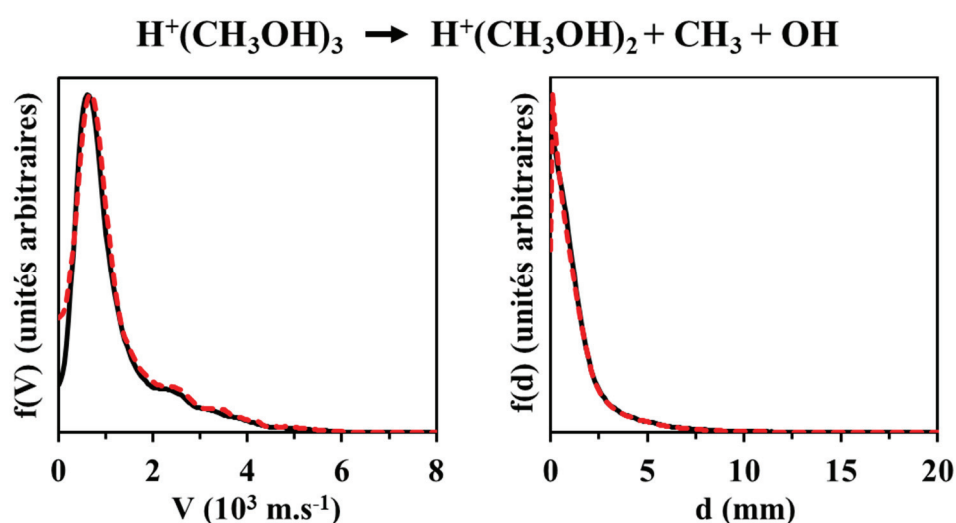
3.1. Détermination de la distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée

Comme montré précédemment, la distribution de d est directement reliée à la vitesse du centre de masse de la molécule de l'agrégat dissocié et ne dépend pas du canal de dissociation observé. La forme de cette distribution peut, par conséquent, être simulée pour chaque valeur de vitesse du centre de masse de la molécule dissociée, pour une taille d'agrégat et d'énergie donnée. La méthode « *unfolding* » [86] – utilisée pour retrouver la distribution de vitesses des molécules évaporées, responsable de la distribution d'impacts mesurée sur le détecteur (cf. Chapitre 1) [58] [56] – a été utilisée pour retrouver la distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée, responsable de la distribution de d mesurée expérimentalement sur le détecteur.

La simulation Monte Carlo (hypothèse A) est utilisée afin de créer la matrice d'apprentissage permettant de relier une valeur de vitesse du centre de masse de la molécule dissociée, à une distribution de d , dans les conditions de l'expérience : masse, énergie de l'agrégat initial. Comme précédemment, la matrice d'apprentissage étant créée, la distribution de vitesses est obtenue par un processus itératif. Cette distribution est ajustée lors de chaque itération en comparant la nouvelle distribution de d simulée à celle mesurée expérimentalement. La distribution de vitesses finale est ainsi celle permettant de reproduire la distribution de d expérimentale, avec la simulation Monte Carlo du détecteur.

Afin de valider l'utilisation de cette méthode, un jeu de données a été généré par la simulation Monte Carlo, correspondant à la dissociation d'une molécule du trimère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV. Le canal de dissociation de la molécule de méthanol choisi est celui conduisant à la formation des fragments de masses 15 u.m.a et 17 u.m.a. Le choix de canal n'a pas d'influence sur la forme de la distribution de d extraite. La distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée utilisée dans la simulation correspond à celle mesurée expérimentalement lors de la détection de l'ion $H^+(CH_3OH)_2$, à la suite d'une collision entre l'agrégat $H^+(CH_3OH)_3$, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon. La distribution de d résultant de

cette simulation a ensuite été utilisée comme donnée d'entrée pour retrouver la distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée, par la méthode *unfolding*. La figure 3.8 présente la comparaison entre la distribution de vitesses (à gauche) obtenue par *unfolding* (courbe rouge pointillée) et celle entrée initialement dans la simulation (courbe noire). Dans la partie de droite de la figure est comparée la distribution de d simulée avec la distribution de vitesse obtenue par *unfolding* (courbe rouge pointillée) avec celle extraite initialement du jeu de données produit par la simulation Monte Carlo (courbe noire).



*Figure 3.8 : Distributions de vitesses (à gauche) du centre de masse de la molécule dissociée : obtenue par la méthode *unfolding* (courbe rouge pointillée) après apprentissage avec la simulation Monte Carlo, comparée à celle utilisée comme donnée d'entrée pour produire le jeu de données simulé (courbe noire continue) de la dissociation d'une molécule de méthanol CH_3OH d'un trimère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV. Reproduction de la distribution de d (à droite) par la simulation Monte Carlo en utilisant la distribution de vitesses obtenue par la méthode « *unfolding* » (courbe rouge pointillée) comparée à celle extraite du jeu de données simulé (courbe noire).*

La figure 3.8 montre le très bon accord entre la distribution de vitesses initiale du centre de masse de la molécule dissociée et celle obtenue par la méthode *unfolding* (partie gauche de la figure). Cette dernière permet également de reproduire fidèlement la distribution de d extraite de la simulation initiale (partie droite de la simulation). L'étape d'apprentissage pour construire la matrice permet donc de relier correctement une vitesse du centre de masse de la molécule dissociée à une distribution de d . Cette méthode a été appliquée aux données expérimentales.

Les distributions de « d » ont été extraites des données expérimentales pour le dimère et le trimère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV, après collision avec un atome d'argon. Ces distributions ont ensuite été utilisées pour retrouver la distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée par la méthode *unfolding*, présentée ci-dessus. À la suite du processus itératif, la distribution de vitesses choisie est celle permettant de reproduire au mieux la distribution de « d » expérimentale, en utilisant la simulation Monte Carlo.

Les distributions de vitesses des molécules de méthanol évaporées et non dissociées présentées dans la figure 2.3 du chapitre précédent (cf. Chapitre 2) ont été obtenues après soustraction de la contribution des fragments dans les distributions d'impacts. Ces distributions sont reproduites en noir dans la figure 3.9 avec les distributions de vitesses du centre de masse de la molécule de méthanol dissociée (en rouge) pour le dimère (à gauche) et le trimère (à droite) de méthanol protoné, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

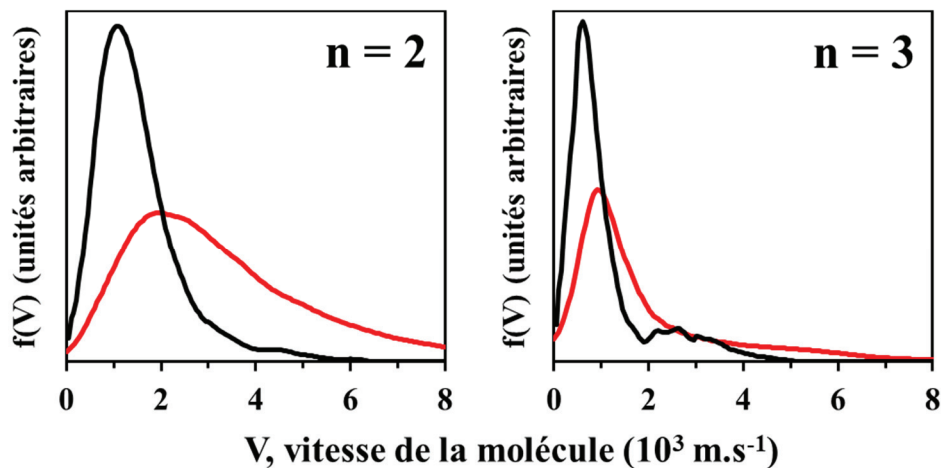


Figure 3.9 : Distributions de vitesses expérimentales d'une molécule de méthanol évaporée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$ (à gauche) et l'agrégat $H^+(CH_3OH)_3$ (à droite), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon : des molécules non dissociées (courbe noire) obtenues après soustraction des fragments dans les distributions d'impacts, et du centre de masse des molécules dissociées (courbe rouge).

Pour les deux tailles de nanogouttes, les distributions de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée sont décalées vers de plus grandes vitesses comparées aux molécules évaporées non dissociées. Pour le dimère, la vitesse du maximum d'intensité est située à 2050 m.s⁻¹ pour les molécules dissociées contre 1150 m.s⁻¹ pour les non dissociées. De plus, la

vitesse moyenne et la largeur de la distribution lors de la dissociation sont beaucoup plus importantes que celles non dissociées : $\langle V \rangle_{\text{centre de masse}} = 3360 \text{ m.s}^{-1}$ et $\Delta V_{\text{centre de masse}} = 3460 \text{ m.s}^{-1}$ contre 1170 m.s^{-1} et 790 m.s^{-1} pour les molécules non dissociées. Bien que cela soit moins prononcé dans le cas du trimère de méthanol, ces tendances sont également observées avec un décalage vers les grandes vitesses pour les molécules dissociées. La vitesse du maximum d'intensité passe de 650 m.s^{-1} à 1050 m.s^{-1} pour le centre de masse de la molécule dissociée.

Les molécules dissociées dans l'expérience ont une énergie interne élevée. Les résultats présentés dans la figure 3.9 ci-dessus montrent une corrélation entre l'énergie interne de la molécule et la vitesse de son centre de masse dans le référentiel de l'agrégat. Cet aspect du problème peut être analysé à partir des résultats de dynamique moléculaire statistique.

3.2. Analyse des distributions de vitesses calculées par dynamique moléculaire statistique en fonction de l'énergie interne des molécules évaporées

Lors des calculs de Dynamique Moléculaire Statistique (*SMD*), l'énergie interne E_{int} des molécules évaporées a été enregistrée. Pour chaque taille de nanogoutte, il est alors possible de trier les molécules évaporées en fonction de leur énergie interne. La figure 3.10 présente les distributions de vitesses des molécules évaporées par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$, à la suite d'une excitation localisée d'une des molécules neutres de méthanol. Pour chaque taille d'agrégat, les distributions de vitesses sont tracées en fonction de l'énergie interne de la molécule évaporée : de 0,2 eV à 1,8 eV.

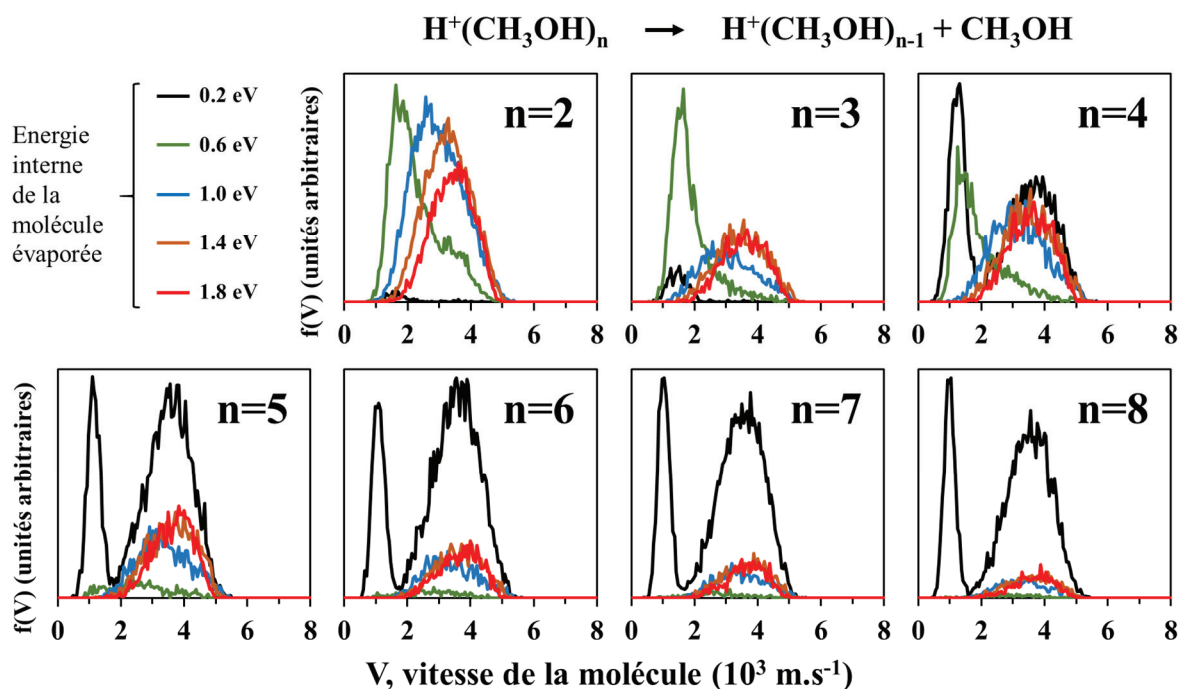


Figure 3.10 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ à la suite d'une excitation localisée sur une des molécules de méthanol neutre. Les molécules évaporées sont triées en fonction de leurs énergies internes à la fin de leur parcours : 0,2 eV (courbe noire), 0,6 eV (courbe verte), 1,0 eV (courbe bleue), 1,4 eV (courbe marron), 1,8 eV (courbe rouge). Les courbes sont normalisées au nombre total de nanogouttes calculées lors de la simulation.

Les distributions de vitesses diffèrent suivant l'énergie interne des molécules évaporées. Plus l'énergie intramoléculaire est importante, plus les distributions de vitesses se décalent vers de grandes vitesses. Pour le dimère de méthanol, la vitesse du maximum d'intensité passe de 1640 m.s^{-1} pour une énergie interne de 0,2 eV à 3370 m.s^{-1} pour 1,8 eV d'énergie interne. Cette tendance est observée sur toutes les tailles de nanogouttes.

Lorsque le nombre de molécule est supérieur à cinq ($n > 5$), la partie basse vitesse n'est alors composée que de molécules dont l'énergie interne est très faible ($\leq 0,2 \text{ eV}$). Les molécules ayant une énergie interne supérieure ne contribuent alors qu'aux événements dits « non ergodiques », de grandes vitesses ($\geq 2000 \text{ m.s}^{-1}$). Le nombre de molécules croissant, les possibilités de redistribution de l'énergie dans l'agrégat augmentent, ce qui favorise l'évaporation de molécule « froide » après redistribution complète de l'énergie.

La proportion de molécules évaporées avec une grande énergie interne diminue lorsque la taille de la nanogoutte augmente. En plus de l'efficacité de détection qui décroît, ceci ne

favorise pas l'observation de la dissociation d'une molécule de méthanol dans l'expérience, pour les grandes tailles de nanogouttes. Cette diminution de la proportion d'évaporation de molécules « chaudes » semble notamment très marquée pour les petites tailles de nanogouttes : 36 % avec $E_{int} > 1$ eV pour $n = 2$ contre 25 % pour $n = 3$ et 18 % pour $n = 4$.

Ces tendances sont cohérentes avec ce qui a été observé expérimentalement sur les distributions de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée.

La figure 3.11 présente également les distributions de vitesses des molécules de méthanol évaporées en fonction de leurs énergies internes E_{int} , mais cette fois à la suite d'une excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée $H^+(CH_3OH)$.

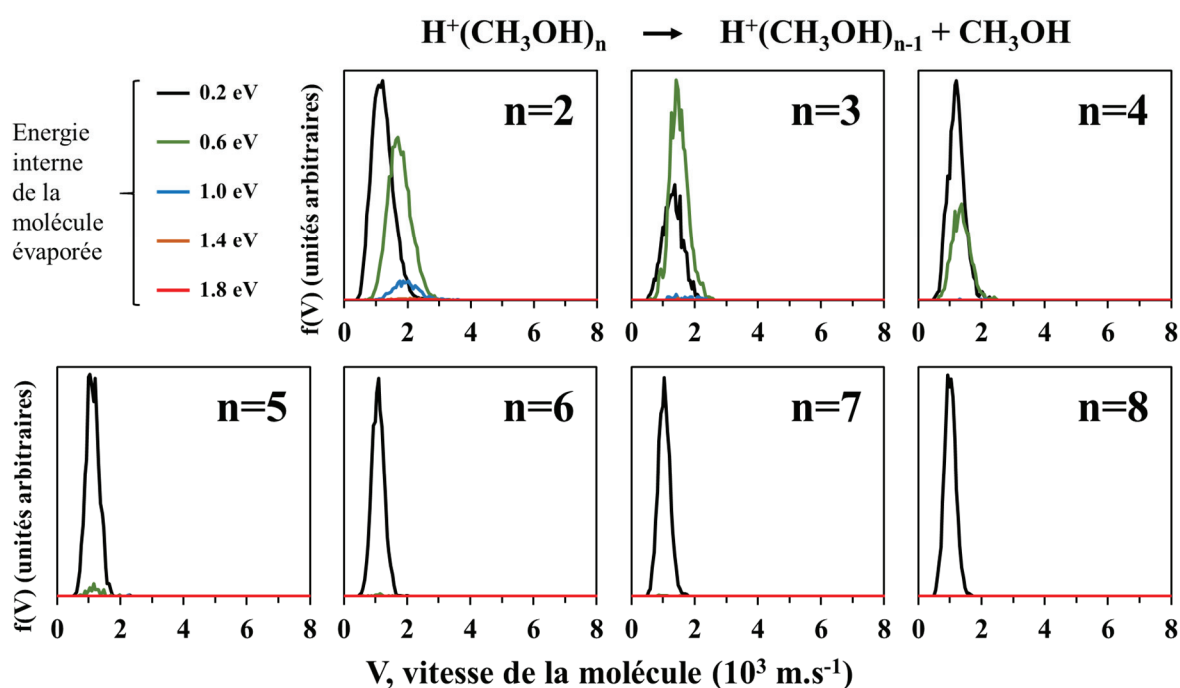


Figure 3.11 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ à la suite d'une excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée. Les molécules évaporées sont triées en fonction de leurs énergies internes à la fin de leur parcours : 0,2 eV (courbe noire), 0,6 eV (courbe verte), 1,0 eV (courbe bleue), 1,4 eV (courbe marron), 1,8 eV (courbe rouge). Les courbes sont normalisées au nombre total de nanogouttes calculées lors de la simulation.

Comme discuté dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 2), les distributions de vitesses des molécules évaporées ne présentent cette fois aucune composante à hautes vitesses

($> 2000 \text{ m.s}^{-1}$). Seule la partie basse vitesse est reproduite, avec pour les molécules évaporées des énergies internes très faibles. La proportion de molécules évaporées avec une énergie interne de l'ordre de 0,2 eV est largement majoritaire pour les petites tailles de nanogouttes ($n \leq 5$), voire exclusive pour les plus grandes tailles. Ainsi, l'évaporation d'une seule molécule après l'excitation de la molécule de méthanol protonée correspond à l'évaporation de molécules dont l'énergie interne est bien plus faible que celle des molécules évaporées suite à l'excitation d'une des molécules neutres. Ceci est observé pour toutes les tailles de nanogouttes présentées ici.

3.3. Reconstruction de la distribution d'impacts des fragments

En utilisant la distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée, dans la simulation Monte Carlo du détecteur, il est possible d'obtenir les distributions d'impacts de chaque fragment, pour une distribution de *KER* donnée.

Deux voies de dissociation mettent en jeu les mêmes masses de fragments, chacune associée à la détection d'un atome d'hydrogène *H*. Ces voies étant indissociables dans la simulation, seuls deux canaux de dissociations seront pris en compte par la suite : 1/31 et 15/17.

Les énergies de liaison des fragments dans la molécule de méthanol, pour les trois voies de dissociation discutées précédemment, sont très proches : 4,41 eV, 4,06 eV et 3,97 eV. Il est, par conséquent, raisonnable de ne considérer qu'une seule et même distribution de *KER* pour les deux voies de dissociation considérées dans la suite de l'analyse. Les distributions d'impacts des fragments, pour le dimère et le trimère de méthanol, d'énergie 8 keV, ont été simulées pour des distributions de *KER* dont la constante en énergie $k_B T$ varie de 250 meV à 1000 meV. Ces distributions correspondent à des énergies de dissociation accessibles dans l'expérience.

La figure 3.12 ci-dessous montre un exemple des distributions d'impacts des fragments, associés aux voies de dissociation 1/31 et 15/17, suite à la dissociation d'une molécule de méthanol. La distribution de vitesses du centre de masse de cette molécule est celle obtenue précédemment, pour le dimère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV. La constante en énergie $k_B T$ associée à la distribution de *KER* lors de la dissociation vaut 500 meV.

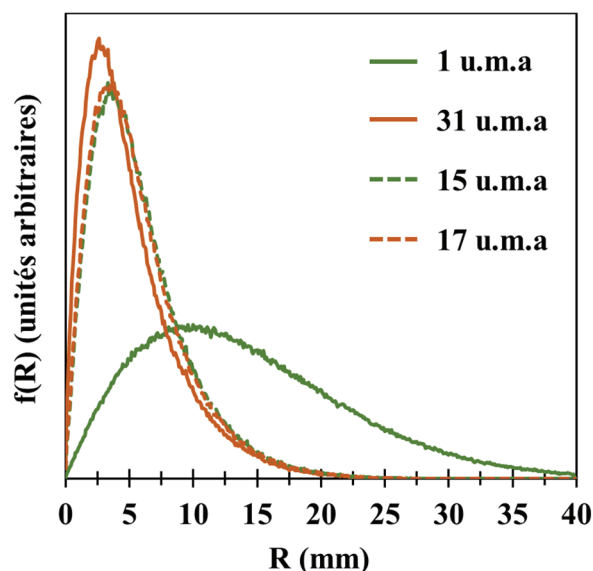


Figure 3.12 : Distributions d'impacts des fragments de masse 1 u.m.a. (courbe verte continue), 31 u.m.a. (courbe marron continue), 15 u.m.a. (courbe verte pointillée) et 17 u.m.a. (courbe marron pointillée), obtenues par la simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule de méthanol de l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, pour une constante en énergie de la distribution de KER : $k_B T = 500$ meV.

Les fragments de masses 15 u.m.a. et 17 u.m.a. étant très proches en masse, leurs distributions d'impacts simulées, avec la conservation de la quantité de mouvement, sont très proches. À l'inverse, les fragments de masses 1 u.m.a. et 31 u.m.a. entraînent des distributions d'impacts très différentes. Le rayon du détecteur étant de 20 mm, seule une partie de la distribution d'impact de l'hydrogène est détectée dans l'expérience.

Les vitesses maximales des molécules de méthanol évaporées correspondent aux événements dits « non ergodiques » (cf. Chapitre 2). Quel que soit le nombre de molécules dans la nanogoutte, celles-ci ne dépassent pas 6000 m.s⁻¹. Avec la simulation, il est possible d'en déduire la position d'impacts maximale sur le détecteur, pour chaque taille de nanogoutte considérée. Cette limite R_{max} vaut 12 mm pour le dimère et 14 mm pour le trimère de méthanol protoné. La distribution d'impacts expérimentale, mesurée avec une multiplicité de détection de deux, s'étend bien au-delà de cette limite. Les événements associés à une position d'impacts supérieure à R_{max} correspondent, par conséquent, à la détection d'un des fragments de la molécule. Dans ce cas, seul un des deux fragments de la molécule a été détecté.

Connaissant la forme des distributions d'impacts des fragments, il est possible de calculer la contribution totale C_{tot} des fragments, dans la distribution d'impacts dont la multiplicité de

détection vaut deux, pour chaque distribution de KER utilisée. Cette contribution dépend de l'efficacité de détection des fragments et de la proportion de chaque voie de dissociation : 1/31 et 15/17. Elle se calcule suivant l'équation ci-dessous :

$$C_{tot} = \alpha.(P_{1.}f(R)_{1} + P_{31.}f(R)_{31}) + (1-\alpha).(P_{15.}f(R)_{15} + P_{17.}f(R)_{17}) \quad (3.8)$$

avec α la proportion du canal de dissociation 1/31, P_i la probabilité de détection du fragment i , et $f(R)_i$ la distribution d'impacts du fragment i . La probabilité de détecter un seul des deux fragments, pour une dissociation donnée, nécessite de détecter le fragment i et de ne pas détecter le second fragment j :

$$P_i = \varepsilon_i.(1 - \varepsilon_j) \quad (3.9)$$

avec ε_i l'efficacité de détection du fragment i et ε_j l'efficacité de détection du fragment j . Compte tenu des faibles différences de masses, l'efficacité de détection d'une molécule d'eau [57] (18 u.m.a.) peut être attribuée aux fragments de masses 15 u.m.a. et 17 u.m.a. pour une même vitesse incidente (cf. Chapitre 1). Pour le fragment de masse 31 u.m.a., celle d'une molécule de méthanol (32 u.m.a.) peut lui être associée. Seule l'efficacité de détection de l'hydrogène ne peut pas être directement mesurée dans l'expérience.

Il reste donc trois inconnues à déterminer pour reconstruire la contribution totale des fragments C_{tot} , responsables des événements dont la valeur d'impact est supérieure à R_{max} , pour une multiplicité de détection de deux : la constante en énergie $k_B T$, l'efficacité de détection de l'hydrogène ε_H et la proportion α de dissociation suivant la voie 1/31.

Les paramètres ε_H et α ont été testés de façon aléatoire, et sur un très grand nombre de possibilités, pour six valeurs de constantes en énergie $k_B T$ différentes : entre 250 meV à 1000 meV. La contribution totale des fragments C_{tot} a alors été comparée à la distribution d'impacts mesurée pour un seul fragment neutre détecté, pour des valeurs d'impacts supérieures à R_{max} . Cette comparaison a également été réalisée sur l'ensemble de la distribution d'impacts avec une multiplicité détectée de trois. Dans ce cas, la contribution totale des fragments impose la détection des deux fragments issus d'une même voie de dissociation. La comparaison a alors été réalisée avec l'ensemble de la distribution expérimentale. Afin de quantifier les différences

entre les distributions simulées et mesurées, pour chaque zone d'intérêt, un calcul de χ^2 a été effectué pour chaque jeu de paramètres testés. Pour chaque distribution de KER utilisée, la figure 3.13 ci-dessous présente l'évolution des valeurs de χ^2 , en fonction de l'efficacité de détection de l'hydrogène ε_H (entre 4 et 12 %) et la proportion de dissociation α suivant le canal 1/31, pour une multiplicité de détection de deux (courbes continues) et de trois (courbes pointillées).

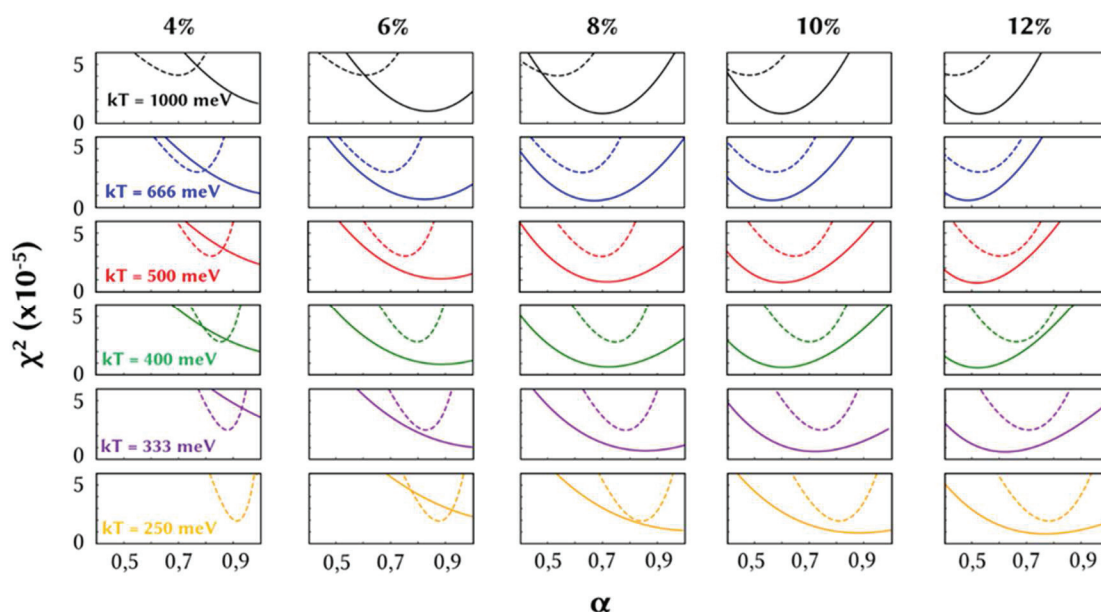


Figure 3.13 : Évolution des courbes de χ^2 , pour cinq distributions de KER (la constante en énergie $k_B T$ varie de 250 meV à 1000 meV), en fonction de l'efficacité de détection du fragment H (entre 4 et 12 %) et de la proportion α de dissociation suivant le canal 1/31, pour une multiplicité détectée de deux (courbes pleines) et une multiplicité détectée de trois (courbes pointillées), pour l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV.

Ces variations de χ^2 permettent d'identifier des jeux de paramètres pour lesquels les différences entre les distributions mesurées et simulées sont minimales. Les trois paramètres à déterminer étant les mêmes dans les deux conditions de détection (un et deux fragments neutres détectés), ceux-ci doivent permettre d'obtenir une valeur minimale de χ^2 pour les deux distributions d'impacts. Dans le cas du dimère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV, la figure 3.13 met en évidence la présence de plusieurs jeux de paramètres pouvant fournir des minimums pour les deux conditions de détection : $k_B T = 500$ meV / $\varepsilon_H = 8$ % et $k_B T = 333$ meV / $\varepsilon_H = 10$ %.

Afin de sélectionner le trio de paramètres le plus pertinent, la sélection finale a été faite en évaluant la meilleure reproduction des grandes valeurs d'impact ($R > R_{max}$) dans la distribution d'impacts de multiplicité détectée de deux. Pour le dimère de méthanol protoné, les résultats de ces comparaisons nous permettent de définir le jeu de paramètres fournissant le meilleur ajustement : $k_B T = 500$ meV, $\varepsilon_H = 8\%$ et $\alpha = 0,74$. La figure 3.14 présente les distributions d'impacts des fragments obtenues avec ces paramètres (partie du haut) pour une multiplicité détectée de deux (à gauche) et de trois (à droite).

Dans le cas du trimère, compte tenu de la vitesse incidente de l'agrégat et de la paire de galettes à micro-canaux utilisée, l'efficacité de détection de l'hydrogène est très faible. La proportion d'atome d'hydrogène présente dans les distributions d'impacts est donc minime et rend moins contraignante l'influence des paramètres ε_H et α . La forme de la contribution totale des fragments est donc principalement influencée par la distribution de KER choisie. Toutefois, la comparaison de ces contributions avec les distributions d'impacts mesurées, pour les deux multiplicités de détection, nous permet de définir le jeu de paramètres le mieux approprié : $k_B T = 100$ meV, $\varepsilon_H = 1\%$, $\alpha = 0,35$. Le résultat de ces contributions est présenté dans la figure 3.14 (partie du bas).

La distribution de KER obtenue pour le trimère est décalée vers de plus faibles valeurs d'énergies, comparée au dimère. Le nombre de molécules dans la nanogoutte étant plus grand, le nombre de degrés de liberté pour redistribuer l'énergie est plus important dans le cas du trimère. Il y a donc moins d'énergie disponible lors de la dissociation de la molécule de méthanol.

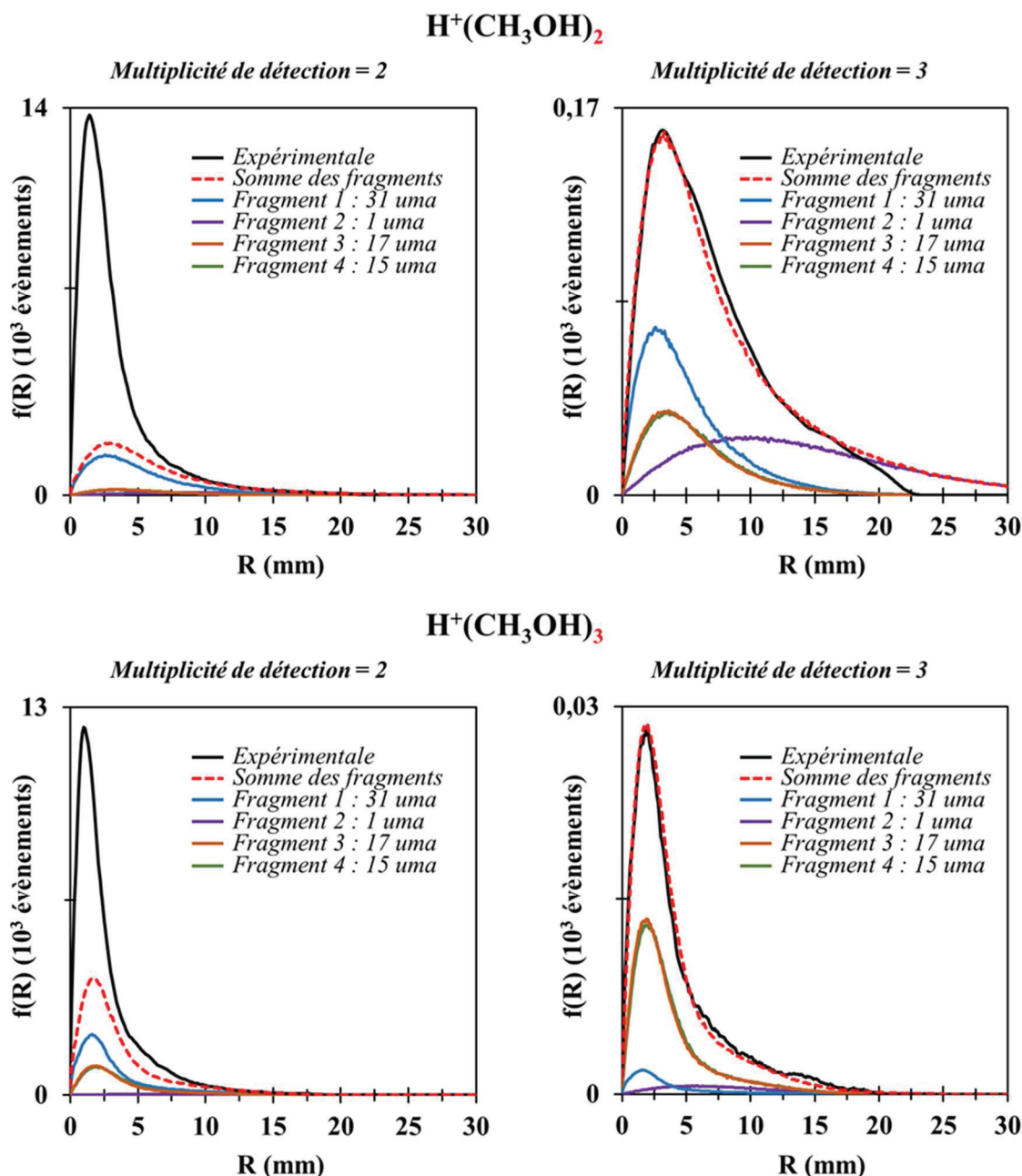


Figure 3.14 : Reconstruction de la distribution d'impacts R des fragments d'une molécule de méthanol de l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$ (en haut) et de l'agrégat $H^+(CH_3OH)_3$ (en bas), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Comparaison avec la distribution de vitesses mesurée expérimentalement (courbes noires) : pour une multiplicité de détection de deux (à gauche) et pour une multiplicité de détection de trois (à droite).

Aussi bien pour le dimère que le trimère de méthanol protoné, les jeux de paramètres définis précédemment permettent une excellente reproduction de la distribution d'impacts mesurée avec une multiplicité de détection de trois.

Cette analyse a permis d'identifier la contribution des fragments, dans la distribution d'impacts mesurée pour une multiplicité détectée de deux, contribution soustraite des distributions expérimentales brutes. La distribution des impacts des molécules neutres non dissociées est ainsi extraite. C'est cette distribution d'impacts qui permet l'obtention de la distribution de vitesses des molécules de méthanol évaporées, non dissociées, par la méthode *unfolding*.

Cette analyse a mis en évidence l'observation et la distinction de différents canaux de dissociation d'une molécule de méthanol dans l'expérience. Ces résultats sont à mettre en regard avec les observations de nuages de méthanol extraterrestres dont la présence est associée à la persistance du méthanol au rayonnement cosmique [34]. Il a été montré que la présence du proton dans l'agrégat contribue à la stabilisation du méthanol par rapport à la dissociation radiative [44] [45] [46] [47]. Dans notre expérience, la dissociation de molécules n'a été observée que pour les agrégats de petite taille, mais cela ne permet pas de conclure sur l'absence du phénomène pour les agrégats de plus grandes tailles. De plus, l'analyse de l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules présentée dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 2), suggère que pour les grandes tailles d'agrégats la dissociation d'une molécule peut être associée à l'évaporation de plusieurs molécules.

En s'appuyant sur la méthode présentée ici, les développements en cours sur *DIAM* permettront d'explorer les enjeux de la compétition dans les mécanismes de relaxation de ces nanogouttes, entre le transfert d'énergie entre molécules et la dissociation de la molécule excitée. Néanmoins, les résultats obtenus ici montrent, qu'à la différence de ce qui a été observé pour l'eau, la dissociation du méthanol intervient dans les processus de relaxation des petits agrégats de méthanol. Au-delà de la stabilité du méthanol, il faut noter que les fragments observés sont des espèces radicalaires particulièrement réactives et pouvant contribuer à la formation de molécules plus complexes.

Conclusion

Les fragments d'une molécule de méthanol de l'agrégat ont été détectés pour des différences de temps d'arrivée, entre le fragment chargé et le fragment neutre, caractéristiques de l'évaporation d'une seule molécule de méthanol. Ceci a été observé expérimentalement pour le dimère et le trimère de méthanol protonés, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Lors des expériences réalisées sur les nanogouttes d'eau, ce phénomène de dissociation d'une molécule de l'agrégat n'avait pas été observé, quelle que soit la taille de la nanogoutte étudiée.

Trois canaux de dissociation, accessibles énergétiquement dans l'expérience et ne nécessitant la rupture que d'une seule liaison intramoléculaire, ont été identifiés par les calculs théoriques de *DFT*. Compte tenu des énergies mises en jeu dans la dissociation, l'hypothèse d'une dissociation de la molécule avec conservation de la quantité de mouvement entre les deux fragments, dans le référentiel de l'agrégat incident, a été retenue. En s'appuyant sur cette hypothèse, la simulation Monte Carlo du détecteur a été étendue à la dissociation d'une molécule de l'agrégat. Elle permet ainsi de simuler les distributions d'impacts des fragments de la molécule dissociée.

Deux grandeurs caractéristiques de la dissociation d'une molécule dans le détecteur, « d » et « D », ont été identifiées. A travers la simulation, il a été montré qu'elles sont chacune reliées à deux grandeurs différentes et de façon indépendante : la vitesse du centre de masse de la molécule dissociée pour « d », et l'énergie cinétique totale libérée lors de la dissociation pour « D ». De plus, seule la grandeur « D » est impactée par le canal de dissociation observé. Il est donc possible d'accéder à une information sur la molécule dissociée, sans être influencé par les mécanismes mis en jeu lors de la dissociation.

La méthode *unfolding* a été utilisée pour retrouver la distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée, responsable de la distribution de « d » mesurée sur le détecteur. Ces distributions de vitesses ont ainsi été déterminées pour le dimère et le trimère de méthanol protonés.

En les comparant aux distributions de vitesses des molécules de méthanol évaporées sans dissociation, il apparaît, qu'en moyenne, la vitesse du centre de masse de la molécule dissociée est plus importante que la vitesse des molécules non dissociées.

Les molécules dissociées et observées dans l'expérience ont une énergie interne élevée. Les résultats montrent une corrélation entre l'énergie interne de la molécule et la vitesse de son centre de masse dans le référentiel de l'agrégat. Cet aspect du problème peut être analysé à partir des résultats de dynamique moléculaire statistique.

Ces calculs de dynamique moléculaire statistique ont montré que les molécules de méthanol évaporées avec de grandes énergies internes correspondent à des évaporations consécutives à de l'excitation locale d'une molécule neutre, et pour de petites tailles d'agrégats. Dans ce cas, les vitesses des molécules évaporées sont décalées vers de plus grandes vitesses, comme cela a été observé dans l'expérience.

La reconstruction des distributions d'impacts des deux fragments neutres des molécules a permis d'identifier la contribution des fragments dans la distribution d'impacts mesurée pour une multiplicité détectée de deux.

Cette analyse a mis en évidence que différents canaux de dissociation d'une molécule de méthanol neutre, en deux fragments neutres, étaient observés dans l'expérience, et qu'il était possible de les distinguer. L'importance du méthanol extraterrestre observé récemment pose question quant à sa stabilité sous l'action du rayonnement cosmique. L'observation de molécules dissociées sur les petites tailles d'agrégats montre la présence d'une compétition entre le transfert d'énergie dans la nanogoutte et la dissociation de la molécule excitée par le rayonnement. Au-delà de la stabilité du méthanol, il faut noter que les fragments observés sont des espèces radicalaires particulièrement réactives et peuvent contribuer à la formation de molécules plus complexes.

Chapitre 4: Réaction entre deux molécules de méthanol : élimination d'une molécule d'eau

La réaction entre les molécules de l'agrégat est importante sous plusieurs aspects. D'une part, l'abondance du méthanol extraterrestre en fait une étape privilégiée dans la recherche de mécanismes de formation de molécules plus complexes dans les conditions du milieu interstellaire et des atmosphères circumstellaires et planétaires. D'autre part, la réaction formant le diméthyléther, à partir de deux molécules de méthanol par élimination d'une molécule d'eau, est un des mécanismes de base pour la formation de molécules organiques complexes. En effet, ces petits agrégats sont comme de petits creusets où se côtoient les réactifs. L'énergie interne d'un tel système peut être convertie, soit dans une réaction formant une nouvelle molécule plus complexe, soit en évaporant une molécule de méthanol. Ainsi, les agrégats de méthanol sont des systèmes modèles permettant d'explorer les conditions de la compétition entre cette réaction et l'évaporation de molécules.

Dans ce chapitre, nous présenterons les conséquences de la présence de cette réaction d'élimination dans les spectres d'agrégats, formés par ionisation du jet supersonique de méthanol, dans la source de *DIAM*. Les résultats seront comparés aux spectres de masses produits dans des conditions analogues et disponibles dans la littérature.

La réaction est aussi observée lors de la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol. Au-delà de la mise en évidence de la réaction, la distribution de vitesses de la molécule d'eau éliminée a été mesurée dans différentes conditions expérimentales. Les résultats seront comparés aux données existantes. L'analyse de la distribution de vitesses a suscité des calculs de *DFT* pour caractériser la réaction dans ces petits agrégats.

1. Observation de l'élimination d'une molécule d'eau

1.1. Spectre de masse des agrégats formés à partir de méthanol dans la source du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires

Comme décrit dans le premier chapitre, une fois formés dans la source du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (*DIAM*), les agrégats sont ionisés, accélérés et sélectionnés en énergie. Seules les nanogouttes chargées une fois positivement, et de même énergie (résolution en énergie : 1/1000) sont maintenues dans la voie du dispositif. La sélection en masse se fait ensuite en variant la valeur du champ magnétique de l'aimant. Les différents agrégats moléculaires sont alors détectés avec les galettes à micro-canaux, situées dans la chambre de collision, en l'absence de gaz cible et environ une dizaine de microsecondes après avoir été formés dans la source.

La figure 4.1 ci-dessous représente un spectre de masse des agrégats moléculaires protonés, d'énergie 8 keV, formés dans la source avec un gaz porteur d'hélium. Les molécules de méthanol sont évaporées et introduites dans la source en chauffant du méthanol pur (*HPLC*) liquide entre 40 et 80 °C. L'utilisation d'une pression constante de gaz porteur dans la source (de 1 à 3 bars) permet de favoriser la production des agrégats en maintenant les conditions favorables de la détente du mélange gazeux (cf. Chapitre 1). L'ensemble du dispositif (source, voie, chambre de collision) est maintenu sous vide (pression résiduelle de l'ordre de 10^{-6} mbar).

Les nanogouttes pures de méthanol protonées $H^+(CH_3OH)_n$ sont identifiées en rouge dans la figure 4.1 par l'indication du nombre de molécules les constituant. Elles contiennent jusqu'à neuf molécules (masse = 289 u.m.a). Il est également observé la présence d'une molécule de diméthyléther dans des agrégats de méthanol $(CH_3OH)_n(C_2H_6O)H^+$. Ils sont identifiés en vert dans le spectre de masse par le nombre n de molécules de méthanol. Le diméthyléther résulte de l'élimination d'une molécule d'eau lors d'une réaction entre deux molécules de méthanol. Cette réaction peut avoir eu lieu, soit après condensation, soit après l'ionisation lors de la relaxation des agrégats formés, avant la sélection par l'électroaimant.

Pour produire ce spectre, l'intensité du courant appliqué aux filaments est augmentée pour produire plus d'agrégats : de $I_\lambda = 12$ A pour $H^+(CH_3OH)_2$ à $I_\lambda = 17$ A pour $H^+(CH_3OH)_9$. Deux autres paramètres peuvent être modifiés : la température du four de

méthanol et la pression de gaz porteur. Augmenter la température du four permet d'évaporer plus de molécules de méthanol et donc d'augmenter la pression partielle de méthanol dans le mélange gazeux. La pression de gaz porteur amplifie quant à elle le différentiel de pression en amont et en aval du trou où se produit la détente. Dans la figure ci-dessous, ces trois paramètres sont maintenus constants entre chaque ligne verticale noire pointillée. Les mesures ont été conduites de manière à produire les agrégats $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ et $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ dans les mêmes conditions de source pour une valeur de n donnée.

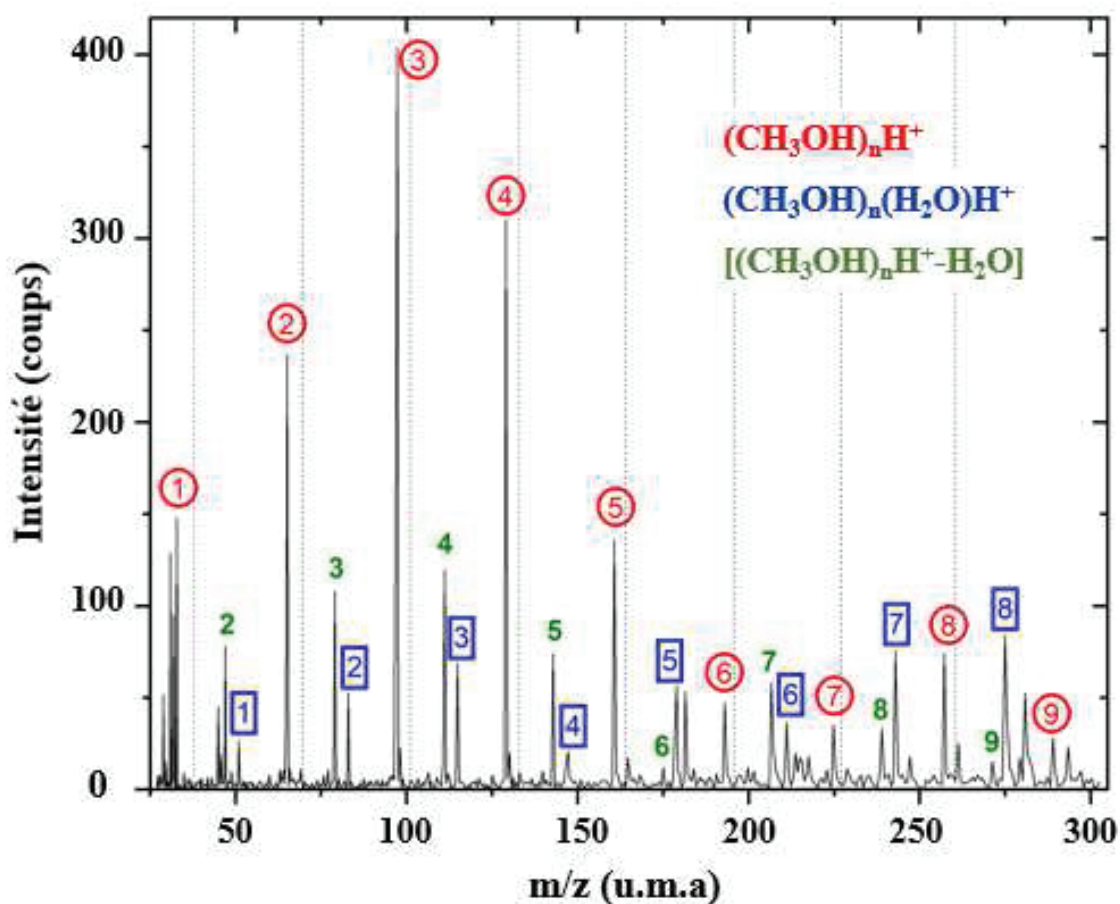
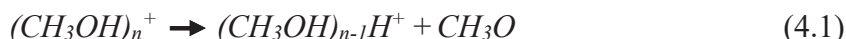


Figure 4.1 : Spectre de masse des agrégats moléculaires formés dans la source du dispositif d'irradiation d'agrégat moléculaire, accélérés à 8 keV, mesuré sur les galettes à micro-canaux, dans la chambre de collision, sans gaz cible. La pression de gaz porteur dans la source (He) et l'intensité du courant appliqué aux filaments sont maintenues constantes dans les zones de masses délimitées par les lignes pointillées verticales. En rouge : agrégats de méthanol purs protonés $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=2-9}$. En bleu : agrégats mixtes méthanol-eau protonés $[\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=1-8}(\text{H}_2\text{O})]$. En vert : agrégats de méthanol purs protonés moins une molécule d'eau $[\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=2-9} - \text{H}_2\text{O}]$.

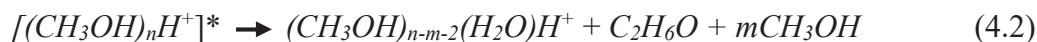
Une troisième série d'agrégats, repérés en bleu, est observée dans le spectre de la figure 4.1. Elle correspond à des agrégats de méthanol contenant une molécule d'eau additionnelle $(CH_3OH)_n(H_2O)H^+$. Ils apparaissent avec une abondance comparable à celle observée pour les agrégats $(CH_3OH)_n(C_2H_6O)H^+$, associés à l'élimination d'une molécule d'eau. La molécule d'eau peut provenir de la réaction d'élimination, comme observé notamment par différents auteurs [82] [87] [81] [84], mais la présence de traces de vapeur d'eau résiduelle dans la source ne peut toutefois pas être complètement exclue.

Cette réaction entre molécules de l'agrégat a été étudiée dans les jets supersoniques après ionisation multiphotonique [87] ou par impact d'électrons [81]. Les produits de réaction chargés positivement sont ensuite analysés par spectrométrie de masse. Ces expériences sont analogues à l'étape de production des faisceaux dans *DIAM* et peuvent être comparés au spectre de masse présenté dans la figure 4.1. Les spectres de masse [87] [81] présentent deux des séries observées sur *DIAM* : les agrégats de méthanol protonés $H^+(CH_3OH)_n$ et les agrégats $(CH_3OH)_n(H_2O)H^+$ contenant une molécule d'eau additionnelle.

L'origine des différentes séries a été interprétée de la manière suivante [87]. La série correspondant aux agrégats de méthanol protonés résulte d'une réaction rapide de transfert de protons suite à l'ionisation d'un agrégat neutre de méthanol :



Quant à la formation des agrégats $(CH_3OH)_n(H_2O)H^+$, deux mécanismes peuvent être envisagés. Le premier met en jeu la réaction entre deux molécules de l'agrégat conduisant à l'élimination du diméthyléther, C_2H_6O . Ce processus peut être associé à l'évaporation d'une ou plusieurs molécules de méthanol, CH_3OH .



Le second mécanisme nécessite la présence d'agrégats neutres mixtes eau-méthanol résultant de la présence de traces d'eau dans la source d'agrégats. Après ionisation, cela conduirait à la réaction suivante :



En comparant avec les spectres produits lors de l'utilisation de mélanges eau-méthanol dans la source, A.W. Castleman et ses collaborateurs [87] ont conclu que cette dernière hypothèse est peu vraisemblable. En effet, l'eau n'est pas un composant ajouté dans la source, mais présent, éventuellement, seulement à l'état de traces.

Enfin, la série d'agrégats $(CH_3OH)_n(C_2H_6O)H^+$ correspond à la réaction intervenant dans le mécanisme (4.2), mais dans ce cas, c'est la molécule d'eau qui est éliminée de l'agrégat.



Il faut noter que cette série n'a pas été observée dans les expériences de A.W. Castleman et ses collaborateurs [87] ni par S. El Shall et al. [81]. Elle l'a été uniquement pour les petites tailles d'agrégats ($n = 0$ à 2) dans les expériences de Iraqi et al. [84]. Ainsi le spectre présenté dans la figure 4.1 montre l'observation des trois séries d'agrégats pour l'ensemble des tailles entre deux et neuf molécules de méthanol. La comparaison avec les résultats disponibles dans la littérature conduit à conclure que les agrégats $(CH_3OH)_n(C_2H_6O)H^+$ et $(CH_3OH)_n(H_2O)H^+$ résultent principalement d'une réaction entre molécules de méthanol dans l'agrégat ionisé.

1.2. Spectres de masse COINTOF

Les spectres de masse *COINTOF* ci-dessous ont été réalisés avec le dimère (spectres de gauche) et le trimère (spectres de droite) de méthanol protoné, d'énergie 8 keV. En noir sont représentés les spectres obtenus à la suite d'une collision avec un atome d'argon. La fenêtre d'observation, après collision, est de 162 ns pour le dimère $H^+(CH_3OH)_2$ et de 198 ns pour le trimère $H^+(CH_3OH)_3$. Les spectres en rouge ont, quant à eux, été mesurés en l'absence de gaz cible d'argon, ce qui se traduit par des fenêtres d'observation plus longues ($> \mu s$), correspondant à la durée mise par ces agrégats pour atteindre la zone d'accélération du détecteur depuis l'aimant.

Tous ces spectres de masse *COINTOF* ont été réalisés avec une pression constante de gaz porteur (entre 2 et 3 bar) : de l'hélium pour les spectres du haut et de l'argon pour ceux du bas. Utiliser de l'argon comme gaz porteur permet de produire des nanogouttes avec une énergie interne plus faible comparées à celles produites avec l'hélium. Ces spectres sont normalisés au nombre total d'agrégats incidents.

Les différentes voies de dissociation observées sont identifiées sur les spectres par la masse de l'ion fils résiduel détecté en corrélation avec une molécule neutre, ou bien, par le nombre m d'évaporations dans le cas de l'évaporation de molécules de méthanol.

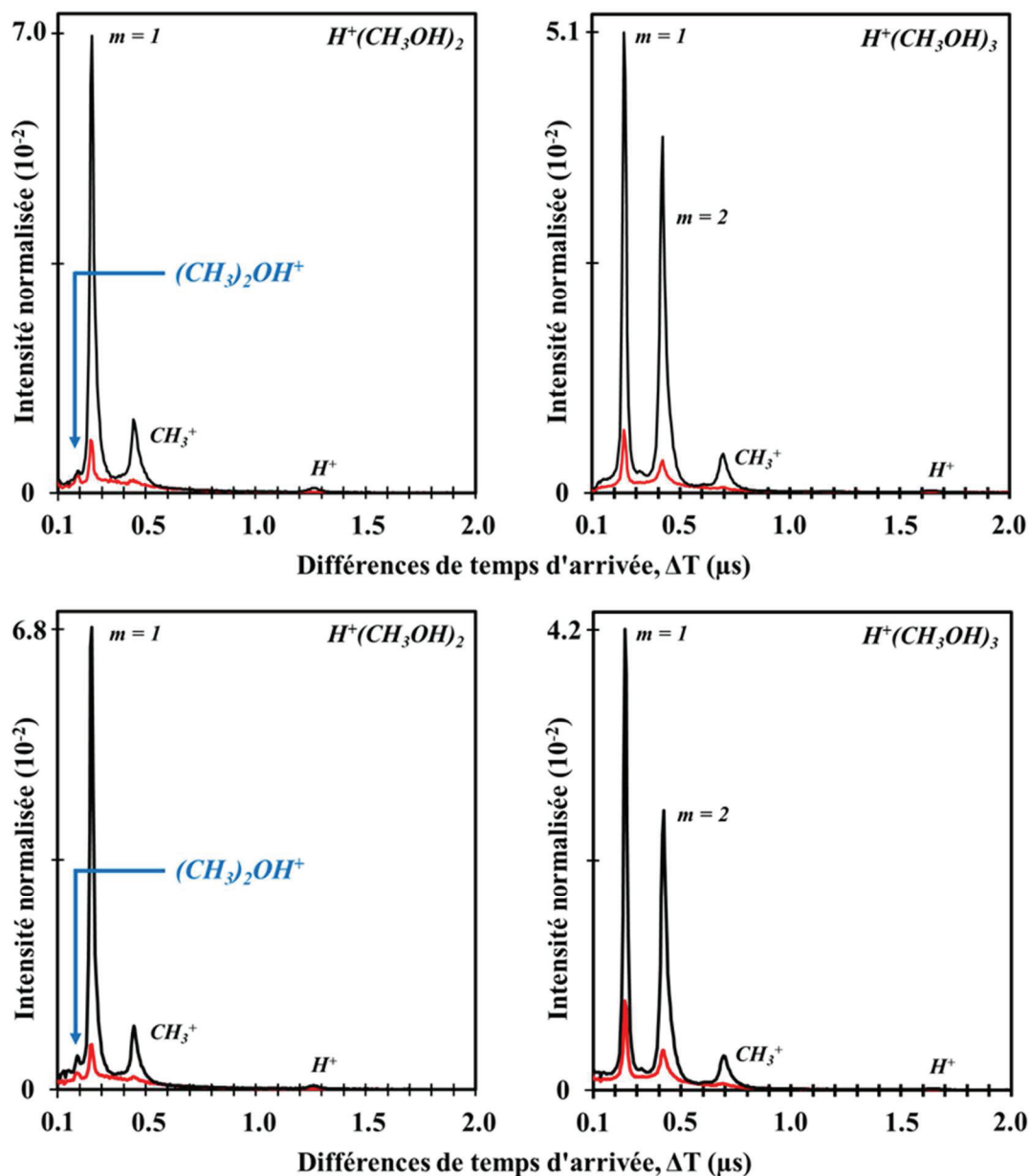
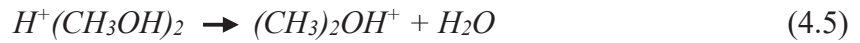


Figure 4.2 : Spectres de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation des agrégats $H^+(CH_3OH)_2$ (figures de gauche) et $H^+(CH_3OH)_3$ (figures de droite), d'énergie incidente 8 keV à la suite d'une collision avec un atome d'argon (en noir) et sans cible d'argon (en rouge) : histogrammes des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection d'un seul fragment neutre. Les agrégats sont formés avec une pression constante de gaz porteur : hélium (figures du haut) ou argon (figures du bas).

Dans le cas du dimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_2$, la réaction d'élimination d'une molécule d'eau se traduit par la détection de l'ion diméthyléther protoné $(CH_3)_2OH^+$:



La détection de cet ion est indiquée en bleu sur les deux spectres de masse *COINTOF* du dimère et correspond à une différence de temps d'arrivée entre la molécule d'eau et l'ion résiduel d'environ 200 ns. Cette réaction est observée avec et sans cible d'argon dans des proportions similaires, quel que soit le gaz porteur utilisé.

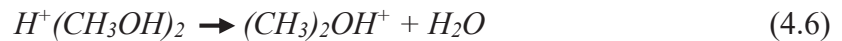
Dans le cas du trimère de méthanol protoné, la réaction d'élimination d'une molécule d'eau n'est pas observée, et cela dans toutes les configurations expérimentales : pour les deux gaz porteurs utilisés, avec et sans cible d'argon. L'observation de cette réaction correspond à une différence de temps d'arrivée d'environ 215 ns dans les histogrammes de différences de temps d'arrivée. Dans le cas où le trimère évaporerait d'abord une molécule de méthanol, l'élimination d'une molécule d'eau pourrait se produire depuis le dimère de méthanol protoné résultant. Ceci induirait alors un pic dans le spectre *COINTOF* pour $\Delta T = 315$ ns. Cela n'est pas observée.

Pour le trimère $H^+(CH_3OH)_3$, les évaporations de une et de deux molécules de méthanol sont observées, dans des proportions différentes, avec et sans cible d'argon, suivant le gaz porteur utilisé. L'évaporation de deux molécules de méthanol nécessite une quantité d'énergie non négligeable. En l'absence de gaz cible d'argon, ce surplus d'énergie ne peut pas être entièrement dû à l'état d'excitation initiale de la nanogoutte formée. D'autant plus que cela est également observé avec le gaz porteur d'argon qui favorise la formation de nanogouttes avec une énergie interne plus faible. Une partie de ces évaporations, sans cible d'argon, est donc la conséquence d'une collision avec du gaz résiduel dans la chambre de collision.

Les spectres de masse *COINTOF* mesurés pour les autres tailles de nanogouttes (de 3 à 8 molécules de méthanol) ont également été réalisés, avec et sans cible d'argon, avec un gaz porteur d'hélium. Comme pour le trimère, la réaction d'élimination d'une molécule d'eau n'a pas été observée. La présence de plusieurs molécules de méthanol dans la nanogouttes rend l'évaporation de l'une ou plusieurs d'entre elles dominante. Cela ne permet pas l'observation de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau, dans les fenêtres de temps d'observation correspondantes (de 198 ns pour $n = 3$ à 323 ns pour $n = 8$). La mise en évidence de cette

réaction pour les grandes tailles d'agrégats, dans les spectres de masses de la source (cf. figure 4.1), laisse penser qu'elle nécessite une fenêtre de temps d'observation plus grande ($> \mu s$) pour se réaliser.

Le tableau 4.1 répertorie les rapports de branchement calculés pour les quatre voies de dissociation du dimère de méthanol protoné, en fonction des conditions expérimentales : gaz porteur hélium ou argon, avec ou sans cible d'argon. Le calcul des rapports de branchement [58] [57] tient compte des efficacités de détection des molécules neutres détectées, en corrélation avec l'ion fils, pour une même vitesse donnée de l'agrégat incident ($v = 154.10^3 \text{ m.s}^{-1}$ pour $H^+(CH_3OH)_2$ à 8 keV) : 0,318 pour CH_3OH et 0,233 pour H_2O . Les quatre voies de dissociation observées sur les spectres de masse *COINTOF* (figure 4.2) sont les suivantes :



Lorsque plusieurs molécules peuvent être détectées lors d'une même dissociation (4.8 et 4.9), le calcul des rapports de branchement ne prévoit qu'une seule efficacité de détection possible. Contrairement à l'évaporation de deux molécules de méthanol (4.9), la détection de l'ion CH_3^+ (4.8) entraîne la détection de deux molécules neutres différentes : une molécule d'eau ou une molécule de méthanol. Dans ce cas, l'efficacité de détection moyenne entre la molécule d'eau et la molécule de méthanol a été utilisée (0,275). Cette efficacité moyenne ayant été appliquée pour les quatre conditions expérimentales étudiées, cela n'influe donc pas les tendances observées.

Ion fils détecté	Gaz porteur He Avec cible Ar	Gaz porteur He Sans cible Ar	Gaz porteur Ar Avec cible Ar	Gaz porteur Ar Sans cible Ar
$(CH_3)_2OH^+$	0,031	0,206	0,066	0,203
H^+CH_3OH	0,805	0,605	0,752	0,633
CH_3^+	0,151	0,168	0,169	0,151
H^+	0,013	0,022	0,013	0,013

Tableau 4.1 : Rapports de branchement des quatre voies de dissociation observées avec le dimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, en fonction des conditions expérimentales : gaz porteur hélium ou argon, avec ou sans cible d'argon. Les rapports de branchement calculés tiennent compte des différences d'efficacités de détection entre les différentes molécules neutres détectées (méthanol ou eau) pour une même vitesse incidente.

Les deux voies de dissociation (4.8) et (4.9) ne présentent pas de variations significatives en fonction des conditions expérimentales : 0,160 +/- 0,02 pour la détection de CH_3^+ et 0,015 +/- 0,010 pour H^+ .

À l'inverse, les deux autres voies de dissociation (4.6 et 4.7) présentent des variations significatives en présence ou non de gaz cible d'argon. Avec l'utilisation de l'hélium comme gaz porteur, le rapport de branchement de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau passe de 0,206 à 0,031 lorsque le gaz cible est introduit. Cette diminution est mise au profit de l'évaporation d'une molécule de méthanol qui passe de 0,605 à 0,805. Le dépôt d'énergie par collision favorise donc l'évaporation d'une molécule de méthanol et ne contribue pas à la réaction d'élimination d'une molécule d'eau. Pour que celle-ci se produise, l'énergie interne de l'agrégat initial semble devoir ne pas être trop élevée, sans quoi l'évaporation d'une molécule est favorisée (rupture d'une liaison hydrogène : 1,52 eV pour $H^+(CH_3OH)_2$). Notons aussi que la fenêtre d'observation après collision n'est que de 162 ns pour le dimère.

La modification du gaz porteur n'a pas d'influence notable sur ces proportions. Bien que les nanogouttes soient produites avec moins d'énergie interne lors de l'utilisation de l'argon, la proportion d'élimination d'une molécule d'eau n'est pas favorisée, même en l'absence de gaz cible.

Ces observations vont dans le sens de ce que M. Iraqi et al. [84] avaient observé avec le dimère de méthanol protoné. La réaction d'élimination d'une molécule d'eau était privilégiée en comparaison à l'évaporation d'une molécule de méthanol sur des temps longs. À l'inverse, après une collision, c'est l'évaporation d'une molécule de méthanol qui était prépondérante. La

quantité d'énergie disponible et le temps d'observation sont, par conséquent, deux paramètres favorisant une voie de dissociation plutôt qu'une autre.

1.3. Distributions de vitesses de la molécule d'eau éliminée

La distribution de vitesses de la molécule d'eau éliminée par le dimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, a été mesurée expérimentalement à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Pour cela, le pic situé à 200 ns sur le spectre de masse *COINTOF*, avec l'utilisation de l'hélium comme gaz porteur (cf. figure 4.2 du haut) a été sélectionné. Cette distribution est présentée dans la figure ci-dessous.

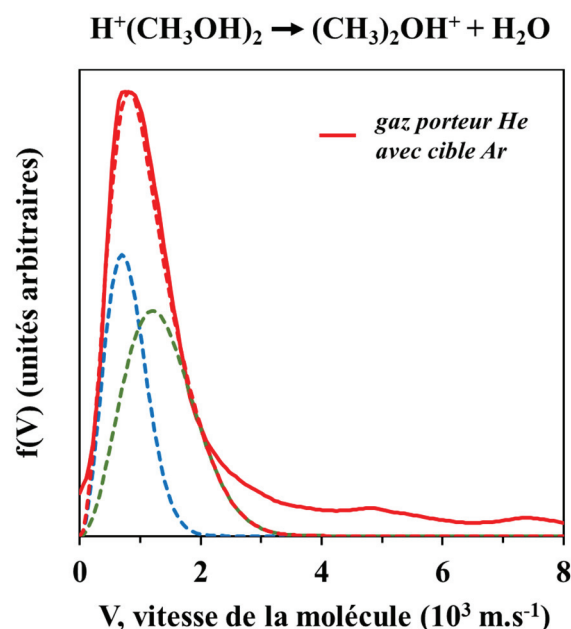


Figure 4.3 : Distribution de vitesses expérimentale (courbe rouge continue) de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Reproduction de la distribution expérimentale par la somme (courbe rouge pointillée) de deux distributions de Maxwell-Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées).

La distribution mesurée est principalement constituée d'une partie basses vitesses entre 0 et 3000 m.s^{-1} , avec un maximum d'intensité situé vers 900 m.s^{-1} . Cette partie de la distribution expérimentale ne peut pas être reproduite avec une seule distribution de Maxwell-Boltzmann (*MB*), mais nécessite l'utilisation de deux distributions :

- Distribution MB1 (courbe bleue pointillée) : $\langle V \rangle = 790 \text{ m.s}^{-1}$,

- Distribution MB2 (courbe verte pointillée) : $\langle V \rangle = 1360 \text{ m.s}^{-1}$.

Un excellent accord est alors obtenu entre la distribution expérimentale (courbe rouge continue) et la somme des deux distributions de Maxwell-Boltzmann (courbe rouge pointillée). Les événements non compris dans cette reproduction, et situés à plus hautes vitesses ($> 3000 \text{ m.s}^{-1}$), proviennent d'événement fortuits.

La distribution de vitesses des molécules d'eau éliminées a également été mesurée, dans les mêmes conditions expérimentales (gaz porteur hélium, énergie 8 keV), mais sans cible d'argon. La figure 4.4 ci-dessous présente la distribution expérimentale obtenue sans gaz cible (courbe rouge continue), et celle déjà discutée précédemment avec le gaz cible d'argon (courbe noire continue). Les deux courbes sont normalisées à leur maximum d'intensité respectif.

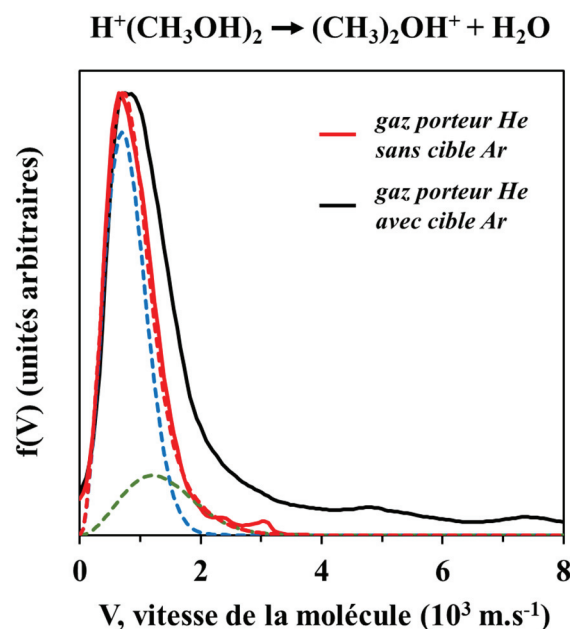


Figure 4.4 : Distributions de vitesses expérimentales de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon (courbe noire continue) et sans cible d'argon (courbe rouge continue). Reproduction de la distribution de vitesse expérimentale sans cible d'argon par la somme (courbe rouge pointillée) de deux distributions de Maxwell-Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées).

La distribution mesurée sans cible d'argon reproduit très bien la partie à faibles vitesses ($V < 800 \text{ m.s}^{-1}$) de la distribution discutée précédemment. Toutefois, sans cible d'argon, la distribution est moins large ($\Delta V = 872 \text{ m.s}^{-1}$ contre 1168 m.s^{-1} avec cible d'argon). Comme précédemment, elle est ajustée par les deux distributions de Maxwell-Boltzmann utilisées dans

la figure 4.3. Seules leurs proportions sont différentes. La proportion de distribution à plus grandes vitesses ($\langle V \rangle = 1360 \text{ m.s}^{-1}$, courbe verte pointillée) passe de 58 % avec cible d'argon à 20 % en l'absence de gaz cible. Le dépôt d'énergie par collision privilégie l'élimination de molécules d'eau avec de plus grandes vitesses.

La réaction d'élimination d'une molécule d'eau a été étudiée avec l'utilisation de l'argon comme gaz porteur pour la formation de l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$. La figure ci-dessous représente la distribution de vitesses de la molécule d'eau éliminée, mesurée à la suite d'une collision avec un atome d'argon (courbe rouge continue).

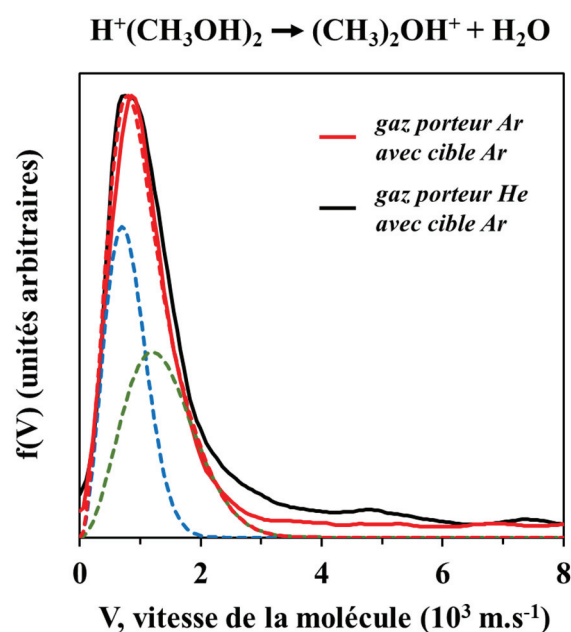


Figure 4.5 : Distributions de vitesses expérimentales de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Les agrégats sont formés avec un gaz porteur d'hélium (courbe noire continue) ou d'argon (courbe rouge continue). Reproduction de la distribution de vitesses obtenue avec un gaz porteur d'argon par la somme (courbe rouge pointillée) de deux distributions de Maxwell-Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées).

La forme de la distribution est très proche de celle obtenue avec l'utilisation de l'hélium comme gaz porteur (courbe noire continue), avec un maximum d'intensité situé à 860 m.s^{-1} (900 m.s^{-1} avec l'hélium) et une largeur à mi-hauteur légèrement plus faible : $\Delta V = 1081 \text{ m.s}^{-1}$ contre 1168 m.s^{-1} avec l'hélium.

Comme cela a été fait précédemment, la distribution expérimentale a été reproduite (courbe rouge pointillée) en utilisant les deux mêmes distributions de Maxwell-Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées). La proportion de distribution à plus grandes vitesses (verte), utilisée ici, est de 51 % contre 58 % avec l'hélium. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation de l'argon comme gaz porteur qui favorise la production d'agrégats avec une énergie interne plus faible et donc un degré d'excitation moins élevé.

La figure ci-dessous présente les deux distributions expérimentales obtenues sans cible d'argon, pour les deux gaz porteurs utilisés (hélium : courbe noire, argon : courbe rouge), d'énergie 8 keV.

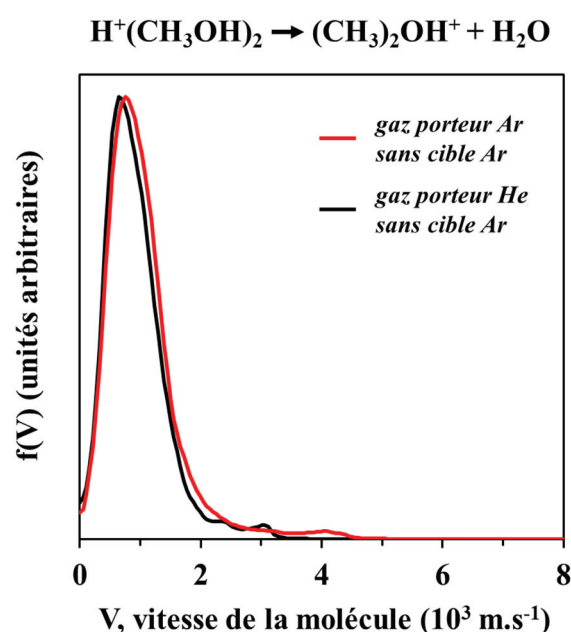


Figure 4.6 : Distributions de vitesses expérimentales de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, sans cible d'argon. Les agrégats sont formés avec un gaz porteur d'hélium (courbe noire) ou d'argon (courbe rouge).

Aucune différence notable n'est constatée entre les deux distributions avec des largeurs de distributions très proches : $\Delta V = 916 \text{ m.s}^{-1}$ avec l'argon contre 872 m.s^{-1} avec l'hélium.

Pour toutes les conditions expérimentales étudiées ici, la distribution de vitesses de la molécule d'eau éliminée ne peut pas être reproduite avec une seule distribution de Maxwell-Boltzmann. Elles nécessitent chacune l'utilisation de deux distributions dont les proportions

varient en fonction des conditions expérimentales. La distribution à plus grandes vitesses ($\langle V \rangle = 1360 \text{ m.s}^{-1}$, courbes vertes pointillées) est favorisée lorsque l'énergie d'excitation de la nanogoutte est plus importante : collision avec un atome d'argon et utilisation de l'hélium comme gaz porteur. Les mécanismes mis en jeu lors de cette réaction seront présentés et discutés ultérieurement avec l'interprétation des résultats des calculs théoriques effectués par le groupe *IPM*.

1.4. Comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus sur un état métastable du dimère de méthanol protoné

La distribution d'énergie cinétique emportée par le cation $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$, lors de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau, par un état métastable du dimère de méthanol protoné $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$, a été mesurée par M.T. Bowers et ses collaborateurs [82] puis M. Iraqi et al. [84]. L'énergie cinétique totale libérée (KER) lors de la réaction est reliée à celle du fragment chargé (KER_c) par la relation :

$$KER = KER_c \left(1 + \frac{m_c}{m_n}\right) \quad (4.10)$$

où m_c et m_n sont respectivement les masses du fragment chargé et du fragment neutre, issus de la réaction.

La figure 4.7 ci-dessous représente la distribution de KER (courbe noire continue) mesurée par M.T. Bowers et ses collaborateurs [82] lors de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau.

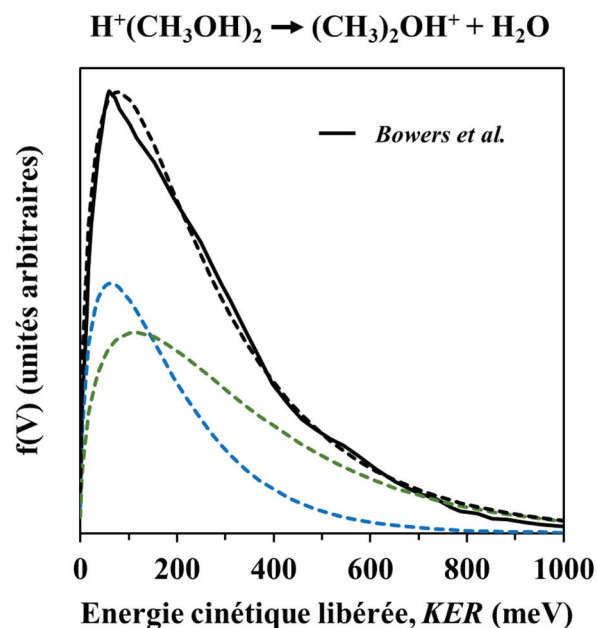


Figure 4.7 : Distribution d'énergie cinétique totale libérée (KER) lors de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau par l'agrégat $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ mesurée par M.T. Bowers et ses collaborateurs (courbe noire continue), à partir de la mesure de la distribution d'énergie cinétique de l'ion $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$ [82]. Reproduction de la distribution expérimentale (courbe noire pointillée) par la somme de deux distributions de Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées).

La distribution expérimentale de KER obtenue par M.T. Bowers et ses collaborateurs [82] n'avait pas été interprétée car elle diffère de la forme habituellement attendue. Comme cela a été observé sur les distributions de vitesses discutées précédemment, deux distributions de Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées) sont nécessaires pour reproduire la forme de la distribution expérimentale :

- Distribution B1 (courbe bleue pointillée) : $\langle KER \rangle = 117 \text{ meV}$,
- Distribution B2 (courbe verte pointillée) : $\langle KER \rangle = 219 \text{ meV}$.

Les équations associées aux distributions de Boltzmann, en fonction du KER , ont été utilisées pour exprimer la distribution, mesurée par M.T. Bowers et al. [82], en fonction de la vitesse de la molécule d'eau éliminée. Cette distribution de vitesses a été comparée à celle mesurée sur *DIAM*, à la suite d'une collision entre un dimère de méthanol protoné d'énergie 8 keV, produit avec un gaz porteur d'hélium, et un atome d'argon.

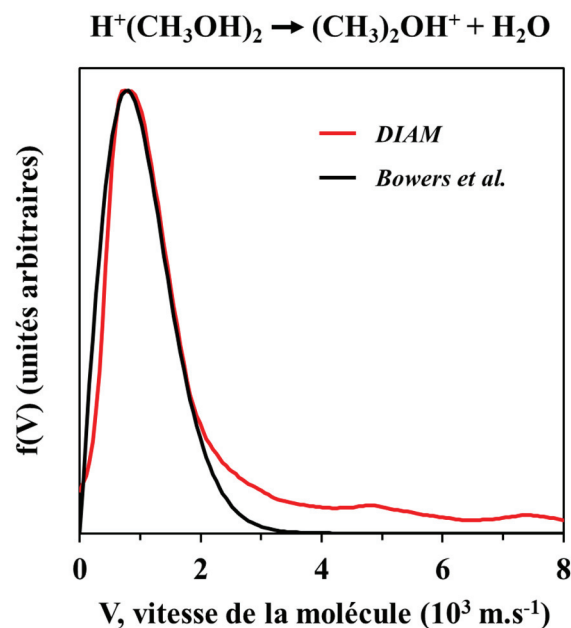


Figure 4.8 : Distribution de vitesses expérimentale de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon (courbe rouge), comparée à la distribution expérimentale obtenue par M.T. Bowers et al. (courbe noire) à partir de la mesure de la distribution d'énergie cinétique de l'ion $(CH_3)_2OH^+$ [82].

Bien que les conditions expérimentales et les fenêtres d'observation soient différentes (état métastable de l'ordre de la microseconde pour les travaux de M.T. Bowers [82], 162 ns pour DIAM), les distributions de vitesses des molécules d'eau éliminées sont très proches :

- DIAM : $\langle V \rangle = 1119 \text{ m.s}^{-1}$ et $\Delta V = 1168 \text{ m.s}^{-1}$ (somme des deux distributions de Maxwell-Boltzmann).
- M.T. Bowers [82] : $\langle V \rangle = 1033 \text{ m.s}^{-1}$, $\Delta V = 1298 \text{ m.s}^{-1}$.

Il est intéressant de noter que quelles que soient les conditions expérimentales, les distributions de vitesses (ou de KER) mesurées contiennent toutes deux composantes. Les proportions de chacune semblent varier en fonction de l'énergie d'excitation disponible pour produire la réaction.

2. Identification des états de transition mis en jeu

2.1. *Calculs théoriques de chimie quantique*

Des calculs théoriques de chimie quantique, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*, cf. Chapitre 1), ont été réalisés afin d'apporter des informations supplémentaires dans l'interprétation des distributions de vitesses mesurées. Ces calculs se sont portés sur la réaction d'élimination d'une molécule d'eau depuis le dimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_2$. Un état de transition (*TS*) a été proposé par S.T. Graul et al. [88] et calculé par G. Bouchoux et N. Choret [89] pour cette réaction d'élimination. Cet état de transition correspond à une recombinaison de l'agrégat initial, mais à un niveau énergétique plus élevé. Toutefois, la seule présence de cet état de transition ne suffit pas à expliquer la présence de deux composantes dans la distribution de vitesses mesurée expérimentalement. C'est pourquoi des calculs supplémentaires ont été menés.

La figure ci-dessous représente le diagramme énergétique calculé pour la réaction d'élimination d'une molécule d'eau, depuis le dimère de méthanol protoné. Les structures présentées ici sont optimisées pour atteindre leurs plus bas niveaux d'énergie potentielle. Le niveau énergétique du dimère de méthanol protoné est pris comme référence en énergie dans ce diagramme (0,00 eV). Tous les autres niveaux énergétiques sont relatifs à ce niveau de référence.

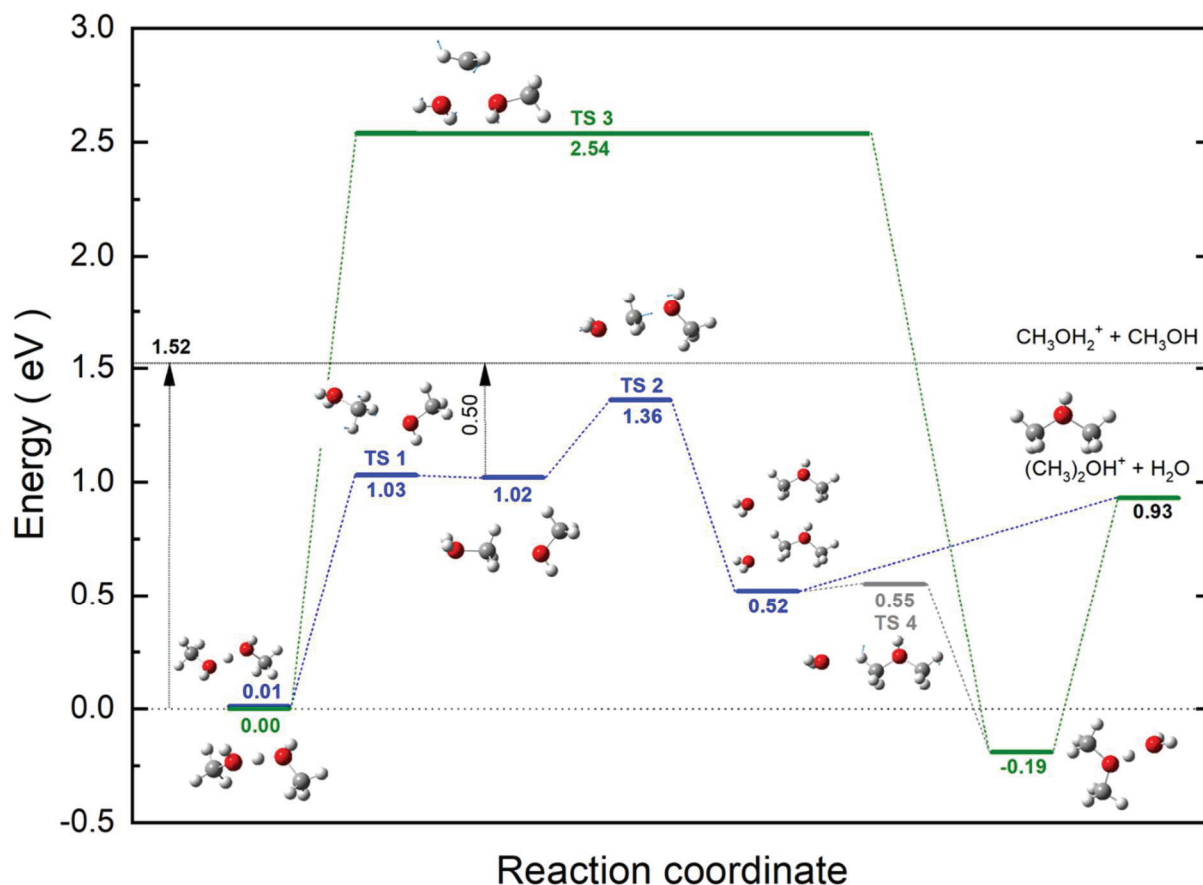


Figure 4.9 : Diagramme énergétique conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau depuis le dimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_2$. Calculs de DFT (M062x/6-311++G(2df,p)).

L'état de transition qui avait été calculé par G. Bouchoux et al. [89] est de nouveau calculé et représenté en bleu (TS2). Il est obtenu à un même niveau relatif en énergie (1,36 eV). Cet état de transition impose le franchissement d'une barrière énergétique puisque le niveau relatif en énergie de cet état est plus élevé que le niveau final, correspondant à l'élimination d'une molécule d'eau et la formation de l'ion $(CH_3)_2OH^+$ (0,93 eV). Comparée à l'évaporation d'une molécule de méthanol (en noir sur le diagramme), cet état de transition nécessite moins d'énergie pour se produire : 1,36 eV contre 1,52 eV pour l'évaporation.

Un nouvel état de transition (TS3) a été obtenu dans ces calculs, état qui n'avait pas été obtenu jusque-là. Cet état de transition est représenté ici en vert et se situe à un niveau énergétique relatif de 2,54 eV. La présence de ce nouvel état de transition peut expliquer la présence de deux composantes dans les distributions de vitesses mesurées. De plus, son niveau énergétique relatif est bien supérieure au premier état de transition. Si la barrière énergétique à franchir est plus grande (TS3), l'énergie d'excitation nécessaire doit être plus importante pour

permettre la réaction. La présence de ces deux états de transition, avec des barrières énergétiques différentes, explique la présence des deux distributions de Maxwell-Boltzmann dans les distributions de vitesses mesurées, ainsi que les différences de leurs contributions relatives, suivant les conditions expérimentales. La réaction d'élimination d'une molécule d'eau par l'état de transition *TS3* est favorisée en présence d'une plus grande quantité d'énergie interne.

L'étude théorique de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau, depuis le trimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_3$, a également été réalisée. Le diagramme énergétique de cette réaction est présenté ci-dessous. L'état fondamental du trimère de méthanol protoné est ici pris comme référence pour les niveaux d'énergie calculés. Les deux états de transition discutés précédemment (*TS2* et *TS3*) ont été placés sur ce diagramme pour faciliter la comparaison.

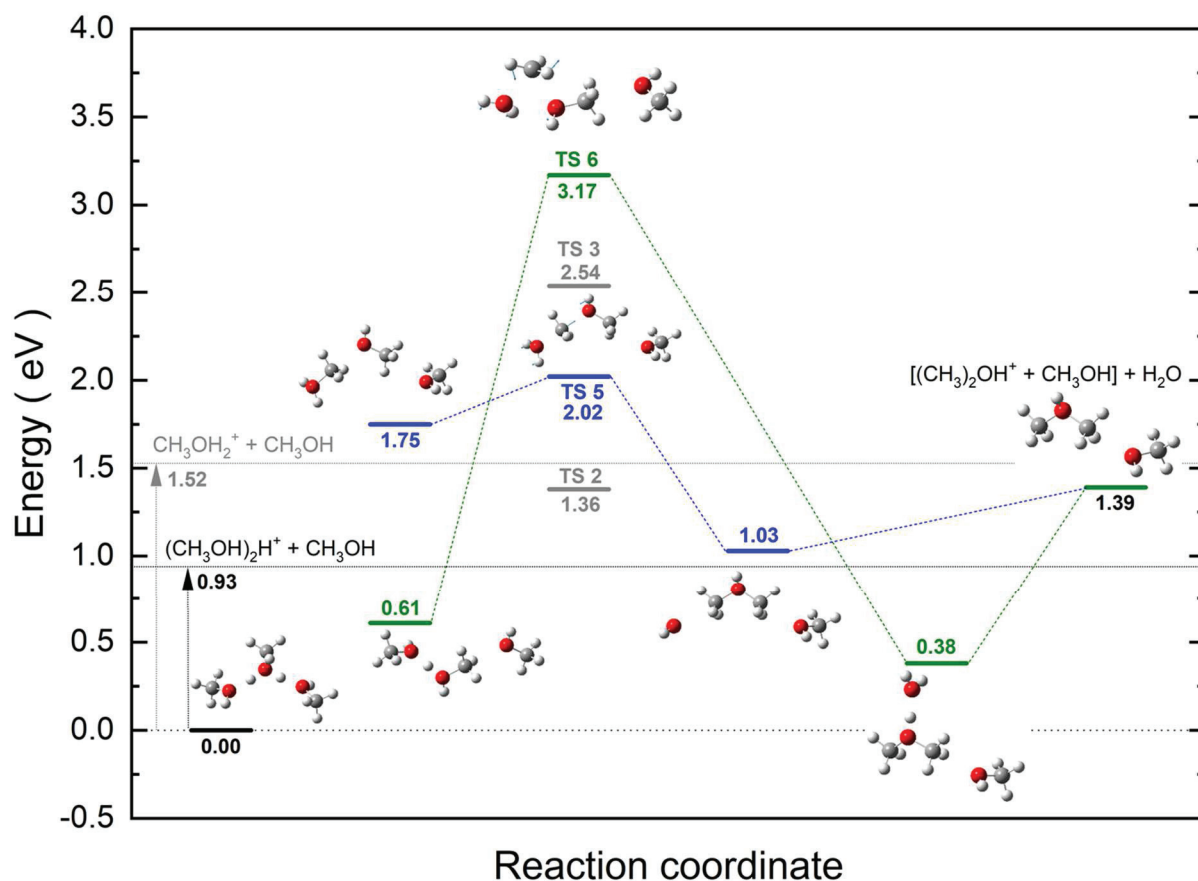


Figure 4.10 : Diagramme énergétique conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau depuis le trimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_3$. Calculs de DFT (M062x/6-311++G(2df,p)).

Comme pour le dimère, deux états de transitions permettant la réaction d'élimination d'une molécule d'eau ont été identifiés : *TS5* (en bleu) à 2,02 eV et *TS6* (en vert) à 3,17 eV. Ces deux barrières énergétiques sont à des niveaux supérieurs à ceux calculés pour le dimère (*TS2* et *TS3*). Toutefois, après une collision avec un atome d'argon, l'énergie déposée est suffisante pour les franchir. Mais contrairement au cas précédent, l'évaporation d'une molécule de méthanol (en noir) conduit à un niveau énergétique plus faible (0,93 eV) que les deux états de transition (2,02 eV et 3,17 eV), et que l'état final à la suite de l'élimination d'une molécule d'eau (1,39 eV). Ceci peut expliquer que la réaction d'élimination d'une molécule d'eau ne soit pas observée pour le trimère de méthanol protoné dans les spectres de masse *COINTOF*, quelles que soient les conditions expérimentales. L'évaporation d'une ou plusieurs molécules de méthanol est privilégiée, compte tenu de la plus faible quantité d'énergie nécessaire.

Conclusion

Le spectre de masse des agrégats moléculaires protonés, d'énergie 8 keV, formés dans la source de *DIAM* à partir de méthanol pur, présentent trois séries d'agrégats protonés : les agrégats de méthanol protonés contenant de deux à neuf molécules et deux séries additionnelles. Sont observés d'une part des agrégats de méthanol protonés avec une molécule d'eau additionnelle et, d'autre part, des agrégats de méthanol protonés avec une molécule de diméthyléther. La comparaison avec les résultats d'expériences sur des jets supersoniques par ionisation multiphotonique [87] ou par impact d'électrons [81], et l'observation des deux séries d'agrégats mixtes dans des proportions similaires, conduit à conclure que les agrégats $(CH_3OH)_n(C_2H_6O)H^+$ et $(CH_3OH)_n(H_2O)H^+$ résultent principalement d'une réaction entre molécules de méthanol, dans l'agrégat ionisé.

Cette réaction de formation du diméthyléther à partir de l'élimination d'une molécule d'eau est aussi observée lors de la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné. Cette réaction n'est pas observée sur le trimère ni sur les autres agrégats de méthanol protonés étudiés. La fenêtre temporelle d'observation, beaucoup plus courte dans le cas des mesures *COINTOF-VMI* sur des agrégats protonés sélectionnés en masse, pourrait expliquer la différence avec les résultats obtenus par ionisation dans les jets supersoniques.

Au-delà de la mise en évidence de la réaction, la mesure de la distribution de vitesses de la molécule d'eau éliminée a été réalisée dans différentes conditions expérimentales : différents gaz porteurs pour la formation des agrégats, et avec ou sans cible. Ces mesures sont en accord avec les mesures antérieures de l'énergie cinétique de l'ion diméthyléther protoné, dont la forme singulière n'avait pas été expliquée. Pour l'ensemble des mesures, les distributions de vitesses sont ajustées par deux distributions de Maxwell-Boltzmann, ce qui a conduit à rechercher un deuxième état de transition.

Des calculs théoriques de chimie quantique, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, ont été réalisés afin d'apporter des informations supplémentaires dans l'interprétations des distributions de vitesses mesurées. Ces calculs se sont portés sur la réaction d'élimination d'une molécule d'eau depuis le dimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_2$. Un nouvel état de transition a été obtenu dans ces calculs, état qui n'avait pas été obtenu jusque-là. La présence de ce nouvel état de transition peut expliquer la présence de deux composantes dans les distributions de vitesses mesurées. L'étude théorique de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau, depuis le trimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_3$, a également été réalisée. Comme pour le dimère, deux états de transitions permettant la réaction d'élimination d'une

molécule d'eau ont été identifiés. Ces deux barrières énergétiques sont à des niveaux supérieurs à ceux calculés pour le dimère. Toutefois, après une collision avec un atome d'argon, l'énergie déposée est suffisante pour les franchir. Mais contrairement au cas précédent, l'évaporation d'une molécule de méthanol conduit à un niveau énergétique plus faible que les deux états de transition, et que l'état final à la suite de l'élimination d'une molécule d'eau. Ceci peut expliquer le fait que la réaction d'élimination d'une molécule d'eau ne soit pas observée pour le trimère de méthanol protoné dans les spectres de masse *COINTOF*, quelles que soient les conditions expérimentales. Dans ce cas, l'évaporation d'une ou plusieurs molécules de méthanol est privilégiée, compte tenu de la plus faible quantité d'énergie nécessaire.

Chapitre 5: Thermalisation dans une nanogoutte d'eau contenant une impureté

La présence des agrégats d'eau joue un rôle majeur dans les processus physico-chimique intervenant dans l'atmosphère terrestre [26]. Leur capacité à condenser des molécules de la phase gazeuse contribue à accroître les interactions entre molécules par rapport à la seule contribution des collisions entre molécules isolées. La formation des agrégats d'eau résulte de la compétition entre condensation d'une molécule et évaporation d'une autre. Dans cette compétition intervient la capacité à gérer l'énergie de translation apportée par une molécule qui s'accroche à la goutte, et comment cette énergie est redistribuée pour l'évaporation d'une molécule. La présence d'un proton est connue pour augmenter l'énergie de liaison des petits agrégats, facilitant ainsi la nucléation sur des sites protonés. Néanmoins, dans ces petits agrégats d'eau, le proton peut être associé à différents ions, comme l'ion hydronium dans l'eau pure. Mais en présence d'une impureté, il peut s'agir d'ions moins solvatés tels que le pyridinium ou le méthanol protoné.

Dans ce chapitre les distributions de vitesses mesurées pour une molécule évaporée de la nanogoutte $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$, lors de la relaxation post-collisionnelle, seront présentées et analysées à partir des résultats des calculs de dynamique moléculaire statistique. Les résultats seront comparés à ceux obtenus dans des conditions équivalentes pour les agrégats $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$. Les différents canaux de relaxation observés post-collision lors de la dissociation de l'agrégat $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ seront présentés. Les résultats seront comparés aux données existantes sur $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$ et discutés en regard de l'aspect énergétique de la stabilité relative de ces petits agrégats, calculé par *DFT*.

1. Structures des nanogouttes d'eau en présence d'une impureté

Les nanogouttes étudiées ici contiennent entre une et cinq molécules d'eau, et sont dopées avec trois types d'ions différents : un ion hydronium H_3O^+ , un ion pyridinium PyH^+ et une molécule de méthanol protonées $(MeOH)H^+$. Les structures de ces agrégats moléculaires ont été calculées à l'état fondamental (0 K) en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) (M062x/6-311++G(2df,p)). La figure 5.1 présente l'ensemble des structures obtenues

pour les trois types de nanogouttes d'eau : $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$, $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$.

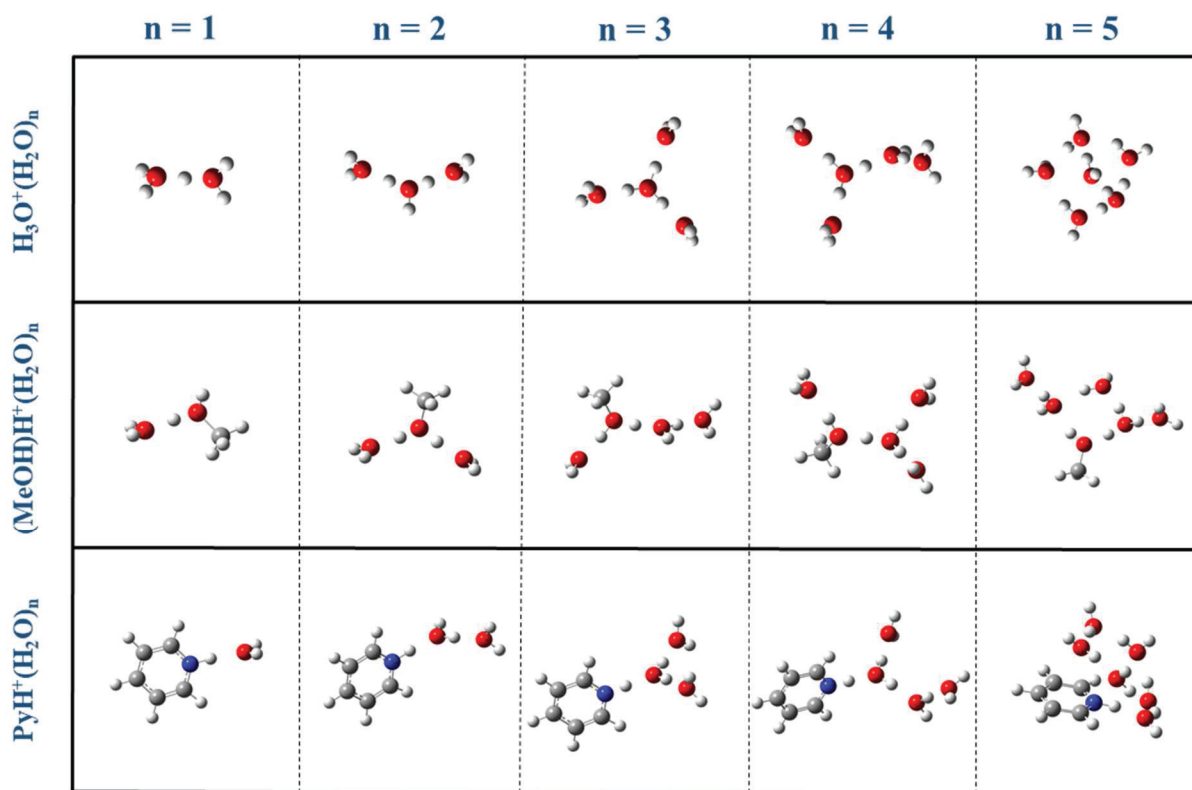


Figure 5.1 : Structures, à l'état fondamental, des nanogouttes d'eau pures $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ et avec impureté $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$, calculées en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)).

Pour les nanogouttes d'eau pures $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$, l'ion hydronium H_3O^+ est parfaitement solvatoé et se situe toujours au milieu de l'agrégat à partir de $n = 2$. Les structures sont telles que le nombre de liaisons hydrogène, entre les molécules d'eau, est maximisé au fur et à mesure que le nombre de molécules dans la nanogoutte augmente. À partir de $n = 3$, l'ion est lié aux autres molécules par au moins trois liaisons hydrogène.

Avec la molécule de méthanol protonée $(MeOH)H^+$, l'ion est également solvatoé et se situe aussi au centre de la nanogoutte. Cependant, la présence du groupe méthyl CH_3 dans la molécule de méthanol bloque une possibilité de liaison hydrogène avec les molécules d'eau. Comparé à l'ion hydronium, l'ion est moins solvatoé ; le groupement méthyl hydrophobe reste à « l'extérieur » du groupe de molécules d'eau.

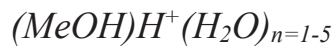
Dans le cas de l'ion pyridinium PyH^+ , les structures des agrégats sont très différentes. La molécule de pyridine étant une molécule hydrophobe, les molécules d'eau restent toutes du

même côté de l'impureté, le proton étant lié à l'atome d'azote de la pyridine. Il est ainsi le seul lien entre le pyridinium et le réseau de molécules d'eau. Les molécules d'eau sont quant à elles regroupées, et la structure de ce réseau de molécules permet de maximiser les liaisons hydrogène entre elles.

Enfin, pour l'état fondamental des nanogouttes mixtes présentées ci-dessus, le proton est systématiquement relié à l'impureté (pyridine ou méthanol).

2. Évaporation d'une molécule d'eau

2.1. Distributions de vitesses d'une molécule d'eau évaporée des agrégats



Les distributions de vitesses expérimentales des molécules d'eau évaporées, par les agrégats $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon, ont été mesurées par la méthode *COINTOF-VMI* (cf. Chapitre 1). La figure 5.2 (colonne centrale) présente ces distributions de vitesses obtenues pour l'évaporation d'une seule molécule d'eau par les différentes nanogouttes étudiées.

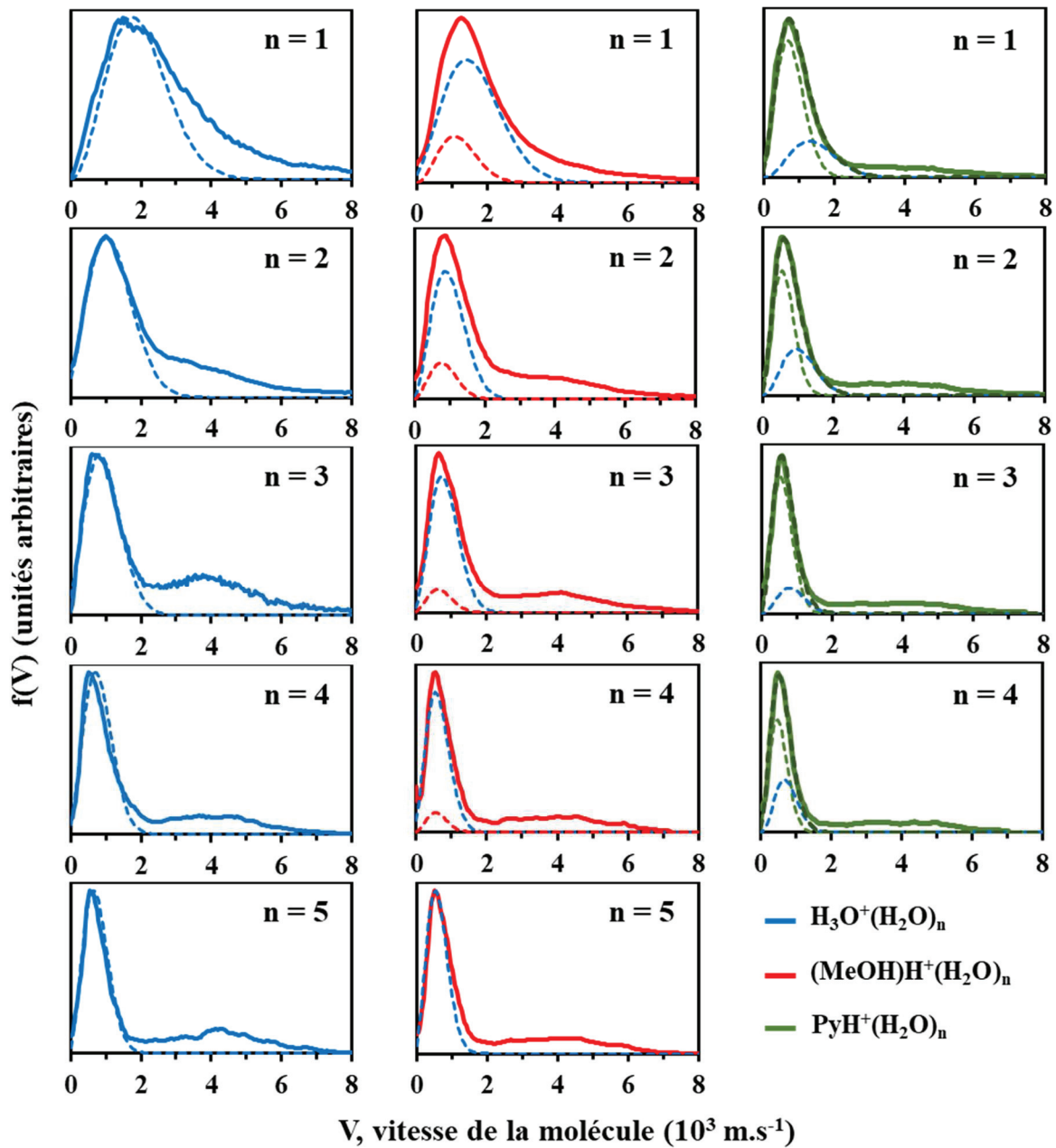


Figure 5.2 : Distributions de vitesses expérimentales d'une molécule d'eau évaporée par les agrégats $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (courbes bleues continues), $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (courbes rouges continues) et $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ (courbes vertes continues), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Ajustement des distributions expérimentales à partir de la partie basse vitesse des distributions calculées par SMD suite à l'excitation localisée d'une des molécules d'eau neutres (courbes bleues pointillées), et suite à l'excitation localisée de l'ion moléculaire : $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (courbes rouges pointillées) et $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ (courbes vertes pointillées) (voir paragraphe 2.4).

Les distributions expérimentales mesurées pour les agrégats contenant au moins deux molécules d'eau présentent le caractère bimodal déjà observé précédemment. Les résultats pour les agrégats mixte $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ sont présentés dans la figure 5.2 avec ceux obtenus précédemment pour les agrégats d'eau purs $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ [58] [72] (colonne de gauche, ligne continue bleue) et pour les agrégats $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$ [30] [29] (colonne de droite, ligne continue en vert). Comme observé sur la figure 5.2, les distributions de vitesses mesurées pour l'évaporation d'une seule molécule d'eau présentent une composante à basse vitesse ($< 2000 \text{ m.s}^{-1}$) et une composante à plus haute vitesse ($2000 \text{ m.s}^{-1} \leq V \leq 7000 \text{ m.s}^{-1}$). La composante à haute vitesse correspond aux événements non-ergodiques. Il s'agit de l'évaporation d'une molécule de l'agrégat avec des vitesses nettement supérieures à celles attendues après redistribution de l'énergie déposée lors de la collision, dans l'ensemble de la nanogoutte [58] [72]. Bien que les événements non-ergodiques soient présents, leur proportion est plus faible dans les distributions de vitesses mesurées avec les nanogouttes mixtes.

Dans la figure 5.2, les largeurs et les vitesses moyennes de la partie basse vitesse des distributions mesurées pour les nanogouttes mixtes ($(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$) sont plus petites que celles mesurées avec les nanogouttes d'eau pures. Ceci est particulièrement marqué pour les nanogouttes contenant l'ion pyridinium. Ces distributions expérimentales ont été analysées à partir des résultats des calculs de dynamique moléculaire statistique.

2.2. Résultats de dynamique moléculaire statistique pour le cas du méthanol

Des calculs de Dynamique Moléculaire Statistique (*SMD*) ont été réalisés pour étudier la relaxation des nanogouttes d'eau pures, ou dopées chacune avec une impureté. Trois types d'excitation ont été réalisés pour ces simulations :

- Excitation uniforme de l'énergie vibrationnelle sur tous les modes de vibration de l'agrégat,
- Excitation localisée sur l'ion moléculaire,
- Excitation localisée sur une des molécules d'eau de la nanogoutte.

Ces calculs de *SMD* ont été réalisés sur les nanogouttes d'eau contenant une molécule de méthanol protonée. Les distributions de vitesses d'une molécule évaporée sont présentées dans la figure 5.3 ; en vert dans le cas de l'excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée,

en bleu dans le cas d'une excitation localisée sur une des molécules d'eau neutres, et en noir dans le cas d'une excitation uniforme sur tous les modes de vibration de la nanogoutte.

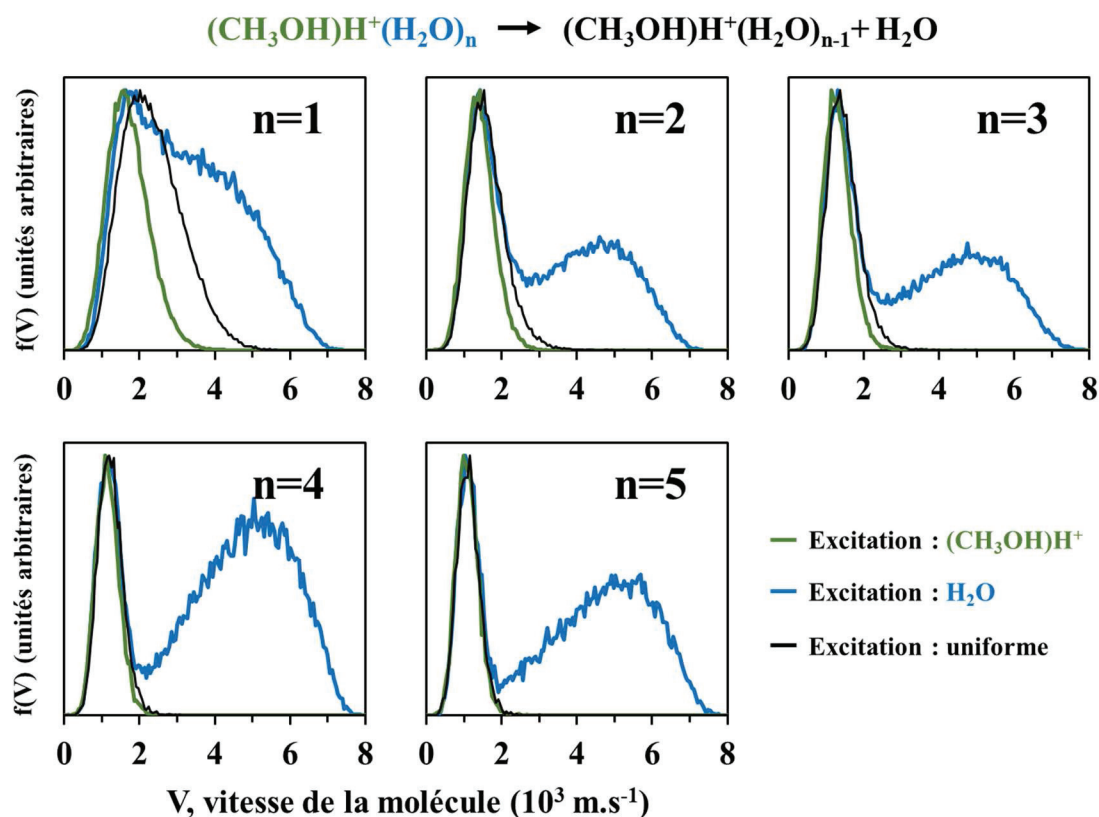


Figure 5.3 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ avec différentes hypothèses : une excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée (courbes vertes), une excitation localisée sur une des molécules d'eau neutres (courbes bleues), et une excitation uniforme sur tous les modes de vibration de la nanogoutte (courbes noires).

Lors de l'excitation de la molécule protonée ou suite à une excitation uniforme, seule la partie basse vitesse des distributions expérimentales est reproduite ($V \leq 2500 \text{ m.s}^{-1}$). Ceci avait déjà été observé sur les nanogouttes d'eau [58] [72] et de méthanol pures (cf. Chapitre 2). Les événements non ergodiques, à plus hautes vitesses, sont reproduits uniquement suite à l'excitation d'une molécule d'eau neutre. Comme observé précédemment pour les agrégats d'eau protoné et les agrégats de méthanol protonés, la partie haute vitesse des distributions expérimentales est reproduite par les calculs, mais avec des proportions plus importantes.

2.3. Influence de la présence de l'ion hydronium, pyridinium et méthanol protoné sur la partie basse vitesse des distributions calculées

Considérant la partie basse vitesse des distributions calculées et présentées dans la figure 5.3, l'excitation d'une molécule d'eau ou de l'ion $H^+(CH_3OH)$ ne donne pas les mêmes distributions de vitesses pour les petites tailles d'agrégats ($n = 1$ à 3). Lorsque l'énergie est déposée dans l'ion moléculaire, la distribution de vitesse obtenue est moins large et décalée vers de plus basses vitesses (courbe verte continue), comparées à celles obtenues suite à l'excitation d'une molécule d'eau (courbe bleue continue). La distribution obtenue pour une excitation globale de l'agrégat est encore différente des deux précédentes (courbe noire continue). Cependant, ces distributions peuvent chacune être reproduites par une distribution de Maxwell-Boltzmann quel que soit le lieu du dépôt d'énergie initial. Leurs largeurs et valeurs moyennes sont alors différentes.

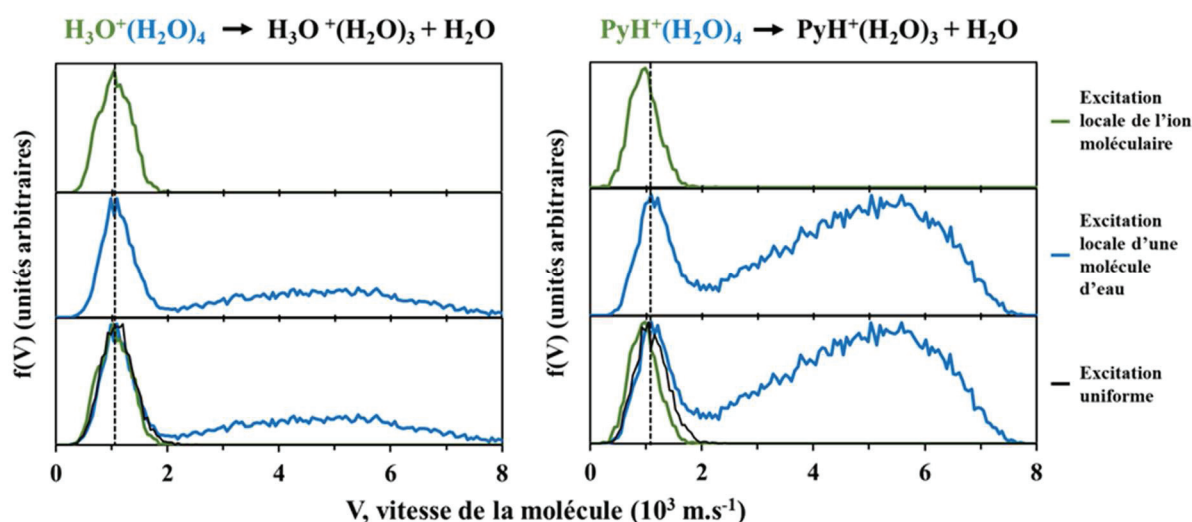


Figure 5.4 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $H_3O^+(H_2O)_4$ (à gauche) et $PyH^+(H_2O)_4$ (à droite), avec différentes hypothèses : une excitation localisée sur la molécule protonée (courbes vertes), une excitation localisée sur une des molécules d'eau neutres (courbes bleues), et une excitation uniforme sur tous les modes de vibration de la nanogoutte (courbes noires).

Ce comportement est différent de ce qui avait été observé avec les agrégats d'eau protonés. Pour la partie basse vitesse des distributions ($V \leq 2000 \text{ m.s}^{-1}$), les résultats obtenus sur les nanogouttes d'eau pures $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ ont montré qu'il n'y avait pas de différence suivant le type d'excitation : uniforme, localisé sur l'ion ou sur une des molécules d'eau, et ceci

pour toutes les tailles de nanogouttes étudiées. Ainsi, la partie basse vitesse de la distribution est associée à la redistribution complète, dans l'ensemble de l'agrégat, de l'énergie déposée lors de la collision. À titre d'exemple, les distributions calculées pour $H_3O^+(H_2O)_3$, avec les trois hypothèses pour l'excitation initiale, sont présentées dans la figure 5.4, colonne de gauche. Dans la partie droite de cette figure sont représentées les distributions de vitesses calculées pour l'agrégat $PyH^+(H_2O)_3$. L'observation de la partie basse vitesse des distributions calculées montre un décalage entre la distribution calculée pour l'excitation du pyridinium et la distribution calculée pour l'excitation d'une molécule d'eau. La distribution obtenue pour une excitation globale de l'agrégat est différente des deux précédentes.

Ainsi, la partie basse vitesse des distributions calculées pour les agrégats $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ présentent le comportement observé avec le pyridinium, mais de manière moins prononcée. De plus, l'effet s'estompe pour $(CH_3OH)H^+(H_2O)_4$ et $(CH_3OH)H^+(H_2O)_5$.

2.4. Ajustement de la partie basse vitesse des distributions expérimentales à partir des distributions calculées pour les différentes excitations locales

Les distributions expérimentales ont été ajustées à partir des distributions de Maxwell-Boltzmann, obtenues par les calculs de *SMD*. Ces ajustements sont présentés dans la figure 5.2 par des lignes pointillées. Dans le cas des nanogouttes d'eau pures, une même distribution de vitesse ayant été obtenue pour les différentes excitations, une seule distribution a été utilisée pour reproduire la distribution expérimentale. En contraignant les largeurs des distributions de Maxwell-Boltzmann par les résultats des calculs de *SMD*, les parties basse vitesse des distributions mesurées sont bien reproduites. Un décalage systématique global en vitesse résulte de l'ajustement (-740 m.s^{-1}) [58].

Pour les nanogouttes mixtes, les deux distributions de vitesses obtenues par les calculs *SMD* suivant le lieu de dépôt de l'énergie ont été utilisées pour reproduire les distributions expérimentales. En effet, le jeu de données contient à la fois des événements associés à une collision conduisant à l'excitation d'une molécule d'eau et des événements associés à une collision conduisant à l'excitation de l'ion moléculaire. Les ajustements sont représentés dans la figure 5.2. Les largeurs et l'écart entre les deux distributions ont été maintenus et contraints par les calculs théoriques. La contribution de l'excitation d'une molécule d'eau est représentée

par une courbe bleu pointillée. L'autre courbe pointillée correspond à l'excitation de l'ion moléculaire. Comme précédemment, l'ajustement fait apparaître un décalage global en vitesse entre distributions expérimentales et distributions calculées. Pour les nanogouttes mixtes contenant l'ion pyridinium $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$, ce décalage est de -450 m.s^{-1} [30]. Dans le cas des nanogouttes d'eau contenant une molécule de méthanol protoné $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$, ce décalage varie avec la taille d'agrégat : de -500 m.s^{-1} à -600 m.s^{-1} .

La proportion d'excitation d'une molécule d'eau est plus importante que celle de l'excitation de l'ion moléculaire pour $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$, et ceci quel que soit le nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte. De plus, la proportion d'excitation de l'ion $(MeOH)H^+$ diminue avec le nombre de molécules d'eau. Notons toutefois qu'un seul canal de relaxation est considéré ici ; l'évaporation d'une seule molécule d'eau. Avec l'agrégat mixte $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$ la part d'excitation de l'ion est toujours majoritaire.

L'ensemble de ces résultats montrent que pour les agrégats mixtes la partie basse vitesse correspond à l'évaporation avant redistribution complète de l'énergie déposée dans l'ensemble de l'agrégat. L'énergie déposée dans les ions méthanol protonés et pyridinium n'est pas tout de suite redistribuée vers les molécules d'eau et n'est, par conséquent, pas immédiatement disponible pour l'évaporation de molécules d'eau.

2.5. Évolution temporelle de l'énergie déposée dans les ions moléculaires

À la suite d'un dépôt d'énergie localisée dans l'ion moléculaire, l'énergie est progressivement transférée aux molécules d'eau. La dynamique moléculaire statistique permet le calcul de l'évolution temporelle de leur énergie interne. La figure 5.5 présente l'énergie interne de l'ion moléculaire au cours du temps $K(t)$, suite à un dépôt d'énergie localisé dans l'ion. L'énergie présente dans l'ion, à l'instant t , est calculée toutes les cinq femtosecondes et est normalisée en fonction de l'énergie d'excitation initialement déposée dans l'ion $K(0)$. Ceci permet de s'affranchir de la distribution de dépôt d'énergie initial pour chaque trajectoire simulée. L'exemple présenté ici correspond à une nanogoutte contenant trois molécules d'eau et un ion moléculaire : H_3O^+ (en bleu), $(CH_3OH)H^+$ (en rouge) et PyH^+ (en vert).

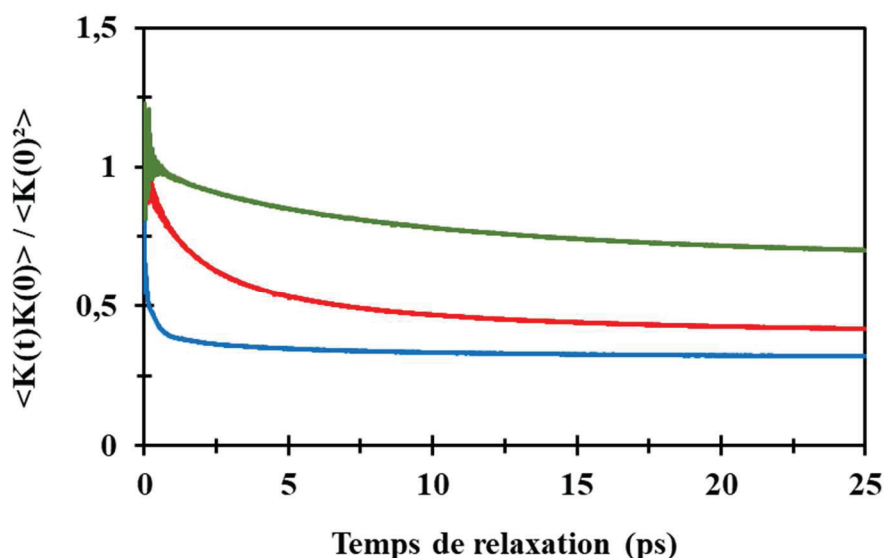


Figure 5.5 : Temps de relaxation de l'énergie déposée dans l'ion moléculaire pour les agrégats $H_3O^+(H_2O)_3$ (en bleu), $(CH_3OH)H^+(H_2O)_3$ (en rouge) et $PyH^+(H_2O)_3$ (en vert).

Il apparaît clairement que le temps nécessaire pour transférer l'énergie déposée diffère fortement suivant le type d'ion considéré. Dans le cas de l'ion hydronium H_3O^+ , la quasi-totalité de l'énergie semble avoir été transférée après seulement une picoseconde. À l'inverse, avec l'ion pyridinium l'énergie est transférée beaucoup plus doucement, et 70% de l'énergie initialement déposée est toujours présente dans l'ion après 25 ps (32% pour H_3O^+). L'excitation de la molécule de méthanol protonée permet un transfert de l'énergie plus rapide qu'avec l'ion pyridinium mais nécessite néanmoins plus de temps qu'avec l'ion hydronium. Il faut environ 6 ps pour que la moitié de l'énergie déposée dans la molécule de méthanol protonée soit transférée, contre à peine 0.16 ps suite à l'excitation de l'ion H_3O^+ .

L'ion méthanol protoné apparaît encore dans une situation intermédiaire entre, d'une part, l'ion hydronium complètement solvaté et ayant de nombreuses possibilités de transfert d'énergie vers les molécules d'eau et, d'autre part, l'ion pyridinium, hydrophobe, uniquement relié aux molécules d'eau par la présence du proton sur le site azoté.

2.6. Comparaison quantitative de la partie basse vitesse des distributions expérimentales en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat

Les largeurs de distributions et vitesses moyennes ont été extraites des parties basses vitesses des distributions expérimentales présentées ci-dessus. Pour cela, la reproduction par

les distributions théoriques, issues des calculs de *SMD*, a été utilisée. Ces valeurs sont présentées en fonction du nombre de molécules d'eau dans les nanogouttes dans la figure 5.6. Les résultats correspondent aux trois agrégats moléculaires, d'énergie 8 keV, évaporant une seule molécule d'eau à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

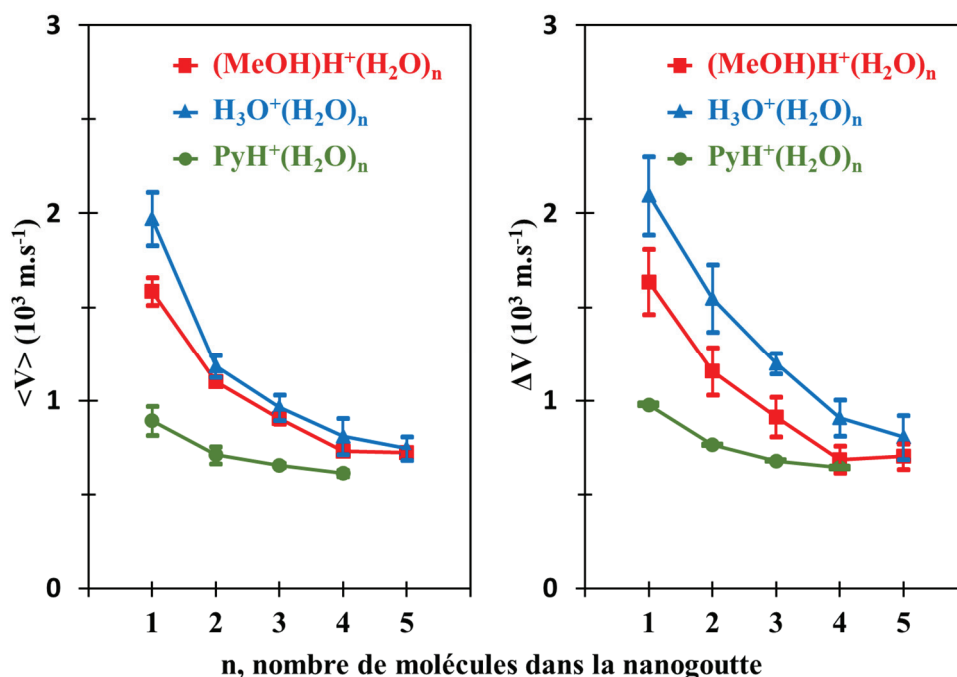


Figure 5.6 : Valeurs moyennes et largeurs à mi-hauteur de la partie basse vitesse des distributions de vitesses expérimentales, lors de l'évaporation d'une seule molécule d'eau par les agrégats $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (symboles triangles bleus), $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (symboles carrés rouges), $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ (symboles ronds verts), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

Pour les trois ions moléculaires étudiés, la vitesse moyenne et la largeur de la distribution de vitesse décroissent lorsque le nombre de molécules d'eau dans l'agrégat augmente. Les deux nanogouttes $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ et $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ ont des vitesses moyennes très proches à partir de $n = 2$ (1183 m.s^{-1} pour H_3O^+ et 1100 m.s^{-1} pour $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+$) et tendent vers une valeur commune à partir de $n = 5$ (744 m.s^{-1} pour H_3O^+ et 720 m.s^{-1} pour $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+$). En présence d'une seule molécule d'eau en plus de l'ion, l'écart sur les vitesses moyennes est plus important (1971 m.s^{-1} pour H_3O^+ et 1580 m.s^{-1} pour $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+$), dû à une contribution relative plus importante de l'excitation de l'ion moléculaire $(\text{MeOH})\text{H}^+$. Les vitesses moyennes obtenues pour les agrégats $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ sont décalées vers des vitesses plus faibles (de 893 m.s^{-1} pour $n = 1$ à 612 m.s^{-1} pour $n = 4$) en raison de la part importante d'excitation de l'ion pyridinium,

quel que soit le nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte. Les mêmes tendances sont observées pour les largeurs des distributions (graphe de droite).

Aussi bien pour les vitesses moyennes que les largeurs des distributions, il semblerait que les résultats obtenus avec l'ion pyridinium rejoignent ceux obtenus avec H_3O^+ et $(MeOH)H^+$, pour un nombre plus important de molécules d'eau. La probabilité d'exciter une des molécules d'eau deviendrait alors plus probable et l'influence de la pyridine minimisée.

Les distributions de vitesses issues des calculs de *SMD* ont été reproduites par des distributions de Maxwell-Boltzmann. Il est donc possible de calculer, pour chaque distribution de Maxwell-Boltzmann obtenue, la moyenne de l'énergie cinétique totale libérée (*Kinetic Energy Release – KER*) lors de la réaction d'évaporation d'une molécule d'eau :

$$\langle KER \rangle = \frac{1}{2} m_n \langle V_n^2 \rangle \left(1 + \frac{m_n}{m_i} \right) \quad (5.1)$$

où m_n et V_n sont respectivement la masse et la vitesse des molécules neutres évaporées et m_i correspond à la masse de l'ion résiduel. Pour une distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$\langle V_n^2 \rangle = \frac{3}{8} \pi \langle v \rangle^2 \quad (5.2)$$

La figure 5.7 présente les valeurs moyennes de *KER* calculées en fonction du nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte, lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$, $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

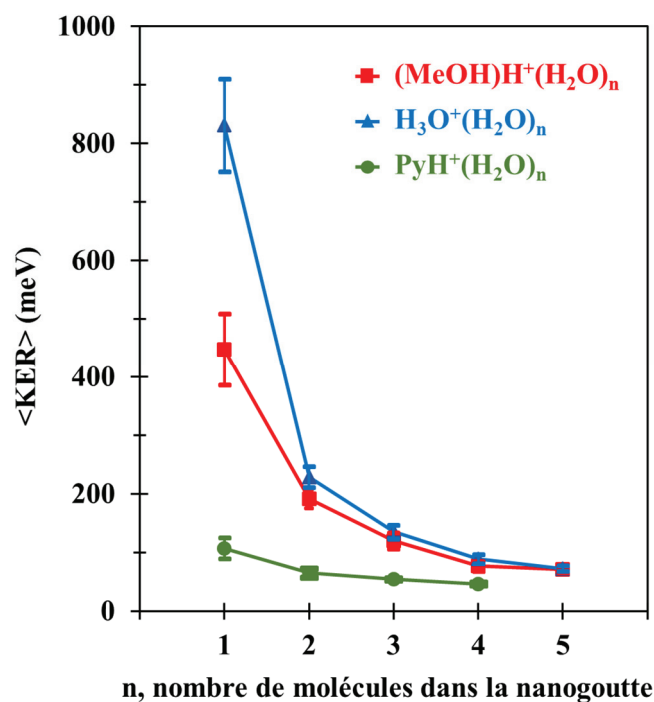


Figure 5.7 : Valeurs moyennes des énergies cinétiques totales libérées ($\langle KER \rangle$) lors de l'évaporation d'une seule molécule d'eau par les agrégats $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ (symboles triangles bleus) $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ (symboles carrés rouges), $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$ (symboles ronds verts), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon.

L'énergie cinétique totale moyenne libérée lors de l'évaporation d'une molécule d'eau décroît avec le nombre de molécules présentes dans la nanogoutte. Ceci est surtout marqué pour les nanogouttes $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$. Cette décroissance est particulièrement rapide entre une et deux molécules d'eau, puis ralentie jusqu'à atteindre un possible palier commun pour cinq molécules d'eau :

- $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$: $\langle KER \rangle = 831$ meV pour $n = 1$, 229 eV pour $n = 2$, 135 eV pour $n = 3$ et 73 eV pour $n = 5$.
- $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$: $\langle KER \rangle = 448$ meV pour $n = 1$, 192 meV pour $n = 2$, 120 meV pour $n = 3$ et 71 eV pour $n = 5$.

Cette décroissance est beaucoup moins marquée pour l'agrégat $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$ puisque le KER moyen passe de 107 meV pour $n = 1$ à 47 meV pour $n = 4$.

L'ensemble de ces résultats montrent que la présence d'un ion impureté dans l'agrégat d'eau conduit en moyenne à réduire l'énergie disponible pour évaporer une molécule d'eau. L'effet est beaucoup plus prononcé pour le pyridinium. Cela montre l'importance de la

solvatation de l'ion portant la charge lors de la formation de ces petits agrégats. Il apparaît que la présence d'une impureté hydrophobe favorise les premières étapes de la croissance de ces petits agrégats. Lorsqu'une molécule d'eau vient se coller sur l'ion moléculaire, son énergie transverse n'est pas immédiatement disponible pour l'évaporation d'une autre molécule d'eau. Ainsi, la possibilité de coller plusieurs molécules d'eau est favorisée, sans provoquer l'évaporation d'une autre molécule.

3. Étude de la mobilité du proton dans la nanogoutte

3.1. Spectres de masse à la suite d'une collision avec un atome d'argon

À la suite d'une collision entre un agrégat moléculaire protoné et un atome d'argon, le type d'ions détectés nous donne une indication sur la localisation du proton, lors de la dissociation de l'agrégat. L'identification des canaux de dissociation, lors des expériences réalisées sur les nanogouttes mixtes $PyH^+(H_2O)_n$ et $(MeOH)H^+(H_2O)_n$, nous permet donc de connaître la localisation du proton au moment de la dissociation.

Des spectres de masse *COINTOF* des différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et une molécule neutre, pour une multiplicité détectée de deux, ont été mesurés pour des nanogouttes d'eau protonées contenant une molécule de méthanol, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Ces expériences ont été réalisées avec une énergie constante de 8 keV et pour des nanogouttes contenant entre une et cinq molécules d'eau. La figure 5.8 présente les spectres de masse *COINTOF* obtenus pour ces cinq nanogouttes.

La simulation Monte Carlo du détecteur a été utilisée pour identifier les différents canaux de dissociation, présents dans ces spectres. À partir des caractéristiques techniques du détecteur, du nombre de molécules dans l'agrégat incident et de sa vitesse, la simulation calcule, avec les équations du mouvement classique, la position des fragments neutres et chargés, ainsi que leurs instants d'arrivée sur le détecteur. Il est alors possible de retrouver les valeurs de différences de temps d'arrivée ΔT entre une molécule neutre et le fragment chargé correspondant. Ces valeurs sont matérialisées par des lignes verticales de couleur sur la figure 5.8. La dissociation des agrégats $(MeOH)H^+(H_2O)_n$ a été simulée suivant deux canaux :

- L'évaporation de m molécules d'eau entraînant la détection de l'ion $(MeOH)H^+(H_2O)_{n-m}$ en corrélation avec une des m molécules évaporées (spectres de droite).
- L'évaporation d'une molécule de méthanol seule ou associée à l'évaporation de m molécules d'eau. Ce canal entraîne la détection de l'ion $H^+(H_2O)_{n-m}$ (spectres de gauche).

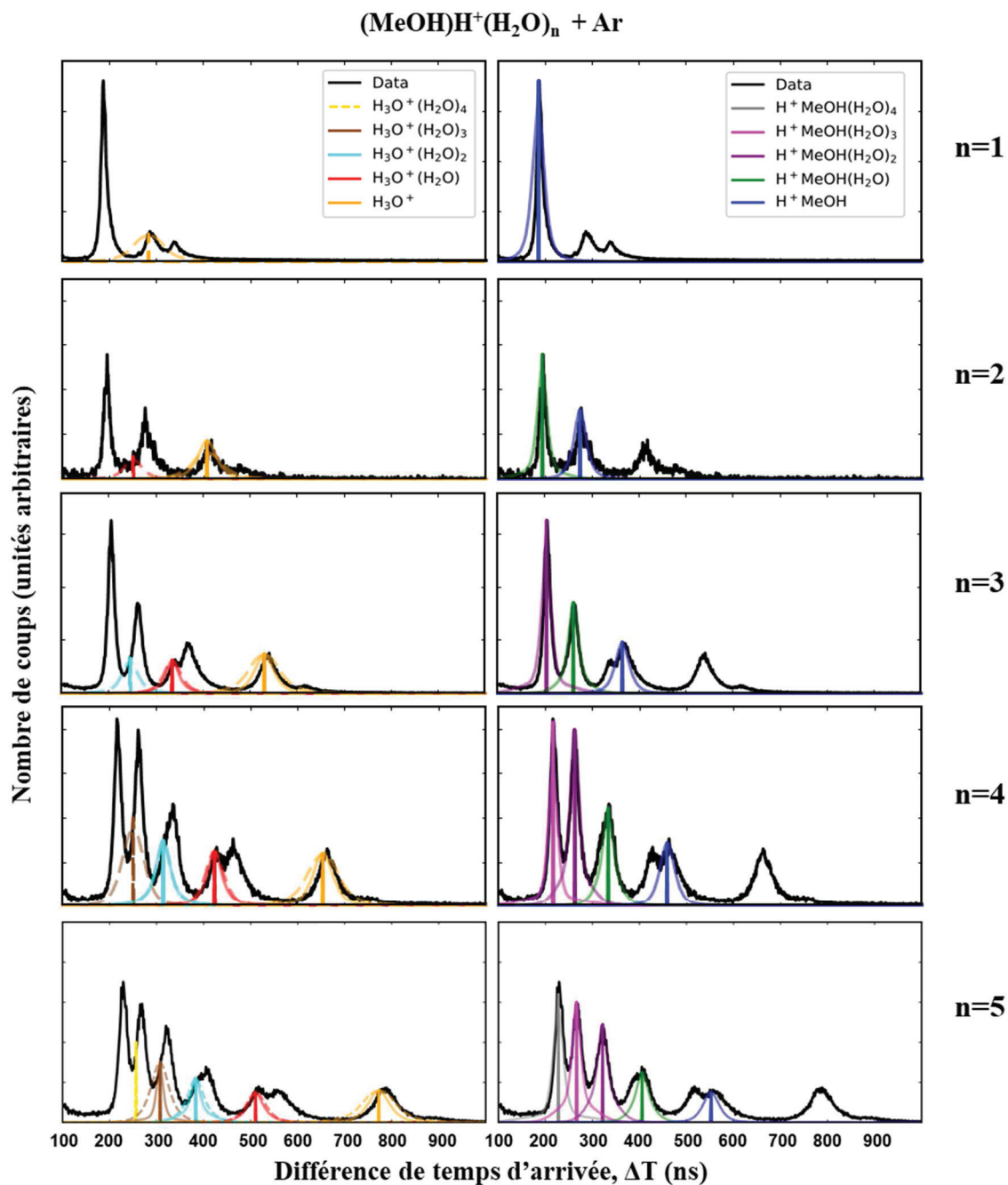


Figure 5.8 : Spectres de masse COINTOF (courbes noires) des fragments chargés à la suite d'une collision entre l'agrégat $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon. Les lignes verticales correspondent aux différences de temps d'arrivée calculées par la simulation Monte Carlo. Les différentes couleurs correspondent aux différents ions observés. À gauche sont indiqués les ions H_3O^+ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ et dans la colonne de droite sont indiqués les ions $(\text{MeOH})\text{H}^+$ et $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$. Les courbes colorées représentent les distributions de différences de temps calculées par la simulation lors de la prise en compte des distributions de vitesses des fragments neutres. Lignes continues : le fragment neutre détecté est H_2O . Lignes pointillées : le fragment neutre détecté est MeOH.

La position des pics, obtenue par la simulation Monte Carlo, permet ici d'identifier les différents canaux de dissociation observés, pour les cinq tailles d'agrégats étudiés.

Les largeurs des pics, dans les histogrammes de différences de temps d'arrivée, sont dues aux vitesses additionnelles acquises par les fragments, suivant l'axe z , lors de la dissociation de l'agrégat incident. Les distributions de vitesses expérimentales suite à l'évaporation d'une molécule d'eau, présentées dans la figure 5.2, ont été introduites dans la simulation pour les tailles d'agrégats considérées. Pour l'évaporation successive de plusieurs molécules d'eau, les distributions de vitesses associées à l'ion fils ont été utilisées. Par exemple, pour simuler l'évaporation d'une deuxième molécule d'eau par l'agrégat $(MeOH)H^+(H_2O)_3$, la distribution de vitesse d'une seule molécule d'eau évaporée, obtenue pour l'agrégat $(MeOH)H^+(H_2O)_2$, a été utilisée. Pour l'évaporation d'une molécule de méthanol, les distributions de vitesses obtenues pour les nanogouttes de méthanol pur (cf. Chapitre 2), de masses similaires, ont été utilisées. Les largeurs des pics dans les spectres expérimentaux ont ainsi pu être reproduites.

Les spectres de masse *COINTOF* ont été exprimés en fonction de la masse des ions détectés et comparés à ceux réalisés avec une molécule de pyridine comme impureté [28]. Les expériences menées avec la pyridine ont été faites pour une vitesse constante de 95.10^3 m.s^{-1} , dans le référentiel du laboratoire.

La figure 5.9 présente les spectres obtenus pour les nanogouttes mixtes $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$ (à gauche, en vert) et $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ (à droite, en rouge) ainsi que ceux des ions moléculaires PyH^+ ($V_{\text{incidente}} = 95.10^3 \text{ m.s}^{-1}$) (à gauche, en noir) et $(MeOH)H^+$ ($E_{\text{cinétique}} = 8 \text{ keV}$) (à droite, en noir). Sur chaque spectre, les ions issus d'une dissociation de l'agrégat avec le proton rattaché à l'ion moléculaire PyH^+ (ligne verticale verte) ou $(MeOH)H^+$ (ligne verticale rouge) ont été identifiés. Si le proton était associé à une molécule d'eau ou à un petit agrégat d'eau $H^+(H_2O)_n$, l'ion détecté a été identifié par une ligne verticale bleue en pointillée.

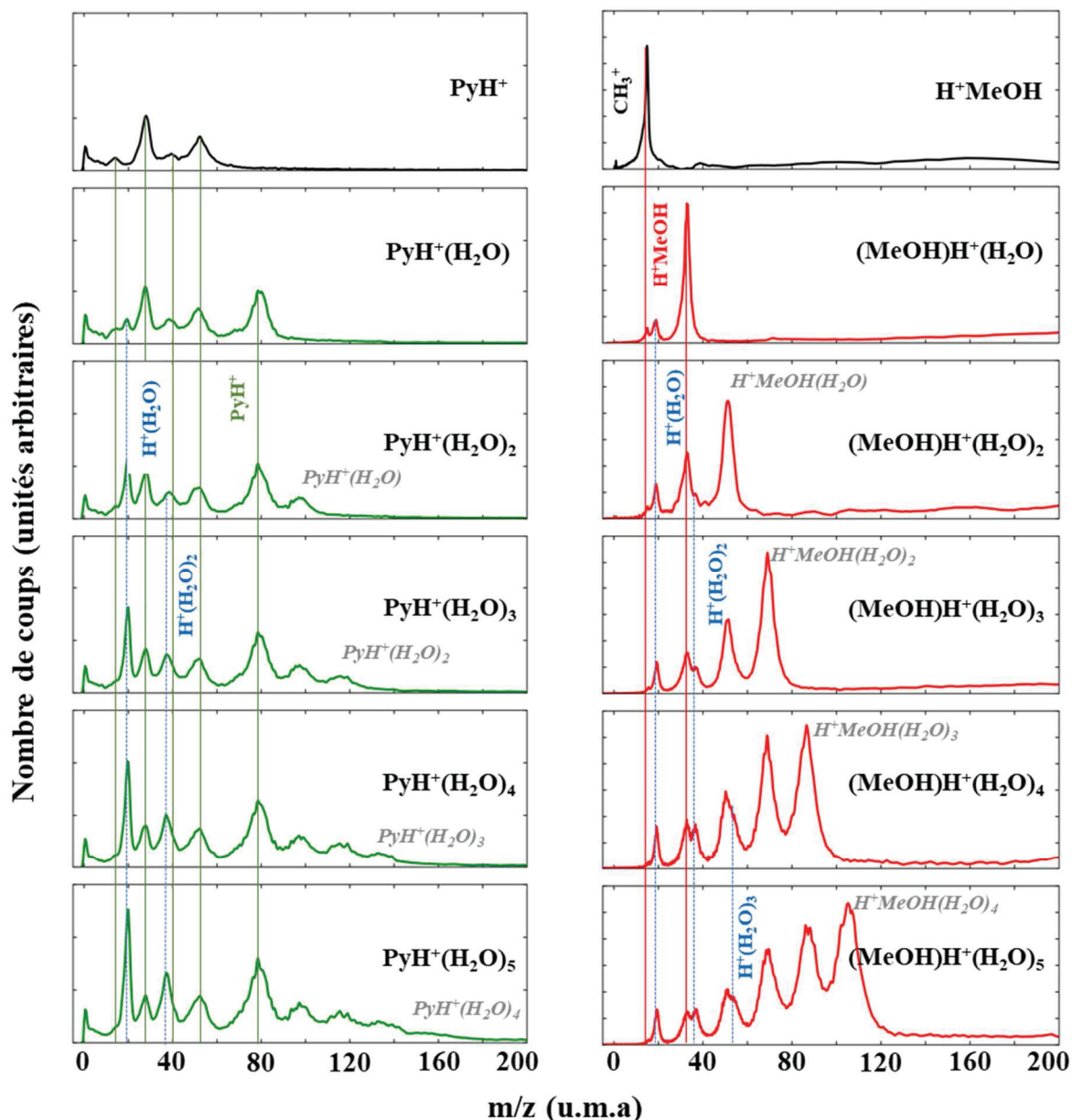
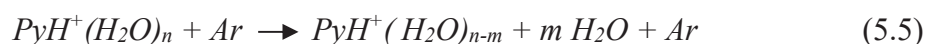
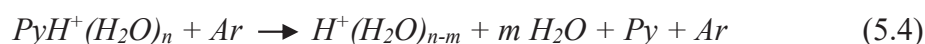
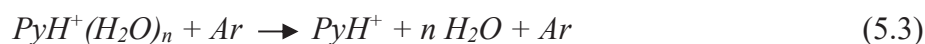


Figure 5.9 : Spectres de masse des fragments chargés à la suite d'une collision entre un atome d'argon et un ion moléculaire : $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (en vert), $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (en rouge), PyH^+ (à gauche, en noir), H^+MeOH (à droite, en noir). Les spectres de gauche (Py) sont faits à vitesses constantes ($95.10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et les spectres de droite (MeOH) sont faits à énergie constante (8 keV).

La position des pics sur chaque spectre de masse permet d'identifier les différents canaux de dissociation observés. L'ion pyridinium (courbe noire, à gauche) se dissocie suivant quatre canaux de dissociation tandis qu'un seul canal est observé pour la molécule de méthanol protonée (courbe noire, à droite), conduisant à la détection de l'ion CH_3^+ . Ces pics sont également présents dans les spectres de masse issus des nanogouttes mixtes. Ils peuvent d'ores

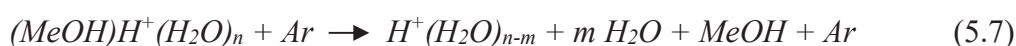
et déjà être associés à la dissociation d'une nanogoutte où le proton était rattaché à l'ion moléculaire, et non à une molécule d'eau.

Dans le cas des nanogouttes $PyH^+(H_2O)_n$ trois principaux canaux de dissociation sont mis en évidence :



Le premier est le résultat de l'évaporation séquentielle de n molécules d'eau [30], entraînant la détection de l'ion PyH^+ . Dans ce cas, le proton était attaché à l'impureté et non à une molécule d'eau. Les autres canaux de dissociation (5.4 et 5.5) correspondent à l'évaporation de m molécules d'eau, avec pour le second (5.4) l'évaporation de l'impureté. Dans ce cas, le proton était associé au réseau de molécules d'eau. Pour ce deuxième canal, seuls les ions $H^+(H_2O)$ et $H^+(H_2O)_2$ ont été détectés. Lorsque l'impureté est une molécule de pyridine, l'ion moléculaire $H^+(H_2O)_3$ n'est pas présent dans les spectres de masse issus de nanogouttes contenant au moins trois molécules d'eau.

Avec une molécule de méthanol comme impureté, ces trois mêmes canaux de dissociation sont observés :



Contrairement aux nanogouttes avec pyridine, l'ion $H^+(H_2O)_3$, résultant de la dissociation suivant le canal (5.8), a été détecté et est clairement identifiable sur les spectres de masse de la figure 5.9.

Les pics associés aux canaux de dissociation (5.5) et (5.8) (identifiés en gris dans la figure 5.9) sont présents dans ces spectres avec des proportions très différentes, suivant l'impureté. Les intensités respectives de ces pics ne peuvent toutefois pas être directement comparées. Il faut pour cela tenir compte de la probabilité de détecter une seule des m molécules

d'eau évaporées. La comparaison quantitative des taux de production de ces différents fragments sera l'objet du dernier paragraphe.

3.2. Aspects énergétiques de la mobilité du proton dans les agrégats $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$, $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$

Des calculs théoriques de *DFT* (cf. Chapitre 1) ont été réalisés pour calculer l'affinité protonique (*AP*) des différentes molécules mises en jeu dans ces expériences. Elle varie en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans l'agrégat, en plus de la molécule de méthanol. Le tableau 5.1 répertorie les affinités protoniques calculées pour une molécule de méthanol, une molécule d'eau et des agrégats d'eau contenant jusqu'à cinq molécules. Elles correspondent aux différences d'énergies entre la molécule seule et la molécule protonée, à l'état fondamental (0 K).

<i>AP</i> (eV)	H_2O	CH_3OH	$(H_2O)_2$	$(H_2O)_3$	$(H_2O)_4$	$(H_2O)_5$
	7.09	7.70	8.51	9.05	9.39	9.60

Tableau 5.1 : Affinités protoniques (*AP*) calculées en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) (*M062x/6-311++G(2df,p)*).

Les résultats de ces calculs montrent que l'affinité protonique d'une molécule de méthanol est plus importante que celle d'une molécule d'eau (7,70 eV contre 7,09 eV). L'affinité protonique de l'eau croissant avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau, celle-ci devient supérieure à celle de la molécule de méthanol isolée à partir de deux molécules. Le proton pourrait alors avoir tendance à se lier aux molécules d'eau plutôt qu'à celle de méthanol. Toutefois, et comme le montrent les structures des nanogouttes $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=2-5}$ (cf. figure 5.1), le proton n'est lié qu'à une seule molécule d'eau et reste positionné entre une molécule de méthanol et une molécule d'eau. Ainsi, la seule affinité protonique ne suffit pas à prédire la position du proton lors de la formation de ces nanogouttes. Il faut noter que l'affinité protonique de la pyridine ($AP_{Py} = 9,64$ eV) [90] [91] [92] est nettement supérieure à celle de la molécule de méthanol.

La figure 5.10 représente le diagramme énergétique des différents produits de réaction associés à l'évaporation d'une molécule d'eau ou de la molécule d'impureté (méthanol et pyridine) pour les agrégats moléculaires protonés $H_3O^+(H_2O)_3$ (en bleu), $(CH_3OH)H^+(H_2O)_3$ (en rouge) et $PyH^+(H_2O)_3$ (en vert). L'ensemble des niveaux d'énergie sont ceux obtenus pour l'état fondamental (0 K). Les nanogouttes non dissociées sont prises comme références en énergie (0,0 eV) et les énergies des produits sont relatives à ces niveaux, pour chaque nanogoutte étudiée. Les variations d'enthalpie libre (ΔG) ont également été calculées, à 100 K et sont présentées ici entre parenthèses.

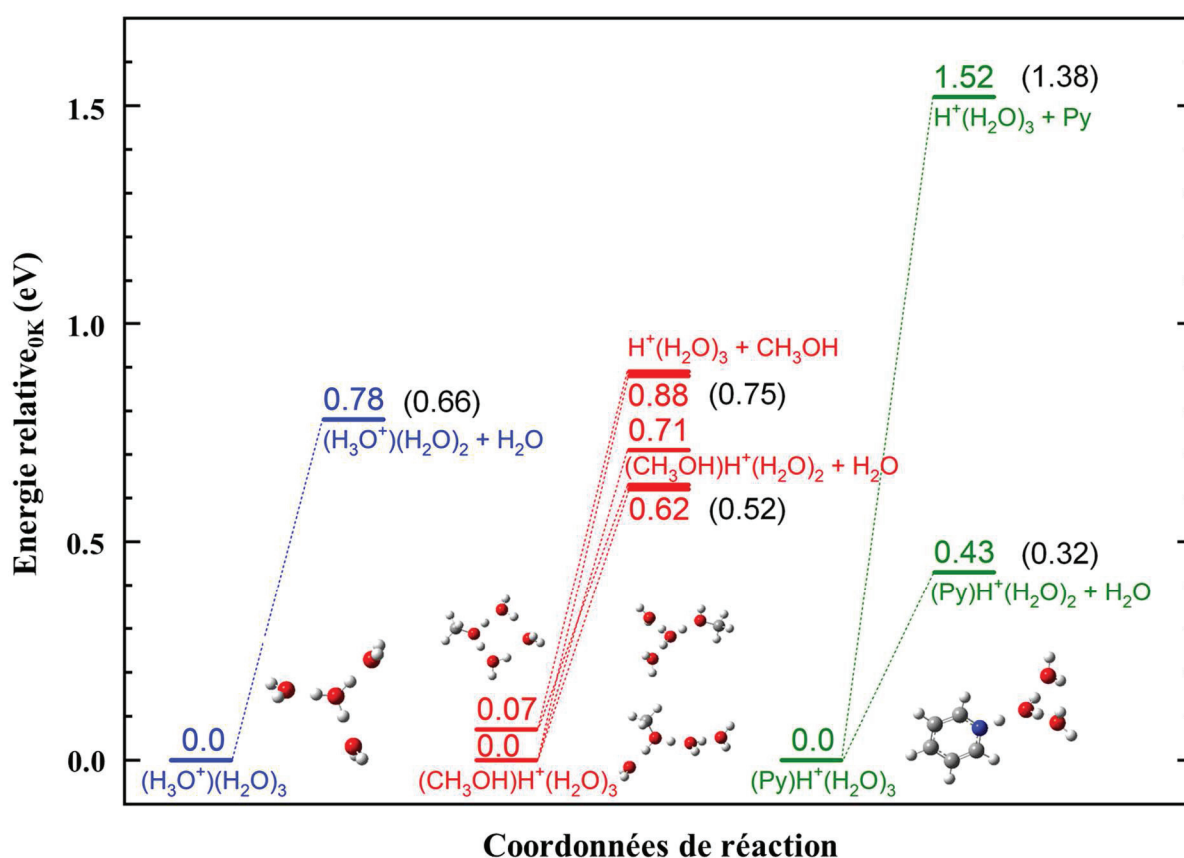


Figure 5.10 : Diagramme énergétique pour la dissociation des agrégats $H_3O^+(H_2O)_3$ (en bleu), $(CH_3OH)H^+(H_2O)_3$ (en rouge) et $PyH^+(H_2O)_3$ (en vert), calculé pour l'état fondamental, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)). Les variations d'enthalpies libres (ΔG) sont calculées à 100 K et indiquées entre parenthèses.

Lorsque l'impureté est une molécule de pyridine, les différences d'énergies pour évaporer une molécule d'eau (0,43 eV) ou la molécule de pyridine (1,52 eV) sont importantes. Dans ce cas, d'un point de vue énergétique, l'évaporation d'une molécule d'eau est plus favorable.

Avec le méthanol, bien qu'il soit toujours plus favorable d'évaporer une molécule d'eau, les différences d'énergie à fournir pour chaque canal de dissociation sont moins importantes : 0,62 eV pour l'eau contre 0,88 eV pour le méthanol. Différents isomères, aussi bien des produits que des réactifs, peuvent exister et leurs niveaux énergétiques varient légèrement. D'un point de vue énergétique, les voies de dissociation entraînant l'évaporation d'une molécule d'eau ou d'une molécule de méthanol sont très proches.

Les variations d'enthalpies libres calculées à 100 K sont inférieures aux énergies calculées à l'état fondamental, mais les tendances discutées précédemment restent toujours valables.

Ces calculs ont également été réalisés sur les autres tailles d'agrégats ($n = 1$ à 5), pour les trois types de nanogouttes. La figure 5.11 présente les énergies nécessaires pour évaporer une molécule d'eau ou l'impureté. Les produits et réactifs sont calculés à l'état fondamental (0 K).

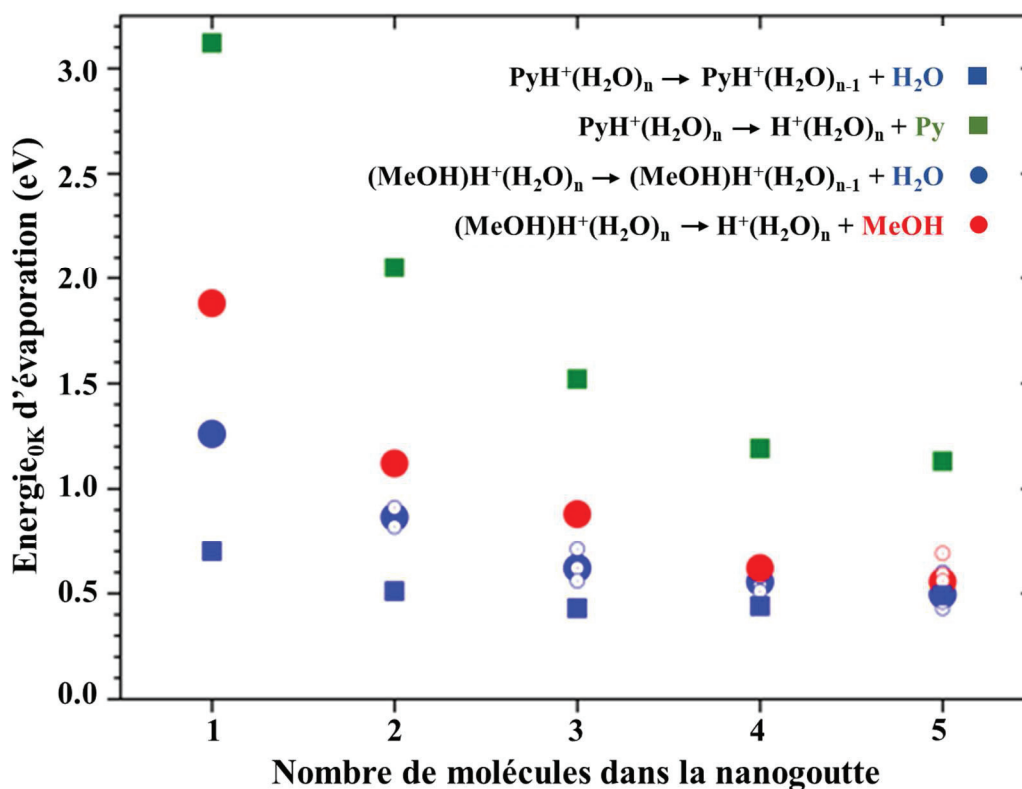


Figure 5.11 : Énergies nécessaires pour évaporer, à 0 K, une molécule d'eau (en bleu) ou l'impureté (Pyridine en vert, méthanol en rouge) par les agrégats $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (symboles carrés) et $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (symboles ronds), calculés en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)). Les symboles ronds creux sont issus des isomères.

Quelle que soit l'impureté présente dans la nanogoutte, l'énergie nécessaire pour évaporer une molécule d'eau ou d'impureté décroît lorsque le nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte augmente.

L'écart entre les énergies nécessaires pour évaporer une molécule d'eau et d'impureté diminue avec le nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte. Ceci est corrélé aux différences d'affinités protoniques discutées précédemment. Dans le cas de la pyridine, cet écart est très important pour $n = 1$ (2,5 eV) et bien que s'amenuisant, reste toujours marqué avec cinq molécules d'eau (0,65 eV). Avec le méthanol, les écarts calculés sont bien moins importants (0,65 eV pour $n = 1$, 0,30 eV pour $n = 2$) et tendent à disparaître avec un grand nombre de molécules d'eau ($< 0,1$ eV pour $n = 5$). De plus la présence d'isomères (ronds creux) rend cette distinction assez relative.

Les variations d'enthalpies ont été calculées à 100 K pour les cinq tailles de nanogouttes et présentent les mêmes variations observées à l'état fondamental.

La figure 5.12 présente les énergies nécessaires pour permettre l'évaporation de l'impureté (*MeOH*, *Py*) laissant comme fragment chargé l'agrégat d'eau protoné, ou l'évaporation de toutes les molécules d'eau, laissant comme résidu chargé l'impureté protonée ($(\text{MeOH})\text{H}^+$, PyH^+), par les agrégats $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (colonne de gauche) et $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (colonne de droite). Ces calculs de *DFT* ont été réalisés pour des systèmes à l'état fondamental.

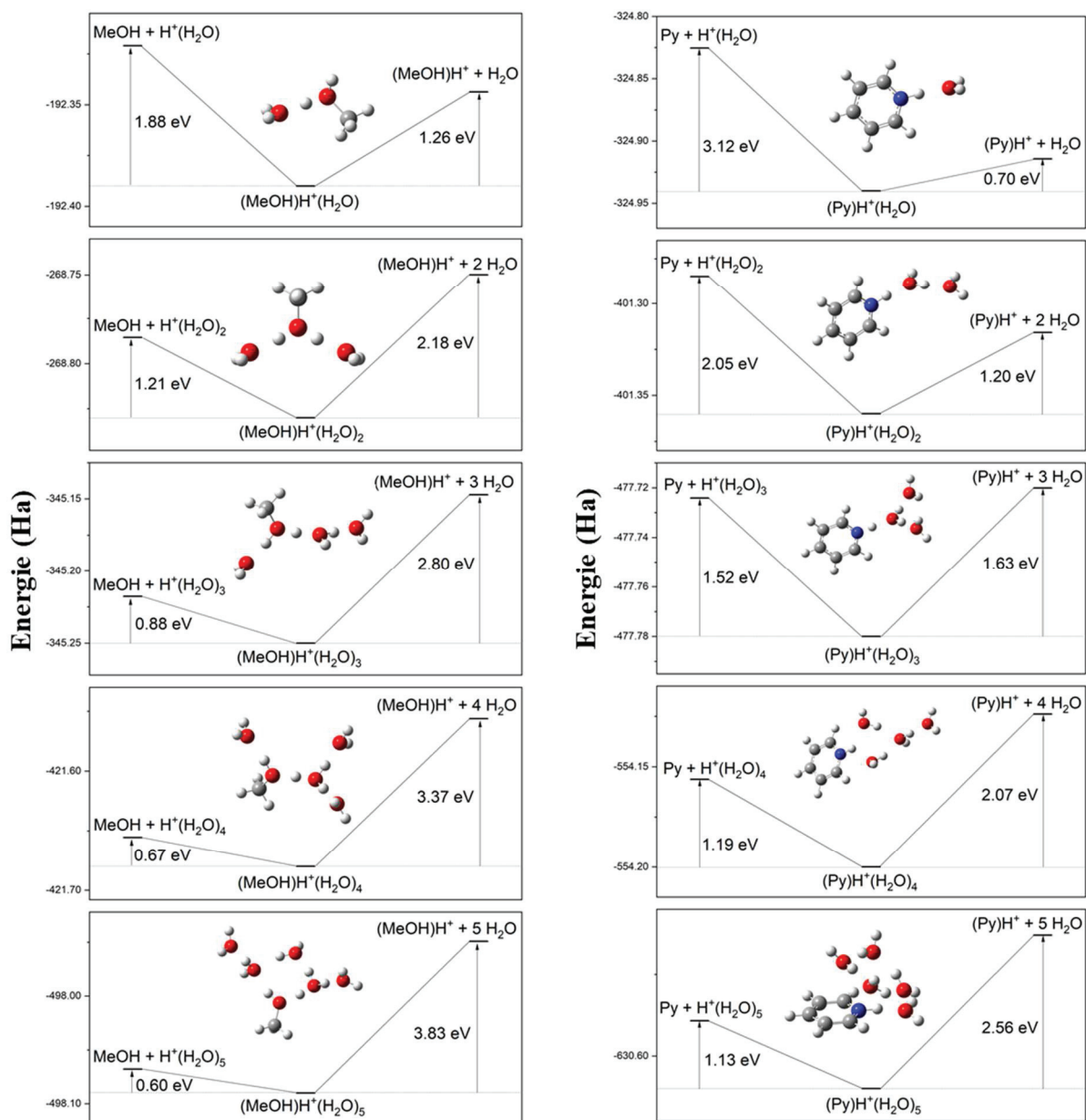


Figure 5.12 : Énergies des états fondamentaux des agrégats $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ (à gauche) et $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$ (à droite), et pour deux canaux de dissociation, calculés à partir de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)).

Pour les deux impuretés, méthanol et pyridine, l'énergie nécessaire pour les évaporer diminue avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte. À l'inverse, l'évaporation de toutes les molécules d'eau requiert de plus en plus d'énergie au fur et à mesure que le nombre de molécules d'eau augmente :

- $(MeOH)H^+$: de 1,26 eV pour $n = 1$ à 3,83 eV pour $n = 5$.
- PyH^+ : de 0,70 eV pour $n = 1$ à 2,56 eV pour $n = 5$.

Dans le cas du méthanol, l'évaporation de l'impureté devient énergétiquement plus favorable à partir de deux molécules d'eau (1,21 eV pour *MeOH* contre 2,18 eV pour $(MeOH)H^+$). Pour la pyridine, les différences d'énergies requises entre les deux canaux deviennent très faibles pour trois molécules d'eau (1,52 eV pour *Py* contre 1,63 eV pour PyH^+). Mais c'est à partir de quatre molécules que la bascule semble s'opérer. Les différences d'énergies deviennent alors plus marquées : 1,19 eV pour *Py* contre 2,07 eV pour PyH^+ .

3.3. Analyse quantitative des spectres de masse expérimentaux

Pour observer la possibilité de migration du proton dans la nanogoutte, lors de la relaxation, une analyse quantitative des taux de production des fragments doit être faite. Pour cela, le nombre d'événements associés à un canal de dissociation doit être extrait des spectres de masse et corrigé des probabilités de détection de la molécule neutre. Cette probabilité dépend de l'efficacité de détection de la molécule neutre, et le cas échéant, du fait de ne pas détecter les autres molécules neutres émises.

Afin d'extraire le nombre d'événements associés à chaque canal de dissociation, les spectres de masse ont été reproduits par une somme de fonctions de Lorentz. La figure 5.13 présente cette reproduction des spectres expérimentaux, obtenus à la suite de la collision entre l'agrégat protoné $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon. Les ions résultants de la dissociation d'un agrégat dont le proton était lié à une molécule d'eau sont identifiés par leurs formules brutes en bleu. Lorsque l'ion détecté est au moins constitué d'une molécule de méthanol, le pic correspondant est représenté en rouge. La position en masse de ces ions (fonctions de Lorentz) a été contrainte par la position des pics obtenue avec la simulation Monte Carlo.

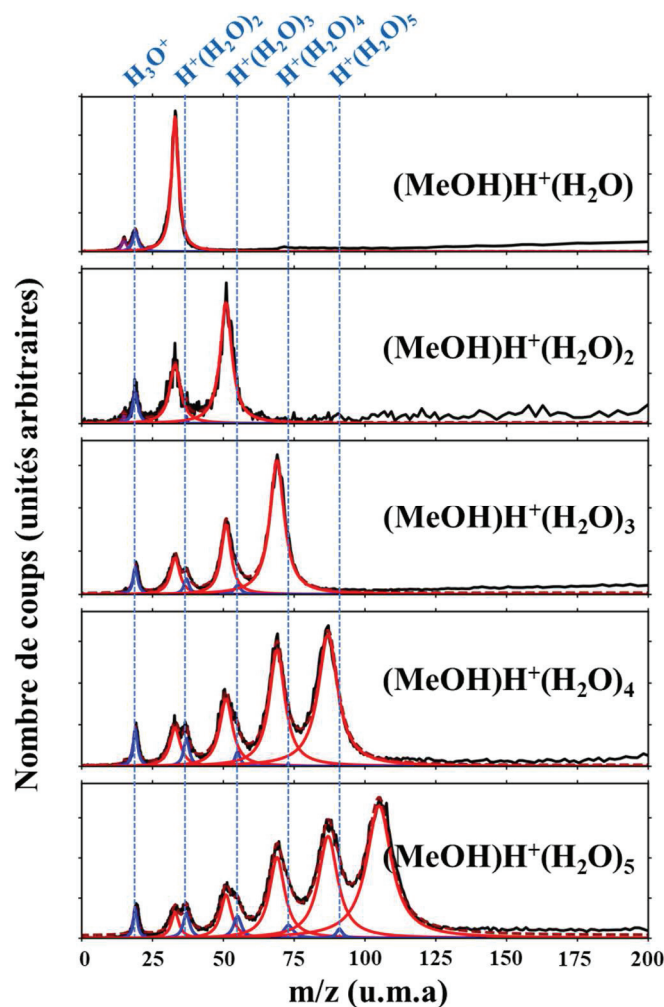


Figure 5.13 : Reproduction par la somme (courbes rouges pointillées) de fonctions de Lorentz (courbes rouges et bleues continues) des pics observés dans les spectres de masse mesurés (courbes noires) à la suite d'une collision entre un atome d'argon et l'agrégat $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$, d'énergie 8 keV.

Les spectres de masse expérimentaux sont parfaitement reproduits par une somme de fonction de Lorentz, pour toutes les tailles de nanogouttes étudiées ici. En corrigeant les proportions brutes de chaque pic des probabilités de détection, les taux de production des fragments peuvent être calculés.

Les spectres présentent une contribution d'agrégats d'eau, avec notamment la trace des agrégats d'eau $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ correspondant de l'évaporation de la molécule de méthanol par $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$. Pour $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$, aucune trace d'agrégats d'eau contenant plus de deux molécules d'eau n'avait été observé. Ces observations sont en accord avec la tendance observée dans les résultats des calculs (Figure 5.12).

3.4. Taux de production des fragments chargés pour les impuretés de pyridine et de méthanol

Les rapports de taux de production $R_i(n)_{MeOH}$ et $R_i(n)_{Py}$ pour des nanogouttes mixtes contenant n molécules d'eau peuvent être calculés :

$$R_i(n)_{MeOH} = \frac{N_{H^+(H_2O)_i}}{N_{(MeOH)H^+}}(n) \quad (5.9)$$

$$R_i(n)_{Py} = \frac{N_{H^+(H_2O)_i}}{N_{PyH^+}}(n) \quad (5.10)$$

avec :

- $N_{H^+(H_2O)_i}$ le nombre d'ions $H^+(H_2O)_i$ détectés en corrélation avec l'une des molécules neutres, et corrigé des probabilités de détection.
- $N_{(MeOH)H^+}$ le nombre d'ions $(MeOH)H^+$ détectés en corrélation avec l'une des molécules neutres, et corrigé des probabilités de détection.
- N_{H^+Py} le nombre d'ions PyH^+ détectés en corrélation avec l'une des molécules neutres, et corrigé des probabilités de détection.

Ces rapports permettent de comparer quantitativement la production de l'ion hydronium H_3O^+ et des petites agrégats d'eau protonés ($H^+(H_2O)_i$ avec $i = 1, 2$ et 3) par rapport à la production de l'impureté protonée ($(MeOH)H^+$ et PyH^+).

Les rapports $R_M(n)_{MeOH}$ et $R_M(n)_{Py}$ permettent de comparer la production de l'ensemble des fragments pour lesquels le proton est associé à une molécule d'eau, à la production de fragments où le proton est associé à l'impureté ($MeOH$ ou Py) ou l'un de ses fragments.

$$R_M(n)_{MeOH} = \frac{\sum_{i=1}^3 N_{H^+(H_2O)_i}}{N_{(MeOH)H^+} + N_{CH_3^+}}(n) \quad (5.11)$$

$$R_M(n)_{Py} = \frac{\sum_{i=1}^3 N_{H^+(H_2O)_i}}{N_{H^+Py} + N_{frags}}(n) \quad (5.12)$$

avec :

- $N_{CH_3^+}$ le nombre de fragments CH_3^+ issus de la dissociation de l'impureté protonée $(MeOH)H^+$, détectés en corrélation avec l'une des molécules neutres, et corrigé des probabilités de détection.
- N_{frags} le nombre de fragments chargés issus de la dissociation de l'impureté protonée PyH^+ , détectés en corrélation avec l'une des molécules neutres, et corrigé des probabilités de détection.

La figure 5.14 présente les rapports de taux de production de fragments calculés, en fonction du nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte, et pour les deux impuretés. Les fragments sont collectés à la suite d'une collision entre un atome d'argon et un agrégat mixte protoné : $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ d'énergie 8 keV et $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$ de vitesse incidente 95.10^3 m.s^{-1} .

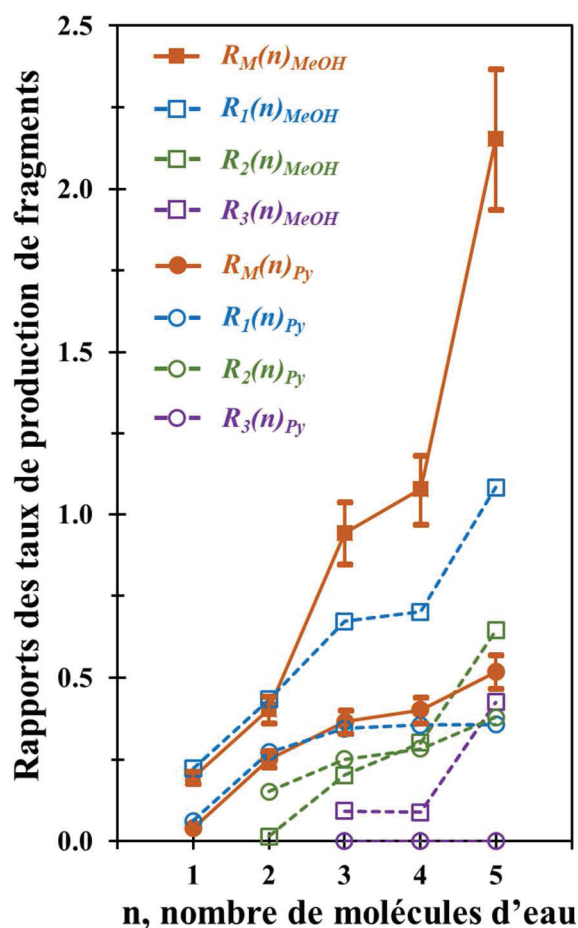


Figure 5.14 : Rapports des taux de production de fragments à la suite d'une collision entre un atome d'argon et un agrégat mixte protoné : $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$ (symboles ronds) et $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ (symboles carrés). Les taux de production sont corrigés des probabilités de détection.

Pour les deux impuretés, méthanol et pyridine, les rapports de taux de production de fragments mesurés augmentent avec le nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte. Après la relaxation post collisionnelle, avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau, la quantité de fragments associant le proton à l'eau augmente par rapport à celle associant le proton à l'impureté.

Pour les nanogouttes mixtes contenant une molécule de pyridine, le rapport $R_1(n)_{Py}$ croît de 0,06 pour $n = 1$ à 0,36 pour $n = 5$. Cette augmentation est également observée pour $R_2(n)_{Py}$ dont le rapport est nul pour $n = 1$ et atteint 0,38 pour $n = 5$. Aucun fragment $H^+(H_2O)_3$ n'a été détecté dans le cas de la pyridine, quel que soit le nombre de molécules d'eau dans la nanogoutte. Ces augmentations des rapports se répercutent sur la production totale de fragments dont le proton est attaché à une molécule d'eau. En effet, le rapport $R_M(n)_{Py}$ passe de 0,04 pour $n = 1$ à 0,52 pour $n = 5$. L'augmentation de ce rapport semble s'amenuiser jusqu'à $n = 4$ puis augmenter de nouveau plus rapidement pour $n = 5$.

Lorsque l'impureté est une molécule de méthanol, ces mêmes tendances sont observées avec en plus la présence de l'ion $H^+(H_2O)_3$ dont les proportions augmentent significativement lorsque le nombre de molécules d'eau passe de quatre à cinq : de 0,09 pour $n = 4$ à 0,43 pour $n = 5$. Cette même augmentation rapide est constatée pour $H^+(H_2O)_2$, après avoir augmenté de façon plus continue : 0,01 pour $n = 2$, 0,30 pour $n = 4$ et 0,65 pour $n = 5$. La production des fragments $H^+(H_2O)$ semble stagner entre trois et quatre molécules d'eau (respectivement 0,67 et 0,70) avant de croître à nouveau très rapidement (1,08 pour $n = 5$). Il y a alors quasiment autant de ce fragment $H^+(H_2O)$ produit que de fragments H^+MeOH où le proton est associé à l'impureté de méthanol. Le rapport $R_M(n)_{MeOH}$, qui prend en compte les multiples productions de fragments, croît très rapidement entre deux et trois molécules puis à nouveau entre quatre et cinq : de 0,40 pour $n = 2$ à 0,94 pour $n = 3$ puis de 1,08 pour $n = 4$ à 2,15 pour $n = 5$. Ces productions de fragments montrent qu'à partir de trois molécules d'eau dans la nanogoutte, le proton est autant observé avec la molécule de méthanol qu'avec au moins une molécule d'eau. Le rapport s'inverse même pour cinq molécules d'eau : deux fois plus de fragments sont issus d'agrégats dont le proton était attaché à une molécule d'eau.

Compte tenu de ces résultats, la mobilité du proton observée dans la relaxation est d'autant plus importante que la différence d'affinités protoniques entre l'impureté et les molécules d'eau est faible. Pour les agrégats mixtes méthanol-eau, dès la présence de trois molécules, le proton migre de manière importante vers l'eau lors de la relaxation post-

collisionnelle. Cette tendance est également attendue avec la pyridine mais pour un nombre de molécules d'eau plus important car son affinité protonique est plus faible que celle de l'eau à partir de dix molécules d'eau.

Ces résultats montrent l'importance de l'eau dans les mécanismes de relaxation. La description statistique de ces situations réellement dynamiques reste à développer et présente un enjeu important pour la description quantitative des processus intervenant dans une atmosphère sous irradiation.

Conclusion

Des nanogouttes d'eau contenant une molécule de méthanol protonée ont été étudiées et comparées aux nanogouttes d'eau pures et celles dopées avec un ion pyridinium.

Les calculs théoriques de *DFT* ont montré, qu'en présence d'une molécule de méthanol, l'ion se situe toujours au centre de la nanogoutte, à l'état fondamental. À l'image de l'ion hydronium dans les nanogouttes d'eau pures, l'ion est toujours solvaté, mais la présence du groupe méthyl CH_3 dans la molécule de méthanol bloque une possibilité de liaison hydrogène. En présence d'une molécule hydrophobe comme la pyridine, l'impureté n'est liée aux molécules d'eau que par la présence du proton sur le site azoté.

Les distributions de vitesses des agrégats $(MeOH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ ont été mesurées par la méthode *COINTOF-VMI* après collisions à 8 keV avec un atome d'argon. La forme bimodale des distributions expérimentales est observée ici comme précédemment avec les expériences menées sur les agrégats d'eau purs et ceux dopés avec un ion pyridinium. La proportion d'événements non-ergodiques est plus faible que celle observée avec des agrégats d'eau purs et du même ordre de grandeur qu'avec la pyridine.

Les calculs de *SMD* ont été réalisés sur les nanogouttes d'eau contenant une molécule de méthanol protonée, pour les trois hypothèses d'excitations ; excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée, excitation localisée sur une des molécules d'eau neutres, et excitation uniforme sur tous les modes de vibration de la nanogoutte. Comme observé précédemment pour les agrégats d'eau protonés et les agrégats de méthanol protonés, les événements non ergodiques, à plus haute vitesse, sont reproduits uniquement suite à l'excitation d'une molécule d'eau neutre, et dans des proportions plus importantes que dans l'expérience.

Considérant la partie basse vitesse des distributions calculées par *SMD*, l'excitation d'une molécule d'eau ou de l'ion $(CH_3OH)H^+$ ne donne pas les mêmes distributions de vitesses pour les petites tailles d'agrégats ($n = 1$ à 3). Lorsque l'énergie est déposée dans l'ion moléculaire, la distribution de vitesses obtenue est moins large et décalée vers de plus basses vitesses comparée à celles obtenues suite à l'excitation d'une molécule d'eau.

Ce comportement est différent de ce qui avait été observé pour les agrégats d'eau protonés. La partie basse vitesse des distributions ne présentait pas de différence suivant le type d'excitation : uniforme, localisée sur l'ion ou sur une des molécules d'eau, et ceci pour toutes les tailles de nanogouttes étudiées. Ainsi, dans le cas de l'eau, la partie basse vitesse de la distribution est associée à la redistribution complète de l'énergie déposée lors de la collision,

dans l'ensemble de l'agrégat. Avec les agrégats $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$, la partie basse vitesse des distributions calculées présente le comportement observé avec le pyridinium, mais de manière moins prononcée.

Les distributions expérimentales ont été ajustées à partir des distributions de Maxwell-Boltzmann, obtenues par les calculs de *SMD*. Pour ces nanogouttes mixtes, les deux distributions de vitesses obtenues par les calculs *SMD* suivant le lieu de dépôt de l'énergie ont permis de reproduire la partie basse vitesse des distributions expérimentales. L'ensemble de ces résultats montrent que, pour les agrégats mixtes, la partie basse vitesse correspond à l'évaporation avant redistribution complète de l'énergie déposée dans l'ensemble de l'agrégat. Il apparaît que l'énergie déposée dans les ions méthanol protonés et pyridinium n'est pas immédiatement redistribuée vers les molécules d'eau et n'est, par conséquent, pas instantanément disponible pour l'évaporation de molécules d'eau.

Cette interprétation est étayée par le calcul de l'évolution temporelle de l'énergie interne des ions par *SMD*. Dans ce calcul, l'ion méthanol protoné apparaît dans une situation intermédiaire entre la décroissance très rapide de l'énergie interne de l'ion hydronium et celle beaucoup plus lente de l'énergie interne de l'ion pyridinium. Etant complètement solvato, l'ion hydronium a de nombreuses possibilités de transfert d'énergie vers les molécules d'eau. Tandis que l'ion pyridinium étant hydrophobe, il est uniquement relié aux molécules d'eau par la présence du proton sur le site azoté.

La largeur et la partie basse vitesse des distributions et la valeur moyenne de l'énergie cinétique totale libérée lors de l'évaporation montrent, qu'en moyenne, la présence d'une impureté conduit à moins d'énergie disponible pour l'évaporation d'une seule molécule d'eau. Cet effet est observé de façon beaucoup plus prononcée pour le pyridinium, pour l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre.

Ces résultats montrent l'importance de la solvation de l'ion lors de la formation de ces petits agrégats. Il apparaît que la présence d'une impureté hydrophobe favorise les premières étapes de la croissance de ces petits agrégats. Lorsqu'une molécule d'eau vient se coller sur l'ion moléculaire, son énergie transverse n'est pas immédiatement disponible pour l'évaporation d'une autre molécule d'eau. La possibilité de coller plusieurs molécules d'eau est ainsi favorisée, sans provoquer l'évaporation d'une autre molécule.

Un autre aspect des résultats expérimentaux obtenus pour les petits agrégats mixtes est analysé sous l'angle de l'étude de la mobilité du proton dans la relaxation post collisionnelle. L'identification des canaux de dissociation observés lors de la relaxation des nanogouttes,

permet de distinguer les dissociations pour lesquelles le proton est finalement attaché à l'impureté de celles où il est attaché à une ou plusieurs molécules d'eau. Les résultats obtenus avec les agrégats $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ sont comparés à ceux obtenus avec $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$.

Les calculs de *DFT* ont montré que, contrairement à la pyridine dont l'affinité protonique est nettement supérieure à celle de l'eau, l'affinité protonique du méthanol devient plus faible que celle de l'eau à partir de deux molécules d'eau. Bien que l'évaporation d'une molécule d'eau soit toujours plus favorable, et ceci même avec quatre molécules d'eau, l'écart avec l'évaporation d'une molécule de méthanol se réduit à mesure que la taille de la nanogoutte augmente, jusqu'à quasiment disparaître avec cinq molécules d'eau. Dans le cas de la pyridine, ces écarts restent beaucoup plus marqués mais diminuent également.

Le calcul des rapports de taux de production de fragments a permis de comparer quantitativement la production de l'ion hydronium H_3O^+ et des petits agrégats d'eau protonés ($H^+(H_2O)_i$ avec $i = 1, 2$ et 3), avec la production de l'impureté protonée ($(MeOH)H^+$ ou PyH^+). Après la relaxation post collisionnelle, avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau, la quantité de fragments associant le proton à l'eau augmente par rapport à celle associant le proton à l'impureté. Dans le cas du méthanol, la quantité d'ions hydronium et de petits agrégats croît très vite et devient largement prédominante pour cinq molécules d'eau. Cette même tendance est observée avec la pyridine mais le proton reste majoritairement associé à l'impureté pour les nombres de molécules d'eau étudiés.

Ainsi, pour les agrégats mixtes méthanol-eau, les résultats montrent que, dès la présence de trois molécules, le proton migre vers l'eau de manière importante lors de la relaxation post-collisionnelle. Ces résultats montrent l'importance de l'eau dans les mécanismes de relaxation. La description statistique de ces situations réellement dynamiques restent à développer et présente un enjeu important pour la description quantitative des processus intervenant dans une atmosphère terrestre ou extra-terrestre sous irradiation.

Conclusion

Le dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires (*DIAM*), développé par le groupe *IPM* de l'Institut de Physique des 2 infinis de Lyon (*IP2I*), produit des nanogouttes ou agrégats moléculaires protonés, contenant jusqu'à une dizaine de molécules. La source du dispositif d'irradiation permet la production de nanogouttes pures ou mixtes dont la composition dépend des pressions partielles de molécules introduites. Une fois formés, les agrégats protonés sont sélectionnés en énergie et en masse, puis sont excités par une collision unique avec un atome d'argon. Les fragments neutres et le fragment chargé issus de la dissociation d'un même agrégat moléculaire sont détectés de manière corrélée selon la méthode de détection *COINTOF-VMI*. En combinant un jeu de galettes à micro-canaux et une anode à fils, ce système permet de mesurer à la fois les différences de temps d'arrivée entre les fragments neutres et le fragment chargé et la position des impacts des fragments sur le détecteur. Les histogrammes des différences de temps d'arrivée, appelés ici spectres de masse *COINTOF*, permettent d'identifier les différentes voies de dissociation observées suite à la relaxation de la nanogoutte. L'enregistrement de la distribution des positions d'impacts des fragments neutres issus d'une même voie de dissociation, événement par événement, permet de mesurer la distribution de vitesses des molécules évaporées lors de la dissociation de l'agrégat incident. Les résultats sont analysés et discutés en regard des résultats des calculs de dynamique moléculaire statistique (*SMD*).

Les distributions de vitesses d'une molécule de méthanol évaporée, mesurées à la suite d'une collision avec un atome d'argon, présentent une forme bimodale. La partie basse vitesse des distributions s'affine et se décale vers de plus faibles vitesses lorsque le nombre de molécules dans la nanogoutte augmente. La partie haute vitesse de la distribution correspond à des événements non ergodiques comme observés sur les nanogouttes d'eau protonées. L'analyse combinée des résultats expérimentaux et des résultats apportés par les calculs de dynamique moléculaire statistique montre que, comme observé sur les agrégats d'eau protonés, les événements non ergodiques sont associés à l'excitation localisée sur une molécule neutre de l'agrégat. L'excitation localisée sur le méthanol protoné ou une excitation initiale redistribuée sur l'ensemble de la nanogoutte ne produisent pas d'évaporation à haute vitesse.

Pour les nanogouttes de plus grande taille, la partie basse vitesse de la distribution correspond à l'observation de l'évaporation d'une molécule après redistribution de l'énergie déposée lors de la collision sur l'ensemble de la nanogoutte. Toutefois, pour les plus petites tailles, les calculs montrent que l'excitation du méthanol protoné ou encore la redistribution de l'énergie déposée dans l'ensemble de la goutte, ne produisent pas la même distribution. Ceci est différent de ce qui avait été observé sur les nanogouttes d'eau. Cela montre que, pour ces petits agrégats, l'évaporation d'une molécule intervient avant la complète redistribution de l'énergie dans la nanogoutte.

Les largeurs et les vitesses moyennes de la partie basse vitesse des distributions expérimentales, ainsi que les énergies cinétiques totales (*KER*) moyennes libérées lors de l'évaporation d'une molécule, sont systématiquement plus petites que celles obtenues avec les nanogouttes d'eau. L'écart se réduit avec l'augmentation du nombre de molécules.

Les proportions d'événements non ergodiques et de Maxwell-Boltzmann ont été comparées, pour les différentes tailles de nanogouttes, à celles obtenues sur l'eau. Avec le méthanol, la part d'événements non ergodiques varie significativement et reste inférieure à celle obtenue avec l'eau. Pour les deux types de nanogouttes, l'évaporation de molécules avec de grandes vitesses reste toutefois minoritaire. La proportion d'événements non ergodiques et de Maxwell-Boltzmann peut néanmoins être affectée par la constante de temps caractéristique de l'évaporation. En effet, bien qu'observée en faibles proportions, une proportion non négligeable d'évaporations en dehors de la fenêtre d'observation a été mise en évidence pour les nanogouttes de méthanol. Les constantes de temps d'évaporation ainsi estimées croissent avec le nombre de molécules dans la nanogoutte.

L'analyse de distributions de vitesses correspondant à l'évaporation de deux et trois molécules de méthanol, par simulation Monte Carlo de l'évaporation séquentielle de plusieurs molécules, à partir des résultats obtenus pour l'évaporation d'une seule molécule de méthanol, confirme l'interprétation des résultats.

À la différence de ce qui a été observé pour l'eau dans les mêmes conditions, les fragments d'une molécule de méthanol de l'agrégat ont été détectés pour le dimère et le trimère de méthanol protonés. Trois canaux de dissociation, accessibles énergétiquement dans l'expérience et associés à la rupture d'une seule liaison intramoléculaire, ont été retenus lors de l'analyse quantitative des résultats utilisant la simulation Monte Carlo du détecteur.

Les distributions de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée, mesurées pour le dimère et le trimère de méthanol protonés, sont comparées aux distributions de vitesses des molécules de méthanol évaporées sans dissociation. En moyenne, la vitesse du centre de masse de la molécule dissociée est plus importante que celle de la vitesse des molécules non dissociées. Les calculs de dynamique moléculaire statistique montrent que les molécules de méthanol évaporées avec de grandes énergies internes correspondent à des évaporations consécutives à de l'excitation locale d'une molécule neutre, et pour de petites tailles d'agrégats. Dans ce cas, les vitesses des molécules évaporées calculées sont décalées vers de plus grandes vitesses, comme cela a été observé dans l'expérience.

La reconstruction des distributions d'impacts des deux fragments neutres des molécules a permis d'identifier leurs contributions dans les distributions d'impacts mesurées. Cette analyse montre que différents canaux de dissociation d'une molécule de méthanol neutre sont présents dans les données expérimentales et qu'il est possible de les distinguer.

L'importance du méthanol extra-terrestre observé récemment pose question quant à la stabilité du méthanol sous l'action du rayonnement cosmique. L'observation de molécules dissociées sur les agrégats de petites tailles montre la présence d'une compétition entre le transfert d'énergie dans la nanogoutte et la dissociation de la molécule excitée par le rayonnement. Au-delà de la stabilité du méthanol, il faut noter que les fragments observés sont des espèces radicalaires particulièrement réactives et peuvent contribuer à la formation de molécules plus complexes.

Dans le contexte de la formation des molécules prébiotiques, la réaction entre deux molécules de méthanol conduisant à la formation du diméthyléther par l'élimination d'une molécule d'eau est un exemple modèle.

Le spectre de masse des agrégats moléculaires protonés, d'énergie 8 keV, formés dans la source de *DIAM* à partir de méthanol pur, présente trois séries d'agrégats protonés ; des agrégats de méthanol protonés contenant de deux à neuf molécules et deux séries additionnelles. Celles-ci correspondent, d'une part, à des agrégats de méthanol protonés et une molécule d'eau additionnelle et, d'autre part, à des agrégats de méthanol protonés et une molécule de diméthyléther. La comparaison avec les résultats d'expériences sur des jets supersoniques par ionisation multiphotonique ou par impact d'électrons, et l'observation des deux séries d'agrégats mixtes dans des proportions similaires, conduit à conclure que les agrégats $(CH_3OH)_n(C_2H_6O)H^+$ et $(CH_3OH)_n(H_2O)H^+$ résultent principalement d'une réaction entre molécules de méthanol dans l'agrégat ionisé.

Cette réaction de formation du diméthyléther à partir de l'élimination d'une molécule d'eau est aussi observée lors de la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné. Cette réaction n'est pas observée sur le trimère ni sur les autres agrégats de méthanol protonés étudiés. La fenêtre temporelle d'observation, beaucoup plus courte dans le cas des mesures *COINTOF-VMI* sur des agrégats protonés sélectionnés en masse, pourrait expliquer la différence avec les résultats obtenus par ionisation dans les jets supersoniques.

Au-delà de la mise en évidence de la réaction, la mesure de la distribution de vitesses de la molécule d'eau éliminée a été effectuée dans différentes conditions expérimentales. Ces mesures sont en accord avec les mesures antérieures de l'énergie cinétique de l'ion diméthyléther protoné dont la forme singulière n'avait pas été expliquée. Pour l'ensemble des mesures, les distributions de vitesses sont ajustées par deux distributions de Maxwell-Boltzmann, ce qui a conduit à rechercher un deuxième état de transition. Son existence a été confirmé par calculs *DFT*. L'étude théorique de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau, depuis le trimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_3$, a également été réalisée. Comme pour le dimère, deux états de transitions permettant la réaction d'élimination d'une molécule d'eau ont été identifiés. Mais les deux barrières énergétiques associées à ces états de transition sont à des niveaux nettement supérieurs à l'énergie nécessaire pour l'évaporation d'une molécule de méthanol. Ceci peut expliquer le fait que la réaction d'élimination d'une molécule d'eau ne soit pas observée pour le trimère de méthanol protoné dans les spectres de masse *COINTOF*. L'évaporation d'une ou plusieurs molécules de méthanol est privilégiée, compte tenu de la plus faible quantité d'énergie nécessaire.

Des nanogouttes d'eau contenant une molécule de méthanol protonée ont été étudiées et comparées aux nanogouttes d'eau protonées et à celles dopées avec un ion pyridinium. Les calculs théoriques de *DFT* montrent que, pour l'état fondamental, l'ion méthanol protoné se situe toujours au centre de la nanogoutte. Cependant, à la différence de l'ion hydronium, parfaitement solvato, la présence du groupe méthyl CH_3 dans la molécule de méthanol bloque une possibilité de liaisons hydrogène. En présence d'une molécule hydrophobe comme la pyridine, l'impureté n'est liée aux molécules d'eau que par la présence du proton sur le site azoté.

Les distributions de vitesses des agrégats $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ ont été mesurées par la méthode *COINTOF-VMI* après collision à 8 keV avec un atome d'argon. Comme pour les expériences menées sur les agrégats d'eau purs et ceux dopés avec un ion pyridinium, la forme bimodale des distributions expérimentales a été observée. Telle qu'observée avec la pyridine,

la proportion d'événements non-ergodiques est plus faible que celle observée avec des agrégats d'eau purs.

Les calculs de *SMD* ont été réalisés sur les nanogouttes d'eau contenant une molécule de méthanol protonée, pour trois hypothèses d'excitation ; excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée, excitation localisée sur une des molécules d'eau neutres, et excitation répartie de façon uniforme sur tous les modes de vibration de la nanogoutte. Les événements non ergodiques, à plus haute vitesse, sont reproduits uniquement suite à l'excitation d'une molécule d'eau neutre. Considérant la partie basse vitesse des distributions calculées par *SMD*, l'excitation d'une molécule d'eau ou de l'ion $(CH_3OH)H^+$ ne donne pas les mêmes distributions de vitesses pour les petites tailles d'agrégats ($n = 1$ à 3). Lorsque l'énergie est déposée dans l'ion moléculaire, les distributions de vitesses obtenues sont moins larges et décalées vers de plus basses vitesses comparées à celles obtenues suite à l'excitation d'une molécule d'eau.

Ce comportement est différent de ce qui avait été observé pour les agrégats d'eau protonés. La partie basse vitesse des distributions calculées était identique pour les trois types d'excitation initiale, et ceci pour toutes les tailles de nanogouttes étudiées. Ainsi, dans le cas de l'eau pure, la partie basse vitesse de la distribution est associée à la redistribution complète de l'énergie déposée lors de la collision, dans l'ensemble de l'agrégat. Différemment, la partie basse vitesse des distributions calculées pour les agrégats de $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ présente le comportement observé avec le pyridinium, mais de façon moins prononcé. Pour ces nanogouttes mixtes, les deux distributions de vitesses obtenues par les calculs *SMD*, suivant le lieu de dépôt de l'énergie, ont permis de reproduire la partie basse vitesse des distributions expérimentales. L'ensemble de ces résultats montrent que pour les agrégats mixtes la partie basse vitesse correspond à l'évaporation avant redistribution complète de l'énergie déposée dans l'ensemble de l'agrégat. Il apparaît que l'énergie déposée dans les ions méthanol protonés et pyridinium n'est pas immédiatement redistribuée vers les molécules d'eau et n'est, par conséquent, pas tout de suite disponible pour l'évaporation de molécules d'eau.

Cette interprétation est étayée par le calcul de l'évolution temporelle de l'énergie interne des ions par *SMD*. Dans ce calcul, l'ion méthanol protoné apparaît dans une situation intermédiaire entre, d'une part, la décroissance très rapide de l'énergie interne de l'ion hydronium qui, étant complètement solvaté, a de nombreuses possibilités de transfert d'énergie vers les molécules d'eau et, d'autre part, la décroissance beaucoup plus lente de l'énergie interne de l'ion pyridinium qui, étant hydrophobe, est uniquement relié aux molécules d'eau par la présence du proton sur le site azoté.

La largeur et la partie basse vitesse des distributions ainsi que la valeur moyenne de l'énergie cinétique libérée lors de l'évaporation montrent que la présence d'une impureté conduit à moins d'énergie disponible pour l'évaporation d'une seule molécule d'eau. L'effet est beaucoup plus prononcé pour le pyridinium.

L'ensemble de ces résultats montre l'importance de la solvation de l'ion portant la charge, notamment lors de la formation de ces petits agrégats. La présence d'une impureté hydrophobe favorise les premières étapes de la croissance de ces petits agrégats. L'énergie transverse d'une molécule, venant coller sur l'ion moléculaire, n'est pas immédiatement disponible pour l'évaporation d'une autre molécule d'eau. Ceci favorise ainsi la possibilité du collage de plusieurs molécules, sans provoquer immédiatement l'évaporation d'une autre.

Un autre aspect des résultats expérimentaux obtenus pour les petits agrégats mixtes est analysé sous l'angle de l'étude de la mobilité du proton, dans la relaxation post collisionnelle. L'identification des canaux de dissociation observés lors de la relaxation des nanogouttes, permet de distinguer les dissociations pour lesquelles le proton est finalement attaché à l'impureté de celles où il est attaché à une ou plusieurs molécules d'eau. Les résultats obtenus avec les agrégats $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ sont comparés à ceux obtenus avec $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$.

Les calculs de *DFT* ont montré que, contrairement à la pyridine dont l'affinité protonique est nettement supérieure à celle de l'eau, l'affinité protonique du méthanol devient plus faible que celle de l'eau à partir de deux molécules d'eau. Bien que l'évaporation d'une molécule d'eau soit toujours plus favorable d'un point de vue énergétique, l'écart avec l'évaporation d'une molécule de méthanol se réduit à mesure que la taille de la nanogoutte augmente, jusqu'à quasiment disparaître avec cinq molécules d'eau. Dans le cas de la pyridine, ces écarts restent beaucoup plus marqués mais diminuent également.

La mesure des rapports de taux de production de fragments a permis de comparer quantitativement la production de l'ion hydronium H_3O^+ et des petits agrégats d'eau protonés ($H^+(H_2O)_i$ avec $i = 1, 2$ et 3), avec la production de l'impureté protonée ($(MeOH)H^+$ ou PyH^+). Après la relaxation post collisionnelle, lorsque le nombre de molécules d'eau augmente, la quantité de fragments associant le proton à l'eau augmente par rapport à celle l'associant à l'impureté. Avec le méthanol, la quantité d'ions hydronium et de petits agrégats croît très vite et devient largement prédominante pour cinq molécules d'eau.

Ainsi, pour les agrégats mixtes méthanol-eau, les résultats montrent que, dès la présence de trois molécules d'eau, le proton migre vers l'eau de manière importante lors de la relaxation post-collisionnelle. Ces résultats montrent l'importance de l'eau dans les mécanismes de

relaxation. La description statistique de ces situations réellement dynamiques reste à développer et présente un enjeu important pour la description quantitative des processus intervenant dans une atmosphère terrestre ou extra-terrestre sous irradiation.

Bibliographie

- [1] U. Buck et F. Huisken, «Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters,» *Chem. Rev.*, vol. 100, pp. 3863-3890, 2000.
- [2] A. Fujii et al., «Hydrogen bond network structures of protonated short-chain alcohol clusters,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 14971-14991, 2018.
- [3] H. C. Chang et al., «hydrogen-bond rearrangement and intermolecular Proton transfer in Protonated Methanol Clusters,» *Israel J. Chem.*, vol. 39, pp. 231-243, 1999.
- [4] S. Wei et al., «Metastable unimolecular and collision-induced dissociation of hydrogen-bonded clusters: evidence for intracluster molecular rearrangement and the structure of solvated protonated complexes,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, pp. 1960-1969, 1991.
- [5] T. Shimamori et al., «Stepwise internal energy change of protonated methanol clusters by using the inert gas tagging,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, pp. 9203-9208, 2016.
- [6] G. Guillon et al., «Reflète de la physique,» vol. 61, Mars 2019.
- [7] E. Uggerud, «Properties and reactions of protonated molecules in the gas phase. Experiment and theory,» *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 11, pp. 389-430, 1992.
- [8] M. Katada et al., «Temperature and Size Dependence of Characteristic Hydrogen-Bonded Network Structures with Ion Core Switching in Protonated (Methanol)₆₋₁₀-(Water)₁ Mixed Clusters: A Revisit,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, pp. 5399-5413, 2017.
- [9] O. Kostko et al., «Vacuum-Ultraviolet (VUV) Photoionization of Small Methanol and Methanol-Water Clusters,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 9555-9562, 2008.
- [10] U. Lohmann, «Possible Aerosol Effects on Ice Clouds via Contact Nucleation,» *J. Atmos. Sci.*, vol. 59, pp. 647-656, 2002.
- [11] D. Stolzenburg et al., «Rapid growth of organic aerosol nanoparticles over a wide tropospheric temperature range,» *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 115, pp. 9122-9127, 2018.
- [12] J. Almeida et al., «Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere,» *Nature*, vol. 502, pp. 359-363, 2013.
- [13] J. Fan et al., «Substantial convection and precipitation enhancements by ultrafine aerosol particles,» *Science*, vol. 359, pp. 411-418, 2018.
- [14] H. Gordon et al., «Reduced anthropogenic aerosol radiative forcing caused by biogenic new particle formation,» *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 113, pp. 12053-12058, 2016.
- [15] C. Frege et al., «Influence of temperature on the molecular composition of ions and charged clusters during pure biogenic nucleation,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 65-79, 2018.
- [16] Y. Sato et al., «Aerosol effects on cloud water amounts were successfully simulated by a global cloud-system resolving model,» *Nature Comm.*, vol. 9, p. 985, 2018.

- [17] M. Kulmala, «How particles nucleate and grow,» *Science*, vol. 302, pp. 1000-1001, 2003.
- [18] R. Zhang et al., «Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere,» *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 1957-2011, 2012.
- [19] A. Saxon et D. Diaz-Sanchez, «Air pollution and allergy: you are what you breathe,» *Nature Immunol.*, vol. 6, pp. 223-226, 2005.
- [20] M. Kulmala et al., «Direct observation of atmospheric aerosol nucleation,» *Science*, vol. 339, pp. 943-946, 2013.
- [21] J. Merikanto et al., «Impact of nucleation on global CCN,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 8601-8616, 2009.
- [22] S. H. Lee et al., «Particle Formation by Ion Nucleation in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere,» *Science*, vol. 301, pp. 1886-1889, 2003.
- [23] F. Yu et R. P. Turco, «Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation,» *Geophys. Res. Lett.*, vol. 27, pp. 883-886, 2000.
- [24] A. A. Lushnikov et M. Kulmala, «Flux-matching theory of particle charging,» *Phys. Rev. E*, vol. 70, pp. 0464131-0464139, 2004.
- [25] P. M. Winkler et al., «Heterogeneous Nucleation Experiments Bridging the Scale from Molecular Ion Clusters to Nanoparticles,» *Science*, vol. 319, pp. 1374-1377, 2008.
- [26] V. Vaida, «Perspective: Water cluster mediated atmospheric chemistry,» *J. Chem. Phys.*, vol. 135, pp. 0209011-0209018, 2011.
- [27] T. D. Märk et al., «New gas phase inorganic ion cluster species and their atmospheric implications,» *Nature*, vol. 285, pp. 392-393, 1980.
- [28] F. Berthias et al., «Proton Migration in Clusters Consisting of Protonated Pyridine Solvated by Water Molecules,» *Chem. Phys. Chem.*, vol. 16, pp. 3151-3155, 2015.
- [29] L. Feketeová et al., «Impact of a hydrophobic ion on the early stage of atmospheric aerosol formation,» *soumis pour publication*.
- [30] P. Bertier, *Study of solvated molecular ion stability in the gas-phase: cooling and irradiation*, Thèse de doctorat: Université Claude Bernard Lyon I, 2017.
- [31] I. Braud et al., «Attachment of Water and Alcohol Molecules onto Water and Alcohol Clusters,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, pp. 6017-6023, 2015.
- [32] J. Poštulka et al., «Proton transfer from pinene stabilizes water clusters,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 13925-13933, 2019.
- [33] C. Walsh et al., «First detection of gas-phase methanol in a protoplanetary disk,» *Astrophys. J. Lett.*, vol. 823, 2016.
- [34] G. A. Olah et al., «Chemical Aspects of Astrophysically Observed Extraterrestrial Methanol, Hydrocarbon Derivatives, and Ions,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, pp. 1717-1722, 2016.

- [35] M. Goulart et al., «Electron ionization of helium droplets containing C₆₀ and alcohol clusters,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 24197-24201, 2017.
- [36] R. Garrod et al., «Are gas-phase models of interstellar chemistry tenable? The case of methanol,» *Faraday Discuss.*, vol. 133, pp. 51-62, 2006.
- [37] S. B. Charnley et al., «Interstellar alcohols,» *Astrophys. J.*, vol. 448, pp. 232-239, 1995.
- [38] B. Farizon et al., «Multiple H₃⁺ fragment production in single collision of fast H_n⁺ clusters with He atoms,» *Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 33, pp. 53-57, 1995.
- [39] T. Oka, «Interstellar H₃⁺,» *Chem. Rev.*, vol. 113, pp. 8738-8761, 2013.
- [40] E. Herbst et W. Klemperer, «The Formation and Depletion of Molecules in Dense Interstellar Clouds,» *Astrophys. J.*, vol. 185, pp. 505-534, 1973.
- [41] T. Hama et N. Watanabe, «Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion,» *Chem. Rev.*, vol. 113, pp. 8783-8839, 2013.
- [42] U. Nagashima et al., «Ab initio and Monte Carlo study of the structure and stability of H₃⁺(H₂)_n (n = 3-16),» *J. Phys. Chem.*, vol. 96, 1992.
- [43] M. Farizon et al., «Structure and energetics of hydrogen clusters. Structures of H⁺₁₁ and H⁺₁₃. Vibrational frequencies and infrared intensities of the H⁺_{2n+1} clusters (n=2-6),» *J. Chem. Phys.*, vol. 96, 1992.
- [44] P. Kebarle, «Higher-Order Reactions—Ion Clusters and Ion Solvation,» *Ion-Molecule Reactions*, vol. 1, pp. 315-362, 1972.
- [45] K. Hiraoka et P. Kebarle, «Energetics, Stabilities, and Possible Structures of CH₅⁺(CH₄)_n Clusters from Gas Phase Study of Equilibria CH₅⁺(CH₄)_{n-1} + CH₄ = CH₅⁺(CH₄)_n for = 1-5,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, pp. 4179-4183, 1975.
- [46] Y. K. Lau et al., «Thermodynamics and kinetics of the gas-phase reactions H₃O⁺(H₂O)_{n-1} + water = H₃O⁺(H₂O)_n,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, pp. 1462-1469, 1982.
- [47] P. Kebarle et al., «Competitive solvation of the hydrogen ion by water and methanol molecules studied in the gas phase,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, pp. 5753-5757, 1967.
- [48] A. Witt et al., «Microsolvation of Protonated Methane: Structures and Energetics of CH₅⁺(H₂)_n,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 12510-12517, 2008.
- [49] N. Lee et al., «The properties of clusters in the gas phase. IV. Complexes of H₂O and HNO_x clustering on NO_x⁻,» *J. Chem. Phys.*, vol. 72, 1980.
- [50] M. Masamura, «Ab initio molecular orbital study on the structures and energetics of CH₃OH(H₂O)_n and CH₃SH(H₂O)_n in the gas phase,» *J. Comput. Chem.*, vol. 22, pp. 125-131, 2001.
- [51] Y. Tamenori et al., «Hydrogen bonding in methanol clusters probed by inner-shell photoabsorption spectroscopy in the carbon and oxygen K-edge regions,» *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 124321, 2008.

- [52] G. Bruny et al., «A new experimental setup designed for the investigation of irradiation of nanosystems in the gas phase: A high intensity mass-and-energy selected cluster beam,» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, pp. 0133051-0133057, 2012.
- [53] G. Bruny, *Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès du dispositif DIAM*, Thèse de doctorat: Université Claude Bernard Lyon I, 2010.
- [54] C. Teyssier 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, pp. 0151181-0151187, 2014.
- [55] 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 I, 2012.
- [56] F. Berthias et al., «Measurement of the velocity of neutral fragments by the "correlated ion and neutral time of flight" method combined with "velocity-map imaging",» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 88, pp. 0831011-08310112, 2017.
- [57] F. Berthias et al., «Correlated ion and neutral time of flight technique combined with velocity map imaging: Quantitative measurements for dissociation processes in excited molecular nano-systems,» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 89, pp. 0131071-0131079, 2018.
- [58] F. Berthias, *Thermalisation dans une nanogoutte d'eau*, Thèse de doctorat: Université Claude Bernard Lyon I, 2016.
- [59] J. C. Jiang et al., «Infrared spectra of $H^+(H_2O)_{5-8}$ clusters: Evidence for symmetric proton hydration,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 1398-1410, 2000.
- [60] RoentDek, «MCP Delay Line Detector Manual version 11.0.1607.2,» [En ligne]. Available: <http://www.roentdek.com/manuals/MCP%20Delay%20Line%20manual.pdf>.
- [61] G. D'Agostini, «A multidimensional unfolding method based on Bayes theorem,» *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, vol. 362, pp. 487-498, 1995.
- [62] G. D'Agostini, «Improved iterative Bayesian unfolding,» ArXiv10100632 Phys., 2010.
- [63] G. D'Agostini, *Bayesian reasoning in data analysis: a critical introduction*, River Edge, NJ: World Scientific, 2003.
- [64] F. Berthias et al., «Sequential evaporation of water molecules from protonated water clusters: measurements of the velocity distributions of the evaporated molecules and statistical analysis,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 18066-18073, 2018.
- [65] B. L. Peko et T. M. Stephen, «Absolute detection efficiencies of low energy H , H^- , H^+ , H_2^+ and H_3^+ incident on a multichannel plate detector,» *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, vol. 171, pp. 597-604, 2000.
- [66] Y. Zhao et al., «The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function,» *Theor. Chem. Account*, vol. 120, pp. 215-241, 2008.

- [67] M. J. Frisch et al., «Gaussian 09 (Revision D.01),» *Gaussian Inc. Wallingford CT*, p. 2013.
- [68] J. P. Merrick et al., «An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, pp. 11683-11700, 2007.
- [69] Y. Zhao et D. G. Truhlar, «Density functionals with broad applicability in chemistry,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 157-167, 2008.
- [70] F. Calvo et al., «Collision-induced evaporation of water clusters and contribution of momentum transfer,» *Eur. Phys. J. D*, vol. 71, pp. 3-7, 2017.
- [71] M. Marciante et F. Calvo, «Modelling infrared action spectra of protonated water clusters,» *Mol. Simul.*, vol. 40, pp. 176-184, 2014.
- [72] H. Abdoul-Carime et al., «Velocity of a Molecule Evaporated from a Water Nanodroplet: Maxwell-Boltzmann Statistic versus Non-Ergodic Events,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, pp. 14685-14689, 2015.
- [73] S. Hwang et D. S. Chung, «Calculation of the Solvation Free Energy of the Proton in Methanol,» *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 26, pp. 589-593, 2005.
- [74] J. L. Kuo et al., «Theoretical Analyses of the Morphological Development of the Hydrogen Bond Network in Protonated Methanol Clusters,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, pp. 9438-9445, 2007.
- [75] J. J. Fifen et al., «Structures of protonated methanol clusters and temperature effects,» *J. Chem. Phys.*, vol. 138, pp. 1843011-1843012, 2013.
- [76] Y. C. Li et al., «Hydrogen-bonded ring closing and opening of protonated methanol clusters $H^+(CH_3OH)_n$ ($n = 4-8$) with the inert gas tagging,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 22042-22053, 2015.
- [77] F. Remacle et R. D. Levine, «An electronic time scale in chemistry,» *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 103, pp. 6793-6798, 2006.
- [78] «PICNIC Network,» [En ligne]. Available: <http://www1.chem.leeds.ac.uk/PICNIC/home.htm>.
- [79] V. Wysocki et al., «Internal energy-distributions of isolated ions after activation by various methods,» *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process.*, vol. 75, pp. 181-208, 1987.
- [80] E. P. Grimsrud et P. Kebarle, «Gas Phase Ion Equilibria Studies of the Solvation of the Hydrogen Ion by Methanol, Dimethyl Ether, and Water. Effect of Hydrogen Bonding,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, pp. 7939-7943, 1973.
- [81] M. S. El-Shall et al., «Reactions and Thermochemistry of Protonated Methanol Clusters Produced by Electron Impact Ionization,» *J. Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 2045-2051, 1992.
- [82] L. M. Bass et al., «Ion-Molecule Association Reactions: Reaction Sequences Initiated by $CH_3OH_2^+$ in CH_3OH ; Experiment and Theory,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, pp. 7024-7033, 1983.
- [83] E. Bruzzie et al., «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. M. Spectrom.*, vol. 345, pp. 160-166, 2013.
- [84] M. Iraqi et C. Lifshitz, «Studies of ion clusters of atmospheric importance by tandem mass spectrometry. Neat and mixed clusters involving methanol and water,» *Int. J. M. Spectrom. Ion. Process.*, vol. 88, pp. 45-57, 1989.
- [85] F. Berthias et al., «Maxwell-Boltzmann versus non-ergodic events in the velocity distribution of water molecules evaporated from protonated water nanodroplets,» *J. Chem. Phys.*, vol. 149, pp. 1-8, 2018.
- [86] I. Antcheva et al., «ROOT - AC++ framework for petabyte data storage, statistical analysis and visualization,» *Computer Phys. Com.*, vol. 180, pp. 2499-2512, 2009.
- [87] S. Morgan et al., «Reactions of Methanol Clusters following Multiphoton Ionization,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, pp. 3841-3845, 1989.
- [88] S. T. Graul et R. R. Squires, «A flowing afterglow-triple quadrupole study of the mechanisms and intermediates in the gas-phase reactions of $CH_3OH_2^+$ with CH_3OH^* ,» *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc.*, vol. 81, pp. 183-202, 1987.
- [89] G. Bouchoux et N. Choret, «Methanol in the Gas-phase: an Ab Initio Molecular Orbital Study,» *Rapid Comm. Mass. Spectrom.*, vol. 11, pp. 1799-1807, 1997.
- [90] C. Hillebrand et al., «Theoretical Model Calculations of the Proton Affinities of Aminoalkanes, Aniline, and Pyridine,» *J. Phy. Chem.*, vol. 100, pp. 9698-9702, 1996.
- [91] K. Ruusuvoori et al., «Proton affinities of candidates for positively charged ambient ions in boreal forests,» *Atomos. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 10397-10404, 2013.
- [92] E. P. L. Hunter et S. L. Lias, «Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update,» *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 27, p. 413-656, 1998.

Table des Figures

Figure 1.1 : Schéma du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (DIAM) de l'Institut de Physique des 2 Infinis de Lyon (IP2I).	22
Figure 1.2 : Spectre de masse des ions moléculaires formés dans la source du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires avec une pression constante de gaz porteur et des pressions partielles de méthanol et d'eau constantes. En insert, la courbe de calibration de l'électro-aimant.	24
Figure 1.3 : Vue schématique de la technique de détection COINTOF-VMI.....	26
Figure 1.4 : Spectres de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation des agrégats $H^+(CH_3OH)_6$, d'énergie incidente 8 keV, induite par collision avec un atome d'argon : histogrammes des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection d'un seul fragment neutre (courbe noire). Courbe verte pointillée : différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et le premier fragment neutre lors de la détection de deux fragments neutres. Courbe marron pointillée : différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et le deuxième fragment neutre lors de la détection de deux fragments neutres.	28
Figure 1.5 : Somme S_x (respectivement S_y) des temps de propagation, vers les extrémités de la ligne à retard x (respectivement y), du signal issu de l'impact d'un fragment. a) Vue schématique de la détection des signaux (MCP et DLA) pour deux fragments détectés. b) Spectre de masses COINTOF de la dissociation de l'agrégat $(CH_3OH)H^+(H_2O)$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. c) Spectre de corrélation entre les signaux S_x et S_y associés à la détection d'une molécule d'eau évaporée. d) Spectre de corrélation entre les signaux S_x et S_y associés à la détection d'une molécule de méthanol évaporée.	30
Figure 1.6 : Distributions d'impacts R d'une molécule de méthanol évaporée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_6$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon, suivant la zone du détecteur sélectionnée.....	33
Figure 1.7 : Vue schématique du mécanisme de reconstruction des distributions de vitesses à partir des distributions d'impacts des molécules neutres détectées : $f(R)$ correspond à la distribution d'impacts mesurée, $f(R_{sim, i})$ correspond à la distribution d'impacts simulée à	

partir de la distribution de vitesses de l'itération n° i, $f(V_i)$ correspond à la distribution de vitesses de l'itération n° i, M_i correspond à la matrice obtenue à l'itération n° i. 35

Figure 1.8 : Distribution de vitesses $f(V)$ obtenue par la méthode unfolding b), à partir de la distribution d'impacts expérimentale $f(R)$ a), mesurée pour l'évaporation d'une molécule de méthanol CH_3OH depuis l'agrégat $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_6$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. c) : Comparaison de la distribution d'impacts simulée à partir de la distribution de vitesses, avec la distribution d'impacts expérimentale. 36

Figure 1.9 : a) Distribution d'impact du premier fragment détecté : projection sur l'axe vertical, y , des événements de multiplicité détectée supérieure ou égale à un (courbe noire continue) et pour les événements de multiplicité détectée égale à deux, associés à l'évaporation d'une molécule de méthanol (courbe rouge continue) par l'agrégat $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_6$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Reproduction de ces distributions d'impacts par une (courbe rouge pointillée) et une somme (courbe noire pointillée) de fonctions gaussiennes. b) Efficacités de détection d'une molécule de méthanol (courbe rouge) et d'une molécule d'eau (courbe bleue), en fonction de sa vitesse, mesurées pour un même jeu de galettes à micro-canaux, utilisées dans le détecteur COINTOF-VMI du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats Moléculaires (DIAM) de l'Institut de Physique des 2 Infinis (IP2I). 40

Figure 2.1 : Structures des nanogouttes de méthanol protonées $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=2-8}$, calculées pour l'état fondamental, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)). 48

Figure 2.2 : Spectres de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation des agrégats $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (figure de gauche) et $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$ (figure de droite) d'énergie incidente 8 keV induite par collision avec un atome d'argon : histogramme des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection d'un seul fragment neutre (courbe noire) et de deux fragments neutres (courbe rouge pointillée). En insert, la distribution d'impacts des fragments neutres associée à la détection de l'ion $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}$: détection d'un seul fragment neutre (courbe noire) et détection de deux fragments neutres (courbe rouge pointillée). Le nombre d'événements dans la courbe rouge pointillée tient compte de l'efficacité de détection des fragments neutres. La courbe rouge qui résulte de la soustraction des deux courbes précédentes correspond à la détection des molécules de méthanol non dissociées. 51

- Figure 2.3 : Distribution de vitesses expérimentale d'une molécule de méthanol évaporée par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. 53
- Figure 2.4 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ avec différentes hypothèses : une excitation uniforme sur tous les modes de vibration (courbes noires), une excitation localisée sur une des molécules de méthanol neutre (courbes bleues) et une excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée (courbes vertes). Les courbes sont normalisées à leur maximum respectif. 55
- Figure 2.5 : Évaporation d'une molécule de méthanol pour les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=5-8}$: distributions de vitesses mesurées expérimentalement (courbe rouge), distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule de méthanol avec excitation localisée sur une des molécules de méthanol neutre (courbe bleue pointillée) et avec excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée (courbe verte pointillée), somme des distributions de vitesses obtenues avec les deux excitations (courbes noire pointillée). Distributions de vitesses calculées par SMD suite à une excitation uniforme sur tous les modes de vibration (courbe noire). 57
- Figure 2.6 : Valeurs moyennes et largeurs à mi-hauteur de la partie basse vitesse des distributions de vitesses lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ (symboles rouges pleins) et lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par l'agrégat $H^+(H_2O)_{n=2-8}$ (symboles noirs pleins) [58]. Les symboles en losanges creux correspondent aux largeurs à mi-hauteur pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-4}$ suite à une excitation localisée soit sur une des molécules de méthanol neutres (en bleu) soit sur la molécule de méthanol protonée (en vert). 59
- Figure 2.7 : Valeurs moyennes des énergies cinétiques totales libérées ($\langle KER \rangle$) lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ (symboles ronds rouges pleins et ligne continue) et lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $H^+(H_2O)_{n=2-8}$ (symboles ronds noirs pleins et ligne continue). Les symboles en losanges creux correspondent aux $\langle KER \rangle$ pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-4}$ à la suite d'une excitation sur une des molécules de méthanol neutre (en bleu) et sur la molécule de méthanol protonée (en vert). En insert, un zoom sur les agrégats contenant de 5 à 8 molécules. 61

Figure 2.8 : Valeurs moyennes des énergies cinétiques totales libérées ($\langle \text{KER} \rangle$), représentées en échelle logarithmique, lors de l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=2-8}$ (symboles ronds rouges pleins et ligne continue) et lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=2-8}$ (symboles ronds noirs pleins et ligne continue), comparées aux $\langle \text{KER} \rangle$ mesurés expérimentalement par E. Bruzzie et al. [83] pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=3-8}$ (symboles carrés rouges pleins et ligne pointillée) et lors de l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=3-8}$ (symboles carrés noirs pleins et ligne pointillée)..... 63

Figure 2.9 : Exemple de l'ajustement de la distribution de vitesses mesurée (figure de gauche, courbe rouge continue) et de la distribution calculée (figure de droite, courbe bleue continue) par une distribution de Maxwell-Boltzmann pour la partie basse vitesse et une distribution gaussienne pour la partie haute vitesse, dans le cas de l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_6$. Courbe rouge pointillée : distribution de Maxwell-Boltzmann. Courbe bleue pointillée : distribution gaussienne. Courbe noire pointillée : somme des deux distributions..... 64

Figure 2.10 : Proportions d'événements de type Maxwell-Boltzmann (MB) (rouge) et d'événements non ergodiques (NE) (bleu) pour les agrégats protonés de méthanol $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=2-8}$ (symboles pleins et ligne continue) et d'eau $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=2-8}$ (symboles creux et ligne pointillée) [58] [85]..... 65

Figure 2.11 : Corrélation entre la distribution d'impacts, selon l'axe y, du premier fragment et du deuxième fragment, avant (à gauche) et après (à droite) soustraction des événements associés à l'évaporation d'une molécule de méthanol dans la fenêtre d'observation (dans le cadre rouge), suite à une collision entre l'agrégat $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon. 67

Figure 2.12 : Proportions expérimentales d'évaporation d'une molécule de méthanol, à la suite d'une collision entre l'agrégat $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=2-8}$, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon, se passant dans la fenêtre d'observation (en vert) et dans la zone d'accélération (en bleu) : a) en fonction du nombre de molécules dans la nanogoutte, b) en fonction de la durée de la fenêtre d'observation. c) Temps caractéristiques pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par les agrégats $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n=2-8}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. 68

Figure 2.13 : Distributions de vitesses expérimentales (courbes bleues) des molécules de méthanol suite à l'évaporation de deux molécules par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=3-8}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Résultats de la simulation Monte Carlo (courbes noires pointillées) de l'évaporation séquentielle de deux molécules de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=3-8}$, d'énergie 8 keV. Les courbes rouges et vertes en pointillé correspondent respectivement aux résultats de simulation suite à l'excitation d'une molécule neutre et de la molécule protonée (voir texte). 70

Figure 2.14 : Distributions de vitesses expérimentales (courbes marrons) des molécules de méthanol suite à l'évaporation de trois molécules par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=4-8}$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Résultats de la simulation Monte Carlo (courbes noires pointillées) de l'évaporation séquentielle de trois molécules de méthanol par les agrégats $H^+(CH_3OH)_{n=4-8}$, d'énergie 8 keV. Les courbes rouges et vertes en pointillé correspondent respectivement aux résultats de simulation suite à l'excitation d'une molécule neutre et de la molécule protonée (voir texte). 73

Figure 3.1 : Spectres de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation des agrégats $H^+(CH_3OH)_2$ (figure de gauche) et $H^+(CH_3OH)_3$ (figure de droite) d'énergie incidente 8keV induite par collision avec un atome d'argon : histogramme des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection d'un seul fragment neutre (courbe noire) et histogrammes des différences de temps d'arrivée entre le premier (courbe orange) ou le deuxième (courbe verte) fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection de deux fragments neutres. En insert, zoom sur les événements à faibles valeurs de différences de temps d'arrivée. 78

Figure 3.2 : Hypothèses pour la reconstruction des distributions de vitesses lors de la dissociation d'une molécule de l'agrégat : avec conservation de la quantité de mouvement entre les deux fragments de la molécule de méthanol (hypothèse A : en haut) et sans conservation (hypothèse B : en bas). 81

Figure 3.3 : Résultats des calculs théoriques des énergies de liaison des fragments H, CH₃ et OH dans les agrégats $H^+(CH_3OH)_2$ (à gauche) et $H^+(CH_3OH)_3$ (à droite), à l'état fondamental, basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)). 82

Figure 3.4 : Exemple de la distribution d'impacts, suivant les axes x et y, des fragments d'une molécule de méthanol ((a) : $m_A=1$ u.m.a. et (b) : $m_B=31$ u.m.a.) obtenue par la simulation

Monte Carlo de la dissociation d'une molécule du dimère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV. La figure (c) représente les grandeurs caractéristiques « d » et « D » de la dissociation d'une molécule de l'agrégat : D, la distance entre les impacts des deux fragments et d, la plus courte distance entre la droite (A, B) au centre du faisceau. D et d sont calculées à partir des coordonnées x et y des fragments A et B issus d'un même événement. 84

Figure 3.5 : Distributions de « d » (à gauche) et « D » (à droite) obtenues par simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule de méthanol CH₃OH du dimère de méthanol protoné H⁺(CH₃OH)₂, d'énergie 8 keV, en deux fragments neutres CH₃ et OH. Simulations faites pour quatre vitesses du centre de masse de la molécule dissociée et une même distribution de KER (constante en énergie kT de 500 meV). 85

Figure 3.6 : Distributions de « d » (à gauche) et « D » (à droite) obtenues par simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule de méthanol CH₃OH, pour un dimère de méthanol protoné H⁺(CH₃OH)₂ d'énergie 8 keV, en deux fragments neutres CH₃ et OH. Simulations faites pour quatre valeurs de KER différentes et une même distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée. 86

Figure 3.7 : Distributions de « d » (à gauche) et « D » (à droite) obtenues par simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule de méthanol CH₃OH, pour un dimère de méthanol protoné H⁺(CH₃OH)₂ d'énergie 8 keV. Simulations faites avec une même distribution de KER (constante en énergie kT de 500 meV) et une même distribution de vitesses du centre de masse de la molécule dissociée, pour deux voies de dissociation entraînant la détection des fragments de masses 15 et 17 unités de masse atomique (dissociation 15 / 17 : courbes bleues) et des fragments de masses 31 et 1 unités de masse atomique (dissociation 31 / 1 : courbes vertes). 87

Figure 3.8 : Distributions de vitesses (à gauche) du centre de masse de la molécule dissociée : obtenue par la méthode unfolding (courbe rouge pointillée) après apprentissage avec la simulation Monte Carlo, comparée à celle utilisée comme donnée d'entrée pour produire le jeu de données simulé (courbe noire continue) de la dissociation d'une molécule de méthanol CH₃OH d'un trimère de méthanol protoné, d'énergie 8 keV. Reproduction de la distribution de « d » (à droite) par la simulation Monte Carlo en utilisant la distribution de vitesses obtenue par la méthode « unfolding » (courbe rouge pointillée) comparée à celle extraite du jeu de données simulé (courbe noire). 89

- Figure 3.9 : Distributions de vitesses expérimentales d'une molécule de méthanol évaporée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$ (à gauche) et l'agrégat $H^+(CH_3OH)_3$ (à droite), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon : des molécules non dissociées (courbe noire) obtenues après soustraction des fragments dans les distributions d'impacts, et du centre de masse des molécules dissociées (courbe rouge). 90
- Figure 3.10 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ à la suite d'une excitation localisée sur une des molécules de méthanol neutre. Les molécules évaporées sont triées en fonction de leurs énergies internes à la fin de leur parcours : 0,2 eV (courbe noire), 0,6 eV (courbe verte), 1,0 eV (courbe bleue), 1,4 eV (courbe marron), 1,8 eV (courbe rouge). Les courbes sont normalisées au nombre total de nanogouttes calculées lors de la simulation. 92
- Figure 3.11 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule de méthanol par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_{n=2-8}$ à la suite d'une excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée. Les molécules évaporées sont triées en fonction de leurs énergies internes à la fin de leur parcours : 0,2 eV (courbe noire), 0,6 eV (courbe verte), 1,0 eV (courbe bleue), 1,4 eV (courbe marron), 1,8 eV (courbe rouge). Les courbes sont normalisées au nombre total de nanogouttes calculées lors de la simulation. 93
- Figure 3.12 : Distributions d'impacts des fragments de masse 1 u.m.a. (courbe verte continue), 31 u.m.a. (courbe marron continue), 15 u.m.a. (courbe verte pointillée) et 17 u.m.a. (courbe marron pointillée), obtenues par la simulation Monte Carlo de la dissociation d'une molécule de méthanol de l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, pour une constante en énergie de la distribution de KER : $k_B T = 500$ meV 95
- Figure 3.13 : Évolution des courbes de χ^2 , pour cinq distributions de KER (la constante en énergie $k_B T$ varie de 250 meV à 1000 meV), en fonction de l'efficacité de détection du fragment H (entre 4 et 12 %) et de la proportion α de dissociation suivant le canal 1/31, pour une multiplicité détectée de deux (courbes pleines) et une multiplicité détectée de trois (courbes pointillées), pour l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV. 97
- Figure 3.14 : Reconstruction de la distribution d'impacts R des fragments d'une molécule de méthanol de l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$ (en haut) et de l'agrégat $H^+(CH_3OH)_3$ (en bas), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Comparaison avec la distribution de vitesses mesurée expérimentalement (courbes noires) : pour une

multiplicité de détection de deux (à gauche) et pour une multiplicité de détection de trois (à droite)..... 99

Figure 4.1 : Spectre de masse des agrégats moléculaires formés dans la source du dispositif d'irradiation d'agrégat moléculaire, accélérés à 8 keV, mesuré sur les galettes à micro-canaux, dans la chambre de collision, sans gaz cible. La pression de gaz porteur dans la source (He) et l'intensité du courant appliqué aux filaments sont maintenues constantes dans les zones de masses délimitées par les lignes pointillées verticales. En rouge : agrégats de méthanol purs protonés $H^+(CH_3OH)_{n=2-9}$. En bleu : agrégats mixtes méthanol-eau protonés $[H^+(CH_3OH)_{n=1-8}(H_2O)]$. En vert : agrégats de méthanol purs protonés moins une molécule d'eau $[H^+(CH_3OH)-H_2O]$ 105

Figure 4.2 : Spectres de masse COINTOF des fragments chargés issus de la dissociation des agrégats $H^+(CH_3OH)_2$ (figures de gauche) et $H^+(CH_3OH)_3$ (figures de droite), d'énergie incidente 8keV à la suite d'une collision avec un atome d'argon (en noir) et sans cible d'argon (en rouge) : histogrammes des différences de temps d'arrivée entre un fragment neutre et le fragment chargé lors de la détection d'un seul fragment neutre. Les agrégats sont formés avec une pression constante de gaz porteur : hélium (figures du haut) ou argon (figures du bas). 108

Figure 4.3 : Distribution de vitesses expérimentale (courbe rouge continue) de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Reproduction de la distribution expérimentale par la somme (courbe rouge pointillée) de deux distributions de Maxwell-Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées). 112

Figure 4.4 : Distributions de vitesses expérimentales de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon (courbe noire continue) et sans cible d'argon (courbe rouge continue). Reproduction de la distribution de vitesse expérimentale sans cible d'argon par la somme (courbe rouge pointillée) de deux distributions de Maxwell-Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées). 113

Figure 4.5 : Distributions de vitesses expérimentales de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Les agrégats sont formés avec un gaz porteur d'hélium (courbe noire continue) ou d'argon (courbe rouge continue). Reproduction de la distribution de vitesses obtenue avec un gaz

- porteur d'argon par la somme (courbe rouge pointillée) de deux distributions de Maxwell-Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées)..... 114
- Figure 4.6 : Distributions de vitesses expérimentales de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, sans cible d'argon. Les agrégats sont formés avec un gaz porteur d'hélium (courbe noire) ou d'argon (courbe rouge)..... 115
- Figure 4.7 : Distribution d'énergie cinétique totale libérée (KER) lors de la réaction d'élimination d'une molécule d'eau par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$ mesurée par M.T. Bowers et ses collaborateurs (courbe noire continue), à partir de la mesure de la distribution d'énergie cinétique de l'ion $(CH_3)_2OH^+$ [82]. Reproduction de la distribution expérimentale (courbe noire pointillée) par la somme de deux distributions de Boltzmann (courbes bleue et verte pointillées). 117
- Figure 4.8 : Distribution de vitesses expérimentale de la molécule d'eau éliminée par l'agrégat $H^+(CH_3OH)_2$, d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon (courbe rouge), comparée à la distribution expérimentale obtenue par M.T. Bowers et al. (courbe noire) à partir de la mesure de la distribution d'énergie cinétique de l'ion $(CH_3)_2OH^+$ [82]. 118
- Figure 4.9 : Diagramme énergétique conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau depuis le dimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_2$. Calculs de DFT (M062x/6-311++G(2df,p)). 120
- Figure 4.10 : Diagramme énergétique conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau depuis le trimère de méthanol protoné $H^+(CH_3OH)_3$. Calculs de DFT (M062x/6-311++G(2df,p)). 121
- Figure 5.1 : Structures, à l'état fondamental, des nanogouttes d'eau pures $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ et avec impureté $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ et $PyH^+(H_2O)_{n=1-5}$, calculées en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p))..... 126
- Figure 5.2 : Distributions de vitesses expérimentales d'une molécule d'eau évaporée par les agrégats $H_3O^+(H_2O)_{n=1-5}$ (courbes bleues continues), $(CH_3OH)H^+(H_2O)_{n=1-5}$ (courbes rouges continues) et $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$ (courbes vertes continues), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. Ajustement des distributions expérimentales à partir de la partie basse vitesse des distributions calculées par SMD suite à l'excitation localisée d'une des molécules d'eau neutres (courbes bleues pointillées), et suite à

l'excitation localisée de l'ion moléculaire : $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (courbes rouges pointillées) et $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ (courbes vertes pointillées) (voir paragraphe 2.4)..... 128

Figure 5.3 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ avec différentes hypothèses : une excitation localisée sur la molécule de méthanol protonée (courbes vertes), une excitation localisée sur une des molécules d'eau neutres (courbes bleues), et une excitation uniforme sur tous les modes de vibration de la nanogoutte (courbes noires). 130

Figure 5.4 : Distributions de vitesses calculées par SMD pour l'évaporation d'une molécule d'eau par les agrégats $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ (à gauche) et $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ (à droite), avec différentes hypothèses : une excitation localisée sur la molécule protonée (courbes vertes), une excitation localisée sur une des molécules d'eau neutres (courbes bleues), et une excitation uniforme sur tous les modes de vibration de la nanogoutte (courbes noires). 131

Figure 5.5 : Temps de relaxation de l'énergie déposée dans l'ion moléculaire pour les agrégats $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (en bleu), $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (en rouge) et $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (en vert). 134

Figure 5.6 : Valeurs moyennes et largeurs à mi-hauteur de la partie basse vitesse des distributions de vitesses expérimentales, lors de l'évaporation d'une seule molécule d'eau par les agrégats $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (symboles triangles bleus), $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (symboles carrés rouges), $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ (symboles ronds verts), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon..... 135

Figure 5.7 : Valeurs moyennes des énergies cinétiques totales libérées ($\langle \text{KER} \rangle$) lors de l'évaporation d'une seule molécule d'eau par les agrégats $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (symboles triangles bleus) $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ (symboles carrés rouges), $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ (symboles ronds verts), d'énergie 8 keV, à la suite d'une collision avec un atome d'argon. 137

Figure 5.8 : Spectres de masse COINTOF (courbes noires) des fragments chargés à la suite d'une collision entre l'agrégat $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$, d'énergie 8 keV, et un atome d'argon. Les lignes verticales correspondent aux différences de temps d'arrivée calculées par la simulation Monte Carlo. Les différentes couleurs correspondent aux différents ions observés. À gauche sont indiqués les ions H_3O^+ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ et dans la colonne de droite sont indiqués les ions $(\text{MeOH})\text{H}^+$ et $(\text{MeOH})\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$. Les courbes colorées représentent les distributions de différences de temps calculées par la simulation lors de

- la prise en compte des distributions de vitesses des fragments neutres. Lignes continues : le fragment neutre détecté est H₂O. Lignes pointillées : le fragment neutre détecté est MeOH. 140
- Figure 5.9 : Spectres de masse des fragments chargés à la suite d'une collision entre un atome d'argon et un ion moléculaire : PyH⁺(H₂O)_{n=1-5} (en vert), (MeOH)H⁺(H₂O)_{n=1-5} (en rouge), PyH⁺ (à gauche, en noir), H⁺MeOH (à droite, en noir). Les spectres de gauche (Py) sont faits à vitesses constantes (95.10³ m.s⁻¹) et les spectres de droite (MeOH) sont faits à énergie constante (8 keV)..... 142
- Figure 5.10 : Diagramme énergétique pour la dissociation des agrégats H₃O⁺(H₂O)₃ (en bleu), (CH₃OH)H⁺(H₂O)₃ (en rouge) et PyH⁺(H₂O)₃ (en vert), calculé pour l'état fondamental, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)). Les variations d'enthalpies libres (ΔG) sont calculées à 100 K et indiquées entre parenthèses..... 145
- Figure 5.11 : Énergies nécessaires pour évaporer, à 0 K, une molécule d'eau (en bleu) ou l'impureté (Pyridine en vert, méthanol en rouge) par les agrégats PyH⁺(H₂O)_{n=1-5} (symboles carrés) et (CH₃OH)H⁺(H₂O)_{n=1-5} (symboles ronds), calculés en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)). Les symboles ronds creux sont issus des isomères..... 146
- Figure 5.12 : Énergies des états fondamentaux des agrégats (CH₃OH)H⁺(H₂O)_{n=1-5} (à gauche) et PyH⁺(H₂O)_{n=1-5} (à droite), et pour deux canaux de dissociation, calculés à partir de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (M062x/6-311++G(2df,p)). 148
- Figure 5.13 : Reproduction par la somme (courbes rouges pointillées) de fonctions de Lorentz (courbes rouges et bleues continues) des pics observés dans les spectres de masse mesurés (courbes noires) à la suite d'une collision entre un atome d'argon et l'agrégat (MeOH)H⁺(H₂O)_{n=1-5}, d'énergie 8 keV. 150
- Figure 5.14 : Rapports des taux de production de fragments à la suite d'une collision entre un atome d'argon et un agrégat mixte protoné : PyH⁺(H₂O)_{n=1-5} (symboles ronds) et (MeOH)H⁺(H₂O)_{n=1-5} (symboles carrés). Les taux de production sont corrigés des probabilités de détection. 152

