



Étude expérimentale de la fragmentation d'agrégats d'eau induite par impact d'ions multichargés

Rémi Maisonne

► To cite this version:

Rémi Maisonne. Étude expérimentale de la fragmentation d'agrégats d'eau induite par impact d'ions multichargés. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2011. Français. NNT : . tel-00651459

HAL Id: tel-00651459

<https://theses.hal.science/tel-00651459>

Submitted on 13 Dec 2011

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.



T H E S E

présentée par

Rémi Maisonnny

et soutenue

le 21 octobre 2011

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Milieux dilués et optique fondamentale

(Arrêté du 07 août 2006)

Étude expérimentale de la fragmentation d'agrégats d'eau induite par impact d'ions multichargés



MEMBRES du JURY

Mme Bernadette FARIZON, Directrice de Recherche CNRS, Lyon
M. Paul-Antoine HERVIEUX, Professeur des universités, Strasbourg
Mme Emily LAMOUR, Maître de conférences, Paris
M. Fernando MARTÍN, Professeur, Universidad Autónoma de Madrid
M. Patrick ROUSSEAU, Maître de conférences, Caen
M. Lamri ADOUI, Professeur des universités, Caen

(Rapporteur)
(Rapporteur)

(Président du jury)

(Directeur de thèse)

À Claire et Romane.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP) dans le groupe Atomes, Molécules et Agrégats. Je remercie Serge Bouffard, directeur du laboratoire, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je souhaite remercier le Commissariat à l'Énergie Atomique ainsi que le Conseil Régional de Basse-Normandie pour leur soutien financier durant cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mme Bernadette Farizon, Mme Émily Lamour, M. Paul-Antoine Hervieux ainsi que M. Fernando Martín de m'avoir fait l'honneur d'expertiser mon travail de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Lamri Adoui qui a été mon directeur de thèse durant ces trois années. J'ai beaucoup apprécié la confiance qu'il m'a accordé durant ce travail de recherche. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec une personne aussi agréable et dynamique. Ses qualités scientifiques et humaines resteront pour un moi un modèle. D'un point de vue plus personnel, je le remercie de m'avoir transmis quelques-unes de ses meilleures théories et expressions notamment la théorie de la cravate et le, à présent légendaire, « tu en as trop dis ou pas assez ».

Je souhaite remercier très chaleureusement Patrick Rousseau, mon encadrant de thèse, pour toute l'aide et le soutien qu'il m'a apporté durant ce travail. Je dois reconnaître que son implication a permis d'obtenir de nombreux résultats scientifiques. J'ai énormément apprécié ces trois années passées dans le même bureau avec notre compagnon de toujours : le Yucca. Merci Patrick pour m'avoir distillé au jour le jour (et souvent la nuit) un peu de ton savoir dans la bonne humeur. En résumé, un grand merci pour tous ces bons moments de travail mais aussi de détente que nous avons partagé durant ces années !

Je suis particulièrement reconnaissant à Bernd Huber, le grand chef, pour m'avoir fait bénéficier de ses nombreuses connaissances. J'ai apprécié d'avoir travaillé au coté d'un érudit d'une aussi grande valeur. J'en profite pour remercier le réseau ITS-LEIF qu'il a coordonné pour m'avoir offert la possibilité de voyager et de découvrir d'autres grandes installations européennes.

Je voudrais aussi remercier tous les autres membres du laboratoire sans qui cette thèse n'aurait pas été possible (dans le désordre) :

- Michael Capron qui a su écouter mes meilleures histoires de trop nombreuses fois avec (presque) toujours le même enthousiasme ;
- Virgile Bernigaud qui m'a enseigné à appliquer la philosophie du « top du top » au quotidien ;
- Sylvain Maclot qu'il m'excuse de l'avoir mis sous cellophane alors qu'il avait le bras dans le plâtre ;
- Elie Lattouf avec qui ce fût un plaisir de discuter de physique et autre ;
- Alicja Domaracka pour l'avoir ruinée à la machine à café chaque matin ;
- Arkadiusz Lawicki avec qui j'ai apprécié parler autour d'un café ;
- Jimmy Rangama pour nos grandes discussions et parties de pêche ;
- Alain Méry la référence ROOT du labo, le roi de la simu ;
- Jean-Christophe Pouilly et nos délires sur le gangsta rap ainsi que sur l'étape trois ;
- Jean-Yves Chesnel et Francois Frémont, pour m'avoir fait découvrir pour la première fois le monde de la recherche ;
- Bruno Manil, l'infatigable serreur de brides, concentré de force brute et d'énergie, qui n'a d'égal que son disciple (son deuxième) ;
- Christiane Malot pour son efficacité et sa gentillesse ;
- Laurent Maunoury qui m'a permis de découvrir les sources ECR ainsi que les faisceaux d'ions dans la bonne humeur.

Je remercie particulièrement l'équipe technique du CIMAP que j'ai trop souvent sollicitée : Jean-Marc Ramillon, Daniel Lelièvre, Stéphane Guillous, Tom Madi, Thierry Been, Fabien Noury et surtout Patrick Guinement (tu vas la finir ta maquette un jour !). Je remercie Chantal Brassy pour son immense gentillesse. Mais aussi Francis Levesque du service informatique et Frédéric Ropars pour son aide décisive dans la mise au point du système de pilotage de la source. Enfin je remercie Linda De Baeremaker pour toute l'aide administrative qu'elle m'a apportée.

D'un point de vue très personnel, je remercie vivement : Alexandre Spitaels (dit Marty), Quentin Fichot (dit Nitilec) et Christian Leclercq (dit Raskhaas) pour leur amitié ainsi que pour nos trop nombreux délires (IRL ou IG) durant ces années : les soirées, les parties de pêche, les traquenards et pour le reste à venir En vrac, merci Blizzard Entertainment, merci Poulet, merci la sarbacane, merci le terrain de tennis du GANIL, merci la présidente du bureau des sports de l'ENSICAEN pour cette magnifique salle de foot et merci la souris qui a mangé mon sac...

J'adresse un très grand merci à mes parents, ma soeur et ma belle famille.

Pour terminer, je remercie Claire qui m'a fourni la plus précieuse des aides en m'apportant un soutien sans faille durant ces années...

Table des matières

1	Introduction	13
2	État de l'art	17
2.1	Généralités	17
2.1.1	Les agrégats	17
2.1.2	Interaction ion(s)-agrégat(s)	18
2.1.2.1	Processus primaires	18
2.1.2.2	Fragmentation	19
2.1.2.3	Quelques faits marquants de l'interaction ions- agrégats à basse vitesse	21
2.1.2.3.1	Agrégats de sodium : transfert d'énergie dans les agrégats	21
2.1.2.3.2	Agrégats de fullerènes : conducteurs une fois multichargés	23
2.1.2.3.3	Agrégats de biomolécules : ouverture de nouvelles voies de fragmentation	25
2.2	Interaction d'agrégats d'eau neutres avec différents types de rayonnements	27
2.2.1	Impact d'électrons	28
2.2.1.1	Tailles d'apparition des agrégats multichargés	28
2.2.1.2	Détermination de la distribution initiale des agrégats d'eau neutres	29
2.2.1.3	Influence de l'énergie déposée dans l'agrégat	30
2.2.2	Interaction avec des photons	31
2.2.2.1	Les agrégats d'eau ionisés $(H_2O)_n^+$	33
2.2.2.2	La métastabilité des agrégats d'eau	34
2.2.3	Collision avec des ions lourds rapides	40
2.3	Motivations	40
3	Méthodes expérimentales	43
3.1	Introduction	43
3.2	Dispositif expérimental	43
3.2.1	La source ECR	43
3.2.1.1	Chauffage des électrons	43
3.2.1.2	Structure magnétique	44
3.2.1.3	Performances de la source	45
3.2.1.4	Ligne du faisceau d'ions multichargés	46

3.2.2	La source d'agrégats	46
3.2.3	Le spectromètre à temps de vol	47
3.2.3.1	Principe de la spectrométrie de masse à temps de vol	48
3.2.3.2	Description mathématique	49
3.2.3.3	Description technique	50
3.2.3.3.1	Zone d'ionisation-accélération	50
3.2.3.3.2	Zone de vol libre	52
3.2.3.3.3	Zone de détection	52
3.2.3.4	Performance du spectromètre	53
3.2.3.4.1	Résolution spatiale	53
3.2.3.4.2	Résolution en énergie	53
3.2.4	Électronique et acquisition des données	54
3.3	Analyse des données	56
3.3.1	Calibration	56
3.3.2	Mesure des énergies	57
3.3.3	Mesures en coïncidence	59
3.4	Synthèse	62
4	Résultats	65
4.1	Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de basse vitesse, dans le régime de capture électronique	65
4.1.1	Spectres en temps de vol	65
4.1.2	Distribution en taille des fragments	68
4.1.3	Évolution des distributions en taille en fonction de la charge du projectile	72
4.1.3.1	Nombres magiques	72
4.1.3.2	Allure des distributions en taille des fragments	73
4.1.4	Évolution de la multiplicité en fonction de la charge du projectile	75
4.1.5	Résultats des calculs de dynamique moléculaire sur les agrégats doublement chargés	79
4.1.5.1	Choix des systèmes et calcul de stabilité thermodynamique	79
4.1.5.2	Procédure générale de calcul	80
4.1.5.3	Fragmentation de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$	80
4.1.5.4	Fragmentation de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{11}^{2+}$	81
4.1.6	Énergie moyenne des fragments	83
4.1.7	Évaporation	84
4.2	Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de haute vitesse, dans le régime d'ionisation	88
4.2.1	Principe de l'expérience	88
4.2.2	Distributions en taille des fragments	90
4.2.3	Multiplicité des fragments	91
4.2.4	Mesure des énergies cinétiques des fragments	92

4.3	Synthèse	96
5	Vers des collisions ions-agrégats sélectionnés en taille : développements techniques	99
5.1	Production d'agréats d'eau protonés sélectionnés en taille	100
5.1.1	Dispositif expérimental	100
5.1.1.1	Source d'ionisation par <i>electrospray</i>	100
5.1.1.1.1	Principe de l'ionisation par <i>electrospray</i>	100
5.1.1.1.2	Description technique de la source	102
5.1.1.2	Quadripôle de sélection en masse	103
5.1.1.2.1	Principe de l'analyseur de masse quadripolaire	103
5.1.1.2.2	Mouvement des ions dans le quadripôle	105
5.1.1.2.3	Caractéristiques et description de l'analyseur quadripolaire	106
5.1.2	Production d'agréats d'eau sélectionnés en taille	110
5.1.2.1	Par nébulisation électrostatique	110
5.1.2.2	Par décharge couronne	112
5.1.2.2.1	Chambre de saturation	114
5.1.3	Intensités des faisceaux produits	115
5.2	Réalisation d'une extraction pour la source d'ions projectiles MONO 1000	116
5.2.1	Source ECR : MONO 1000	116
5.2.2	Système d'extraction multiélectrodes	117
5.2.2.1	Simulations du système d'extraction	118
5.2.2.1.1	Trajectoires des ions	119
5.2.2.1.2	Emittances	120
5.2.3	Filtre de Wien	123
5.2.4	Ensemble banc source	123
5.3	Synthèse	124
6	Conclusion	127

1 Introduction

Les agrégats sont des particules constituées d'un nombre fini d'atomes ou de molécules liés entre eux par des liaisons de différentes natures. Ils possèdent la spécificité d'avoir une densité locale élevée (de l'ordre de celle d'un solide) tandis que la densité moyenne est faible se rapprochant alors de celle d'une cible gazeuse. Dans ces systèmes, chaque atome ou molécule compte, particulièrement dans la gamme des petites tailles. Les agrégats peuvent être étudiés libres, déposés ou en matrice. Les étudier libres permet de s'affranchir des effets de l'environnement et donc d'étudier précisément leurs caractéristiques intrinsèques.

Il existe de nombreuses méthodes permettant de caractériser les propriétés des agrégats libres. La spectroscopie optique ou la spectroscopie de photoélectrons permettent par exemple d'obtenir un certain nombre d'informations. L'étude de la fragmentation des agrégats est une méthode particulièrement pertinente afin de comprendre et mesurer certaines propriétés (stabilité, « magicité », mobilité de la charge...) de ces derniers.

De nombreux travaux sont actuellement dédiés à l'étude d'agrégats moléculaires faiblement liés. Une des principales motivations résulte de la volonté de comprendre comment les propriétés de ces agrégats varient en fonction de la taille et en particulier comment elles évoluent entre la phase isolée et la phase condensée [1, 2, 3, 4, 5]. Parmi l'ensemble de ces agrégats moléculaires, les agrégats d'eau constituent aujourd'hui un système modèle, surtout en raison de leur implication dans de très nombreux processus physico-chimiques. Les agrégats d'eau jouent en effet un rôle fondamental dans des processus très diversifiés à l'interface de la physique, de la chimie et de la biologie, particulièrement dans le domaine de la physico-chimie atmosphérique. L'eau liquide, elle-même, est constituée d'un réseau macroscopique de liaisons de type hydrogène connectées aléatoirement. Les agrégats d'eau ont, dans ce cadre, récemment été proposés comme étant les bases élémentaires et transitoires de ce type d'organisation [6]. La formation de ces agrégats depuis la molécule isolée et leur nucléation ont récemment attiré une attention toute particulière dans le but de mieux décrire et comprendre les processus de solvation et leur croissance [7, 8]. Il a ainsi été récemment démontré que la présence d'un germe ionique de nucléation était un précurseur important participant au processus de formation des aérosols et pouvait par exemple participer à des processus tels que la formation des nuages dans l'atmosphère terrestre [9, 10]. Des agrégats d'une dizaine de constituants ont ainsi été proposés comme les premières étapes de cette formation des nuages [6]. Un intérêt tout particulier est également porté à l'étude de la structure de ces agrégats neutres mais également protonés dans le cas de

systèmes de petites tailles (quelques molécules). Depuis plus d'un quart de siècle, de nombreuses hypothèses ont par exemple été discutées à propos de la localisation du proton en excès dans ces espèces chargées depuis les agrégats de petite taille jusqu'à la phase condensée. Il a ainsi été récemment suggéré que la forme de ces agrégats évoluait depuis une forme linéaire dans le cas des petits systèmes à une structure tridimensionnelle en forme de cage pour les grands systèmes en passant par des réseaux bidimensionnels dans le cas des tailles intermédiaires.

Les progrès expérimentaux récents aussi bien en terme de production de ces systèmes que de détection de particules chargées en coïncidence rendent maintenant possible des études concernant la dynamique de ces systèmes. Celle-ci peut être étudiée par des rayonnements de tout type : photons, électrons ou ions [7, 11, 12, 13]. La production de fragments de haute énergie a ainsi pu être mise en évidence dans le cas d'irradiation de molécules ou d'agrégats d'eau par des lasers intenses [14] ou dans le cas de collision avec des ions [13, 15, 16]. L'étude des transferts d'énergie ultrarapides entre les molécules constituant l'agrégat a révélé la possibilité de produire des électrons de basse énergie [17, 18, 19]. Il a ainsi été démontré qu'un processus d'ionisation que l'on qualifie généralement de non-local et dénommé ICD (pour *Interatomic Coulombic Decay*) pouvait être une source abondante de production de tels électrons. Ces résultats ont récemment été discutés (par le biais d'une extrapolation que l'on peut sans doute discuter) dans le cadre de leur implication dans le processus mis en jeu dans les dommages d'irradiation des tissus vivants en raison de la capacité des espèces secondaires produites à intervenir dans les processus biologiques [20]. Ceci démontre l'intensité des recherches menées sur de tels systèmes du point de vue international.

Des dispositifs expérimentaux originaux sont aujourd'hui également en cours de développement au sein de la communauté française pour étudier ces agrégats d'eau. De premières expériences de dissociation induite par collision ont été réalisées à l'IPN de Lyon dans le cadre de la thèse de G. Bruny [21]. L'étude du processus de nucléation est actuellement en cours par le biais de mesures des sections efficaces de collage de molécules d'eau sur des agrégats d'eau (processus inverse de l'évaporation) au LCAR à Toulouse [8].

L'irradiation d'une cible d'eau depuis la molécule isolée jusqu'à la phase condensée (glace et liquide) est l'objet d'un intérêt particulier au sein du laboratoire CL-MAP. Longtemps étudiée en phase gazeuse (molécule isolée) [22, 23, 24, 25, 26], l'équipe Simulation a depuis plusieurs années développé un modèle de chimie hétérogène en phase liquide pour décrire les effets des forts transferts d'énergie linéique. De premières études ont été réalisées dans le cas d'agrégats neutres en collision avec des ions multichargés de haute vitesse au cours de la thèse de S. Legendre [22]. Les ions multichargés constituent en effet une sonde particulièrement intéressante de ce point de vue surtout en raison de la brièveté de l'interaction (sub-femtoseconde), de sa capacité à multi-ioniser le système par des processus d'ionisation ou de cap-

ture électronique (selon le régime de vitesse considéré), et de la possibilité de varier l'énergie déposée dans le système en jouant sur les paramètres gouvernant l'interaction telles que la vitesse ou la charge du projectile. Cette étude se situe enfin idéalement dans le cadre du programme développé au sein de l'équipe visant à acquérir une meilleure compréhension de la stabilité ou de la fragmentation de biomolécules solvatées. Un nouveau dispositif expérimental est par exemple en cours de développement au sein de l'équipe afin d'étudier l'influence de chaque molécule de solvant (l'eau constituant alors le solvant typique) sur la fragmentation des biomolécules mettant ainsi en jeu des processus de transfert de charge et d'énergie ultra-rapides qui sont d'une nature sensiblement identiques à ceux étudiés dans ce travail.

La première partie de ce travail de thèse concernera donc l'étude de l'interaction d'ions de haute ou de basse énergie avec des agrégats d'eau neutres. Elle se positionne donc dans les études de fragmentation de systèmes moléculaires complexes qui constitue un des thèmes centraux de l'équipe Atomes, Molécules, Agrégats (AMA). Dans un second temps, afin d'aller plus loin dans le bilan de la fragmentation et dans le but à plus long terme d'étudier l'effet de la solvation sur les phénomènes de fragmentation, nous présenterons la contribution de ce travail au développement d'un dispositif expérimental permettant de contrôler précisément la taille des agrégats à l'unité près.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- le premier chapitre présentera des généralités concernant l'étude de l'interaction entre des rayonnements puis plus spécifiquement des ions multichargés et des agrégats. Ces résultats seront discutés à partir de la présentation de faits marquants. Un intérêt particulier sera bien entendu apporté au cas des agrégats d'eau. À son issue, nos motivations seront exposées ;
- les méthodes expérimentales seront décrites dans le second chapitre. Notamment les expériences de faisceaux croisés, la production d'ions multichargés, celle des agrégats d'eau neutres ainsi que les outils d'analyse de la fragmentation ;
- les résultats obtenus concernant la dynamique de fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par impact d'ions lents et rapides seront présentés et discutés dans un troisième chapitre.
- enfin, un quatrième chapitre décrira les développements expérimentaux initiés durant cette thèse afin de réaliser dans un futur proche des expériences de collisions entre des ions et des agrégats sélectionnés en taille.

2 État de l'art

2.1 Généralités

2.1.1 Les agrégats

Historiquement, les agrégats étaient déjà utilisés au Moyen Âge par les vitriers qui avaient découvert comment teinter le verre lors de la fabrication d'objets décoratifs. Les couleurs obtenues étaient dues à la diffraction de la lumière par de petits agrégats métalliques implantés dans le verre.

Les agrégats sont des particules constituées d'un nombre fini d'atomes ou de molécules liés par diverses liaisons. Les agrégats possèdent la spécificité d'avoir une densité locale élevée (de l'ordre de celle d'un solide) tandis que la densité moyenne est faible (plusieurs ordres de grandeur en dessous) se rapprochant alors d'une cible gazeuse. Dans ces systèmes chaque atome ou molécule compte. La figure 2.1 en est une illustration. Elle présente l'évolution du réseau formé par les molécules d'eau par liaison hydrogène au sein de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de la taille n .

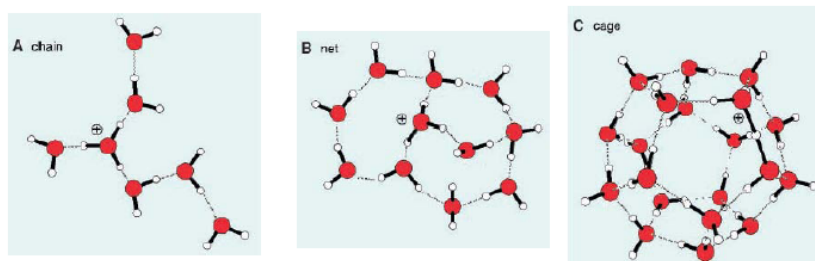


FIGURE 2.1: Représentation schématique de l'évolution du réseau des liaisons hydrogène en augmentant la taille n de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. (A) structure en forme de chaînes pour les tailles $n \leq 6$; (B) : réseau à deux dimensions pour $6 < n < 21$; (C) cage en trois dimensions $n > 21$ [27].

Parfois même, certaines particularités apparaissent lorsque le nombre de constituants de l'agrégat varie d'une unité. Pour la première fois, en 1984, les expériences du groupe de W.D Knight [28] montrent des surabondances pour des nombres bien précis d'atomes dans les agrégats de sodium Na_n ($n < 100$). Ce fût la première preuve de l'organisation des électrons de valence en couches électroniques, confirmée simultanément par les calculs théoriques de W. Ekardt dans le cadre du modèle du jellium [29].

Différents critères de dénomination peuvent être employés face à la diversité des agrégats. Un premier critère concerne la composition chimique de l'agrégat, c'est à dire s'il est constitué d'un seul type d'atomes ou de molécules (on parle d'agrégat homogène) ou constitué de plusieurs types de constituants (agrégat hétérogène). Par exemple $(\text{H}_2\text{O})_n$ est un agrégat homogène tandis que $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ est hétérogène. Un autre critère de dénomination classique est leur taille. Trois groupes sont alors schématiquement distingués. Les grands agrégats (de 1 à 50 nm), les agrégats de taille intermédiaire et les petits agrégats. Enfin le critère qui sera retenu dans ce manuscrit, est la classification des agrégats en fonction de la nature des forces responsables des liaisons entre les composants. Il existe alors quatre classes :

- **les agrégats covalents.** Les composants sont liés par appariement des électrons de valence des composants voisins. Les électrons sont partiellement délocalisés. La liaison covalente est forte (entre 1 eV et 5 eV). Les agrégats de carbone sont un exemple typique d'agrégats covalents ;
- **les agrégats ioniques.** Les électrons sont localisés sur les atomes ou les molécules liés par des forces coulombiennes entre deux charges de signe opposé ($(\text{NaCl})_n$ par exemple). Les énergies sont importantes, typiquement de l'ordre de quelques électronvolts ;
- **les agrégats métalliques.** Dans ce type d'agrégat, la cohérence est assurée par des interactions électrostatiques entre électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat ainsi que sur les coeurs ioniques. Le spectre d'énergie de ces liaisons varie de quelques dizaines d'électronvolts à quelques electronvolts. Cu_n , Na_n sont des agrégats métalliques ;
- **les agrégats de Van der Waals.** Les composants sont liés par des forces dispersives ou dipolaires. Les électrons sont localisés sur les atomes ou les molécules dont les propriétés sont peu perturbées par les voisins. Ces interactions sont faibles et de courte portée. Les agrégats de gaz rares font partie de cette catégorie (Ar_n par exemple). Les agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n$ qui sont le sujet d'étude de ce travail de thèse sont aussi classés dans cette catégorie.

Après cette brève introduction sur la notion d'agrégat, nous rappelons maintenant quelques généralités concernant les mécanismes d'interaction entre des ions multichargés et des systèmes complexes dilués.

2.1.2 Interaction ion(s)-agrégat(s)

Cette partie introduit des notions élémentaires des mécanismes de collision lors de l'interaction entre des ions et des systèmes dilués. Nous présenterons également ici quelques résultats marquants de collisions entre des ions multichargés lents et des agrégats de différentes natures.

2.1.2.1 Processus primaires

Dans cette partie sont recensés les divers processus de collision intervenant dans la collision entre un ion atomique chargé A^{q+} et une cible neutre C (molécule,

agrégat). Les différents processus sont présentés ci-dessous :

$$A^{q+} + C \rightarrow A^{q+} + C \quad (2.1)$$

$$A^{q+} + C \rightarrow A^{q+*} + C^* \quad (2.2)$$

$$A^{q+} + C \rightarrow A^{q+} + C^{r+} + r \cdot e^- \quad (2.3)$$

$$A^{q+} + C \rightarrow A^{(q-r)+*} + C^{r+} \quad (2.4)$$

Dans le processus 2.1, seule l'énergie cinétique des deux partenaires a changé. Le projectile a perdu de l'énergie cinétique et sa trajectoire se voit modifiée en direction, c'est la diffusion élastique. Dans le processus 2.2, la cible, et/ou le projectile peut être excité. Un ou plusieurs électrons passent d'un état fondamental à un état excité. Ce processus est appelé excitation. Le processus 2.3 est appelé ionisation. Dans ce dernier, un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés de la cible et/ou du projectile. Enfin, le processus 2.4 correspond à la capture électronique. Un ou plusieurs électrons peuvent être capturés passant de la cible au projectile (ou inversement). Notons que ces électrons peuvent être stabilisés ou non autour de leur nouveau centre.

Dans une collision symétrique, l'importance relative de ces processus est fonction du rapport v_p/v_0 où v_p est la vitesse du projectile et v_0 la vitesse de l'électron actif de la cible dans son état initial. Généralement, trois régimes de vitesse de collision sont définis :

- le domaine des hautes vitesses : $v_p/v_0 \gg 1$
- le domaine des vitesses intermédiaires : $v_p/v_0 \approx 1$
- le domaine des basses vitesses $v_p/v_0 \ll 1$.

L'ionisation et l'excitation sont les processus dominants dans le domaine des hautes vitesses. En revanche dans le domaine des basses vitesses, la capture (multiple) et le transfert de charge sont prépondérants. Enfin aux vitesses intermédiaires les processus sont du même ordre de grandeur [30]. Notons que de manière plus précise, le régime de collision dépend de l'asymétrie de la collision c'est à dire du rapport Z_p (charge du projectile) et Z_c (charge ou numéro atomique de la cible).

2.1.2.2 Fragmentation

L'un des avantages d'utiliser des ions multichargés comme projectiles est la brièveté de l'interaction (temps typique sub-fs). Cette dernière est beaucoup plus brève que l'échelle de temps typique des vibrations des agrégats (10^{-13} - 10^{-12} s). Durant l'interaction, les constituants sont donc considérés comme gelés, on parle alors de transition « verticale » ou de type Franck-Condon. Les électrons sont alors arrachés sans mouvement nucléaire et la fragmentation, si elle a lieu, se fera librement. Le principe de Franck-Condon stipule que la transition s'effectue sans changement de coordonnées des constituants, de sorte que si les minima de l'état fondamental et de l'état excité sont décalés, l'agrégat peut se trouver dans un état vibrationnel plus élevé dans la voie de sortie de la collision. Le phénomène de fragmentation

2 État de l'art

peut apparaître si la cible est excitée dans un état dont l'énergie est au-dessus de la limite de dissociation.

Afin d'illustrer ce phénomène de fragmentation en deux étapes, nous allons nous intéresser au cas simple d'une molécule diatomique AB. Dans un premier temps, il

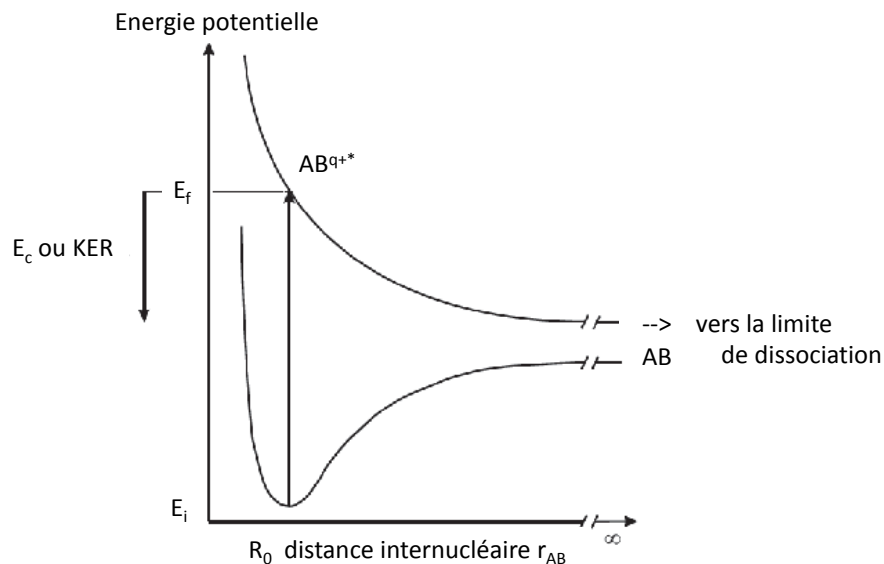


FIGURE 2.2: Illustration simpliste du phénomène de fragmentation dans le cas d'une molécule diatomique AB. Ce schéma présente l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire r_{AB} [22].

Il y a formation d'un ion moléculaire (éventuellement multichargé et excité) d'énergie E_f (voir figure 2.2). La transition verticale est symbolisée par une flèche sur la figure partant de l'état fondamental vers l'état excité. Dans un second temps, la molécule va fragmenter en émettant deux fragments A^{qA+} et B^{qB+} avec une énergie cinétique dont la somme est appelée « KER » (*Kinetic Energy Release*). Dans l'exemple présenté sur la figure 2.2, l'état atteint est un état purement dissociatif. Dans certains cas, l'état excité stable qui est peuplé en dessous de sa limite de dissociation croise un état dissociatif en un point. Une transition non radiative en ce point peut se produire et ainsi la molécule se dissocie. Ce phénomène est appelé prédissociation.

La fragmentation d'ions multichargés peut produire deux fragments chargés ($AB^{q+} \rightarrow A^{qA+} + B^{qB+}$). Dans ce type de réaction, la répulsion coulombienne entre ces deux espèces donne lieu à de grandes valeurs de KER. Une première estimation de

ce KER est souvent réalisée à l'aide du modèle simple de l'explosion coulombienne. Dans ce dernier, l'énergie est calculée comme étant égale à la répulsion coulombienne de deux charges ponctuelles q_A et q_B éloignées de la distance internucléaire d'équilibre R_0 de la molécule dans son état fondamental. L'énergie potentielle est ensuite convertie dans sa totalité en énergie cinétique (KER). Dans le cas de notre exemple, l'énergie cinétique libérée s'écrit comme :

$$KER = \frac{q_A q_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}, \quad (2.5)$$

soit en utilisant le système des unités atomiques :

$$KER = 14,4 \frac{q_A q_B}{R_0} \quad (2.6)$$

avec R_0 en Å.

La mesure du KER est importante puisqu'elle signe le chemin de réaction même dans le cas de systèmes complexes. Un exemple original de son utilité fût donné par Lifshitz et collaborateurs [31] qui démontrèrent que l'évolution du KER moyen avec la taille de l'agrégat d'ammoniac était le reflet d'une fragmentation statistique de ces agrégats. Adams et collaborateurs [32] ont mesuré la valeur moyenne du KER des fragments dans leur étude de la fragmentation d'un peptide (l'angiotensin II protonée doublement chargée). En analysant les valeurs de KER et en utilisant l'équation 2.6 issue du modèle de l'explosion coulombienne, ils ont alors déterminé la position des deux charges au sein du peptide. Une mesure du KER à haute résolution est désormais possible par le biais des techniques d'imagerie et ont donné dans le cas de molécules simples une estimation des forces d'oscillateur des états électroniques ou vibrationnels peuplés lors de la collision [33].

2.1.2.3 Quelques faits marquants de l'interaction ions-agrégats à basse vitesse

L'objectif de cette section est de présenter quelques résultats issus d'expériences de collisions entre des ions multichargés lents et des agrégats.

2.1.2.3.1 Agrégats de sodium : transfert d'énergie dans les agrégats

Les agrégats de sodium sont des agrégats métalliques. Ils ont la particularité de présenter un comportement métallique, comme dans le solide, jusqu'aux plus petites tailles. Par exemple, les électrons répondent de manière collective à une perturbation par un champ électromagnétique, on parle alors d'excitation plasmon. Comme pour tous les agrégats, cette analogie connaît des limites. Ceci est dû notamment au fait qu'une partie importante des constituants se situent à la surface de l'agrégat ce qui diffère de la matière condensée.

S'inspirant de la physique nucléaire, le modèle du *jellium* [34] décrivant l'organisation en couches du système électronique ainsi que la forme géométrique des

agrégats a été développé. Ce modèle considère un liquide d'électrons qui est confiné dans un puits de potentiel homogène et relativement sphérique. Il permet de prédire une organisation en super-couches pour les agrégats qui a été validée expérimentalement [35]. Poursuivant l'analogie avec la physique nucléaire, on parle de fission lorsqu'un agrégat fragmente et le modèle de la goutte liquide est utilisé pour décrire ce phénomène [36].

Chandezon et collaborateurs se sont intéressés à l'étude de la stabilité d'agrégats de sodium [37]. Ils ont utilisé les ions multichargés lents afin de multiioniser les agrégats de sodium par capture électronique. En utilisant les spécificités des ions multichargés, ils ont préparé des agrégats dans différents états : de charges, d'excitation... Dans le cas des agrégats chargés q fois $(\text{Na}_n)^{q+}$, une taille n minimale des agrégats est nécessaire pour observer des espèces multichargées stables. Cette taille minimale est appelée « taille d'apparition ». En dessous de cette dernière, les agrégats multichargés fragmentent puisque la répulsion coulombienne est plus importante que l'énergie de liaison. Leurs travaux ont permis de mesurer l'influence de la charge du projectile sur la taille d'apparition. Le graphique de gauche sur la figure 2.3, issue des travaux de Chandezon et collaborateurs [37], présente la taille d'apparition du pentacation Na_n^{5+} en fonction de la charge du projectile utilisé. La

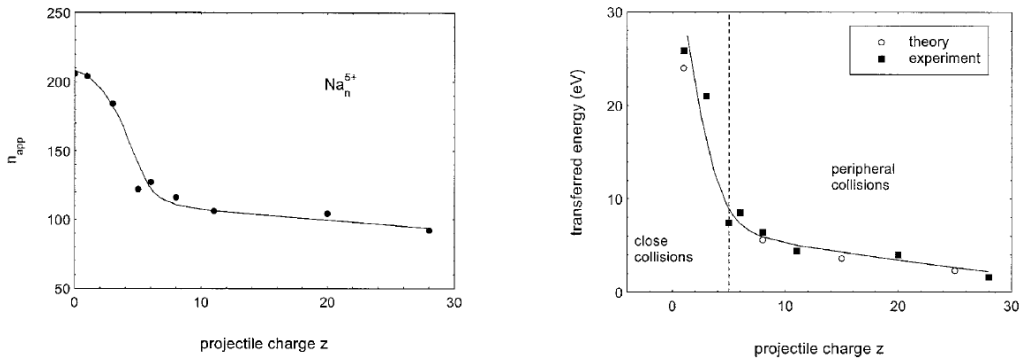


FIGURE 2.3: À gauche, taille d'apparition n_{app} pour l'agrégat $(\text{Na}_n)^{5+}$ en fonction de la charge du projectile. À droite, estimation de l'énergie transférée dans une collision ionisant cinq fois l'agrégat en fonction de la charge du projectile. Les carrés noirs représentent les résultats issus de leur expérience, les ronds blancs sont les résultats de calculs théoriques extraits de [38]. La ligne en pointillé symbolise la région dans laquelle la charge z du projectile correspond à la charge finale q de l'agrégat ($z=q=5$) [37].

taille d'apparition obtenue suite à une interaction avec un laser picoseconde ($z=0$ sur la courbe) et le proton coïncide. Dans ce cas, les agrégats sont « chauds », c'est à dire qu'ils possèdent une énergie interne « élevée ». Dans le cas d'une collision avec un proton H^+ , une collision centrale est nécessaire pour ioniser cinq fois l'agrégat de sodium. Le proton perd beaucoup d'énergie à cause d'un couplage fort avec les électrons. En revanche, dans le cas d'un projectile hautement chargé, par

exemple Xe^{20+} , la collision peut avoir lieu à « grande » distance (grand paramètre d'impact) laissant l'agrégat relativement plus « froid ». C'est ce phénomène qui permet d'obtenir des tailles d'apparition plus petites. Les auteurs ont donc pu réaliser une estimation de l'énergie transférée en fonction de la charge du projectile sur le pentacation. Ce résultat est présenté sur le graphique de droite sur la figure 2.3. Dans le cas d'une collision avec un proton, l'énergie transférée est estimée à au moins 25 eV tandis que dans le cas d'une collision avec un ion Xe^{28+} elle est de l'ordre de 1 à 2 eV. Dans ce dernier cas, cela conforte l'hypothèse que la collision a lieu à grand paramètre d'impact où l'excitation électronique est relativement faible. Les auteurs ont suggéré que la transition entre les collisions centrales et périphériques se faisait pour $z=5$ dans le cas de $(\text{Na}_n)^{5+}$. Leurs résultats sont en bon accord avec ceux prédits théoriquement par Plagne et collaborateurs [38].

Les agrégats pouvant être produits multichargés après collision, des études se sont assez naturellement intéressées à la mobilité de la charge à l'intérieur de ces espèces. Le fait marquant suivant propose de discuter de cette mobilité au sein d'un agrégat de type Van der Waals : l'agrégat de molécules de fullerènes.

2.1.2.3.2 Agrégats de fullerènes : conducteurs une fois multichargés

Dans une étude réalisée en 2002, Tappe et collaborateurs se sont intéressés à la localisation de la charge dans des agrégats de gaz rares $(\text{Ar})_n$ [39]. Après multi-ionisation de ces agrégats par des ions multichargés, ils ont mesuré des voies de fragmentation mettant en jeu de fortes asymétries de charge entre les fragments. Grâce à des mesures en coïncidence, ils ont identifié des fragments Ar^{7+} en corrélation avec des fragments Ar^+ interprétant ce résultat comme l'inexistence de communication électrique entre les atomes d'argon voisins. Dans le cas de molécules de fullerène (neutres ou simplement chargées), étudiées dans l'optique de les utiliser en électronique, il a été montré qu'il était nécessaire d'adjoindre un partenaire contenant des constituants métalliques. Ce partenaire sert de « pont » entre les différents fullerènes. Ce résultat démontre qu'au sein d'agrégats (de type Van der Waals), les molécules de fullerènes (entre elles) possèdent une communication électrique quasi-inexistante, ce qui amène à les considérer comme de bons isolants.

Dans ce contexte, des études ont été menées par Manil et collaborateurs en multi-ionisant des agrégats de fullerènes à l'aide d'ions Xe^{q+} à $20 \cdot q$ keV, avec $q=20-30$ [40]. Lors de ces collisions, des fragments simplement chargés et multichargés sont observés (voir le spectre en haut de la figure 2.4). C'est en analysant en détail les corrélations entre les fragments qu'ils ont remarqué une propriété électrique inattendue des agrégats de fullerènes multichargés. En effet, sur les spectres de multiplicité égale à un, où un unique fragment chargé est détecté (spectre en bas de la figure 2.4, ils ont retrouvé une distribution quasi identique à celle obtenue lors d'une collision entre un ion multichargé et une cible d'un jet moléculaire de C_{60} (spectre du milieu sur la figure 2.4). Dans cette distribution, des ions C_{60}^{z+} avec

2 État de l'art

z allant jusqu'à 7 sont détectés. En comparant les spectres en haut et en bas de la figure 2.4, on s'aperçoit que la majorité des fragments multichargés proviennent des processus de multi-ionisation de C_{60} . En analysant la totalité des multipli-

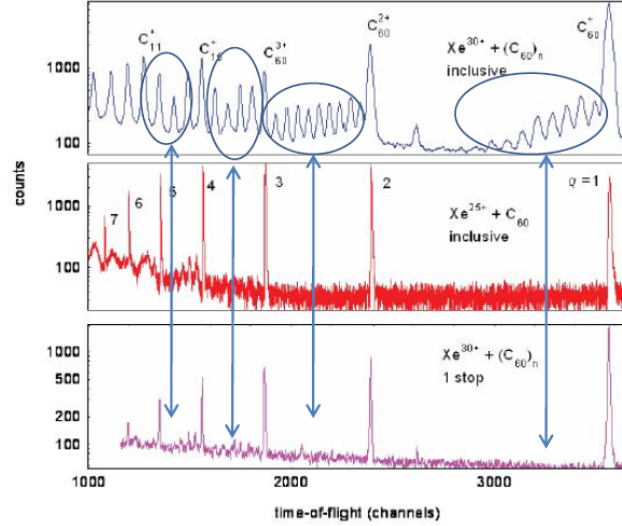


FIGURE 2.4: En haut, spectre de temps de vol obtenu suite à des collisions Xe^{30+} à 600 keV + $(C_{60})_n$. Au centre, spectre de temps de vol obtenu par collision entre des ions Xe^{25+} à 500 keV + C_{60} . En bas, spectre contenant les événements de multiplicité $m=1$ provenant du spectre en haut (Xe^{30+} à 600 keV + $(C_{60})_n$) [40].

tés (pouvant atteindre 15 !), dont certains des résultats sont présentés sur la figure 2.5, ils ont observé que la présence de fullerènes multichargés persiste sur le spectre de multiplicité $m=2$ (spectre des 2-stops) mais disparaît pratiquement à partir de $m=3$. Cette observation associée à une analyse détaillée des autres fragments (non présentée ici) a permis aux auteurs de conclure que dans le cas des agrégats de fullerènes, les événements de hautes multiplicités provenaient de l'émission de fragments monochargés émis lors de l'explosion coulombienne d'agrégats de fullerènes multichargés.

Alors que les agrégats de fullerènes neutres ou simplement chargés sont de bons isolants, de façon tout à fait surprenante, il existe une grande mobilité de charge dans les agrégats de fullerène multichargés. Ces agrégats deviennent donc conducteurs une fois multichargés. Ces études ont donc permis de sonder les propriétés électroniques des agrégats de fullerènes en fonction de l'excédent de charge.

Au delà de ce résultat marquant, les auteurs de ces travaux ont été capables de mesurer les tailles d'apparition n des agrégats de fullerènes multichargés $(C_{60})_n^{q+}$. Lorsque la double ionisation ($q=2$) est obtenue par impact avec des ions Xe^{30+} à 600 keV, la taille d'apparition de l'agrégat doublement chargé est égale à cinq ($(C_{60})_5^{2+}$). En comparant avec des résultats obtenus par photo-ionisation (pulse

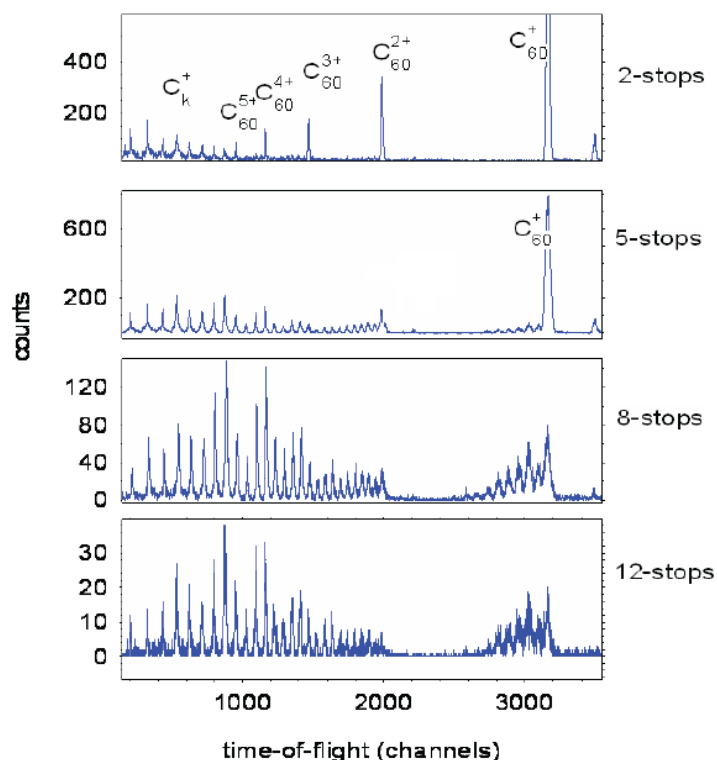


FIGURE 2.5: Spectre en temps de vol des m -stops où m est la multiplicité obtenue dans le cas des collisions Xe^{30+} à 600 keV + $(\text{C}_{60})_n$ [40].

laser d'une durée de l'ordre de la ns), la taille d'apparition est de 25 fullerènes $((\text{C}_{60})_{25}^{2+})$. De nouveau, ceci peut être expliqué par la différence importante d'énergie transférée entre ces deux types de rayonnement.

Dans les agrégats de biomolécules, comme dans ceux de fullerènes, les molécules sont liées entre elles par des liaisons de type Van der Waals. Le prochain fait marquant propose d'étudier, entres autres, l'influence de ces liaisons sur la fragmentation.

2.1.2.3.3 Agrégats de biomolécules : ouverture de nouvelles voies de fragmentation

Un des intérêts majeurs des travaux sur les biomolécules isolées en phase gazeuse est la possibilité d'étudier leurs propriétés sans perturbation du milieu extérieur. Dans l'optique de comprendre les effets des rayonnements ionisants sur ces systèmes, la phase gazeuse offre donc une nouvelle fenêtre d'observation. Dans un environnement biologique, l'eau est largement présente à hauteur de 50 à 80% [41, 42]. Ces milieux contiennent aussi d'autres molécules tels que des acides désoxyribonucléiques (ADN), acides ribonucléiques (ARN), protéines ... Une première étape de prise en compte d'un environnement afin d'étudier son éventuelle influence sur la stabilité de cette biomolécule consiste à la solvater ou la plonger

au sein d'un agrégat.

Les travaux menés par Schlathölter et collaborateurs s'insèrent dans cette démarche [43]. Dans leurs études, ils ont choisi de former des agrégats de différentes nucléobases (adénine, thymine, uracile...). Dans ces agrégats « homogènes » (d'une unique biomolécule), l'environnement de la molécule est constitué par les autres molécules de l'agrégat. La démarche a donc été de comparer les voies de fragmentation de la molécule isolée à celles de la molécule environnée. Expérimentalement, la fragmentation de ces systèmes a été induite par collision avec des ions O^{5+} à 50 keV. L'exemple présenté ici est celui d'une des bases de l'ADN : la thymine, de formule $C_5H_6N_2O_2$ et de masse 126 u.m.a. La comparaison des spectres de la molécule isolée (courbe bleue) ou en agrégat (courbe rouge) est présentée sur la figure 2.6. Elle montre de façon très nette une différence des voies de fragmentation entre les

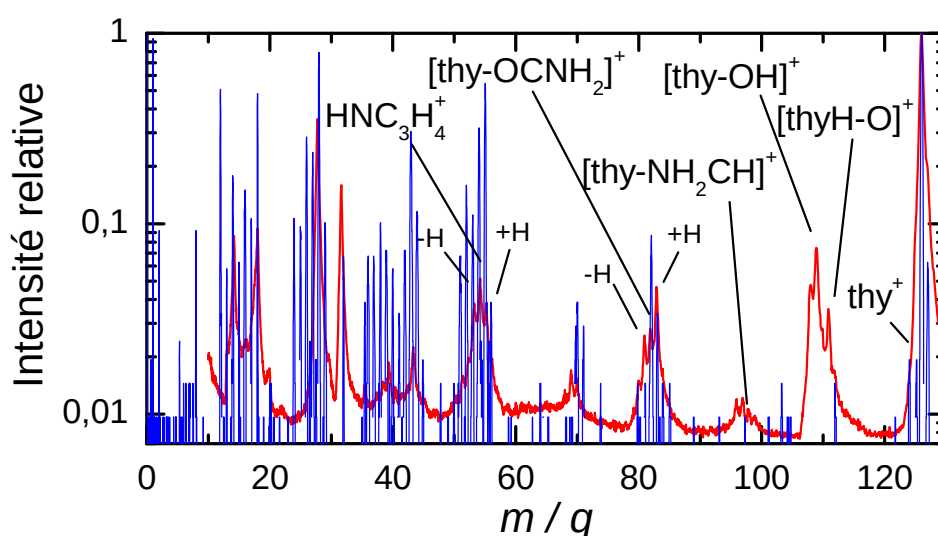


FIGURE 2.6: Superposition du spectre de fragmentation provenant d'agrégats de thymine (courbe rouge) avec celui provenant de la molécule de thymine isolée (courbe bleue). Les fragmentations sont induites par collisions avec des ions O^{5+} à 50 keV. De nouveaux canaux de fragmentation apparaissent clairement dans le cas d'agrégats à $m/q=97$ et $m/q=109$ [43].

molécules isolée et environnée. Les voies de fragmentation identifiées par la perte d'oxygène ou de fragment OH formant respectivement $[Th-O]^+$ et $[Th-OH]^+$ sur la figure sont remarquables. En effet, ces voies sont uniquement présentes dans le cas d'une fragmentation issue d'une molécule environnée. De plus, des résultats issus d'expériences de photoionisation [44], ou d'ionisation par impact électronique de la thymine isolée [45] ne font pas état du fragment $[Th-OH]^+$. À l'inverse de la phase gazeuse, la perte de OH est caractéristique des expériences de collision en phase condensée [46]. Les auteurs ont donc suggéré que ce premier environnement constitué par l'agrégat est suffisant pour permettre l'ouverture de nouvelles voies

de fragmentation spécifiques à la phase condensée.

Grâce à l'apport des mesures réalisées en coïncidence, les auteurs ont été capable d'observer que les nouveaux canaux propres à la fragmentation de la molécule environnée apparaissent dès les plus petites tailles d'agrégats et que ces mêmes canaux deviennent de plus en plus importants à mesure que la taille de l'agrégat augmente¹.

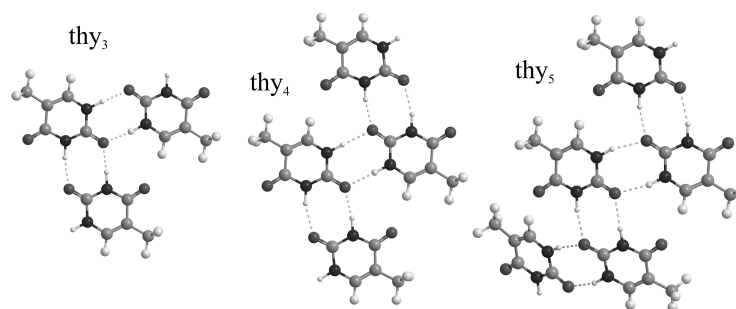


FIGURE 2.7: Géométrie des agrégats neutres de thymine (Thy)_n optimisée au niveau B3PW91/6-31G(d). Les lignes en pointillé symbolisent les liaisons hydrogène [43].

Les calculs de chimie quantique de structures des agrégats de thymine (Thy)_n (optimisés au niveau B3PW91/6-31G(d)) jusqu'à $n=5$ (voir figure 2.7 pour $n=3$, $n=4$ et $n=5$) estiment qu'ils adoptent une géométrie planaire. Les auteurs ont donc conclu que ces nouvelles voies de fragmentation sont dues aux liaisons hydrogène entre les atomes O et H des thymines voisines. Dans ces structures, les liaisons hydrogène modifient la structure électronique des atomes y participant. Cette modification abaisse l'énergie de liaison de ces atomes et facilite donc la formation des espèces [Th-O]⁺ et [Th-OH]⁺ observées expérimentalement lors de la dissociation de la molécule environnée. Ces voies sont d'autant plus importantes que le nombre de liaisons hydrogène est important (dans une certaine limite). Du couplage de ces observations, les auteurs ont suggéré que les agrégats de thymine ($n \leq 5$) adoptent une structure planaire et non empilée.

2.2 Interaction d'agrégats d'eau neutres avec différents types de rayonnements

L'objectif de cette partie est d'exposer quelques résultats marquants concernant l'interaction entre différents rayonnements et des agrégats d'eau neutres. Il n'est bien entendu pas question d'être exhaustif mais simplement d'exposer des résultats importants qui vont enrichir la discussion de nos résultats ou des développements

1. Il faut bien entendu rester prudent concernant la détermination de la taille initiale de l'agrégat puisque dans l'analyse des corrélations entre les fragments chargés les phénomènes d'évaporation sont négligés.

présentés dans ce manuscrit. Quelque soit le type de rayonnement utilisé, les produits issus de ces interactions sont quasiment exclusivement des agrégats protonés de formule $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Cette observation sera discutée à l'aide des travaux de Shinohara et collaborateurs présentés dans la section « Les agrégats d'eau ionisés $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ » (2.2.2.1) de la partie photon (2.2.2).

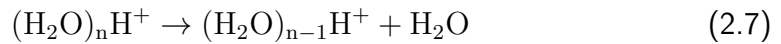
2.2.1 Impact d'électrons

Par rapport à un ion multichargé, l'électron de par sa charge élémentaire ainsi que sa faible masse possède un pouvoir ionisant relativement faible. Une molécule va être ionisée préférentiellement une ou deux fois depuis les couches électroniques de valence. Les électrons offrent cependant la particularité d'interagir avec la cible sur des temps courts tout comme dans le cas des ions et des lasers fs. Dans ce cas, les cibles peuvent être là aussi considérées comme gelées durant l'interaction, la fragmentation se fait ainsi librement.

2.2.1.1 Tailles d'apparition des agrégats multichargés

Shukla et collaborateurs ont réalisé des collisions entre des électrons de 70 eV et des agrégats d'eau neutres [47]. À cette énergie, les sections efficaces d'ionisation de molécules présentent un maximum. À l'issue de cette collision, ils ont observé des agrégats d'eau protonés de formule $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ainsi que des agrégats doublement chargés de formule $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2^{2+}$ (voir figure 2.8).

Les pics correspondants aux agrégats simplement chargés présentent un épaulement, il provient de la décomposition métastable de l'agrégat chargé qui a lieu dans la zone de vol libre entre la source et l'analyseur de masse (aimant). Dans le cas des agrégats simplement chargés, ce mécanisme est caractérisé par l'équation :



La taille minimale nécessaire pour observer des agrégats chargés deux fois $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2^{2+}$ est de $n=35$ (il est possible que ce soit $n=34$ car le temps de vol serait alors identique à celui de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{H}^+$). Ces agrégats doublement chargés n'apparaissent pas si l'énergie des électrons est réduite à 30 eV. Les travaux menés par Sattler et collaborateurs [48] ont permis de mesurer que le rapport des sections efficaces de double ionisation sur simple ionisation pour des agrégats de Plomb étaient de 12% avec des électrons de 70 eV contre 2% pour des électrons de 35 eV. Shukla et collaborateurs [47] ont donc suggéré que les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2^{2+}$ étaient le produit d'une ionisation multiple par un unique électron.

Dans la continuité de ces études, la taille d'apparition pour les agrégats triplement chargés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3^{3+}$ a été déterminée par De Lange et collaborateurs [49]. Par impact d'électrons de 100 eV, ils ont observé l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{84}\text{H}_3^{3+}$ ainsi que de manière consistante avec Shukla, l'agrégat doublement chargé $(\text{H}_2\text{O})_{35}\text{H}_2^{2+}$.

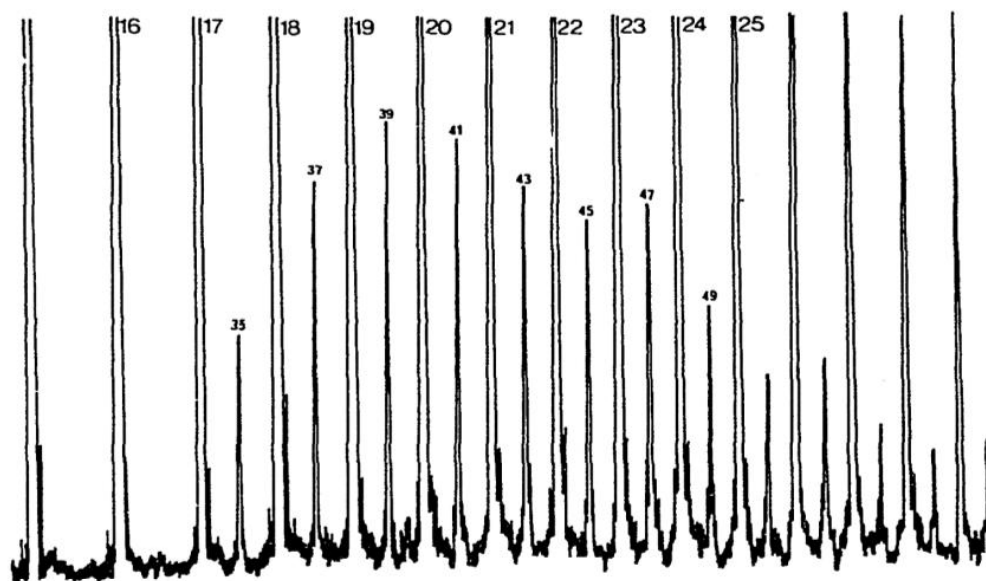


FIGURE 2.8: Portion du spectre de masse consécutif à l'ionisation d'agrégats d'eau neutres par impact d'électrons de 70 eV. Pour les agrégats simplement chargés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, les valeurs de n sont données en haut de la figure. Tandis que pour les agrégats doublement chargés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2^{2+}$ commençant pour $n=35$, la taille n est au sommet des pics [47].

2.2.1.2 Détermination de la distribution initiale des agrégats d'eau neutres

La détermination des distributions en taille des agrégats d'eau n'est pas triviale. La principale raison est que l'ionisation de ces agrégats est dissociative ou conduit au moins à l'évaporation d'un certain nombre de monomères. C'est d'autant plus vrai dans le cas d'agrégats liés faiblement puisqu'en partant de l'agrégat neutre vers l'agrégat ionisé, le système atteint un état vibrationnel extrêmement excité [50, 51]. Cette tendance sera discutée dans la partie concernant les travaux de Shinohara dans la section 2.2.2.1. C'est dans ce contexte que se placent les travaux de Bobbert et collaborateurs [52] visant dans un premier temps à mettre au point une méthode fiable afin de déterminer la distribution initiale en taille des agrégats d'eau neutres. Puis, dans un second temps, ils proposent d'étudier l'interaction de gros agrégats d'eau ($\langle n \rangle = 10$ à 3400) avec des électrons d'énergie variable comprise entre 70 eV et 1500 eV.

L'idée sous-tendant les travaux est de minimiser la fragmentation lors de l'ionisation. Le dopage d'agrégat avec un atome de sodium fournit un système modèle $(\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n)$ puisque la présence d'un atome de sodium délocalise la distribution d'électrons. La conséquence est que les courbes d'énergies potentielles pour les agrégats neutres $(\text{H}_2\text{O})_n$ et pour leur équivalents chargés $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ sont très similaires [5, 53]. De plus le potentiel d'ionisation est réduit à 3,2 eV pour les gros agrégats d'eau [2]. Cette propriété permet d'utiliser un simple laser à colorant

produisant des photons de 3,46 eV ($\lambda=360$ nm) pour ioniser ce système.

Grâce à cette méthode, des distributions en taille des « agrégats neutres » ont été obtenues et analysées par une loi d'Hagena [54] modifiée validant ainsi cette loi empirique. Les distributions mesurées dépendent des conditions de fonctionnement de la source. Elles varient d'une forme exponentielle décroissante pour les petites tailles à une fonction de type « log-normal » pour les grandes tailles (voir les deux graphiques de gauche sur la figure 2.9 pour les gros agrégats), dont l'ajustement permet de déduire une valeur moyenne $\langle n \rangle$.

2.2.1.3 Influence de l'énergie déposée dans l'agrégat

Estimant ainsi la distribution initiale, Bobbert et collaborateurs se sont alors intéressés à la fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par impact électronique. Pour cela ils ont défini un « nombre moyen » de molécules d'eau évaporées Δn par la formule :

$$\Delta n = \langle n \rangle_{\lambda} - \langle n \rangle_{e^-} \quad (2.8)$$

où $\langle n \rangle_{\lambda}$ (aussi notée $\langle n \rangle_0$) est la taille moyenne mesurée avec les photons (méthode non-dissociative) et $\langle n \rangle_{e^-}$ est la taille moyenne mesurée avec les électrons. Un résultat marquant est la mise en évidence de la très grande « frag-

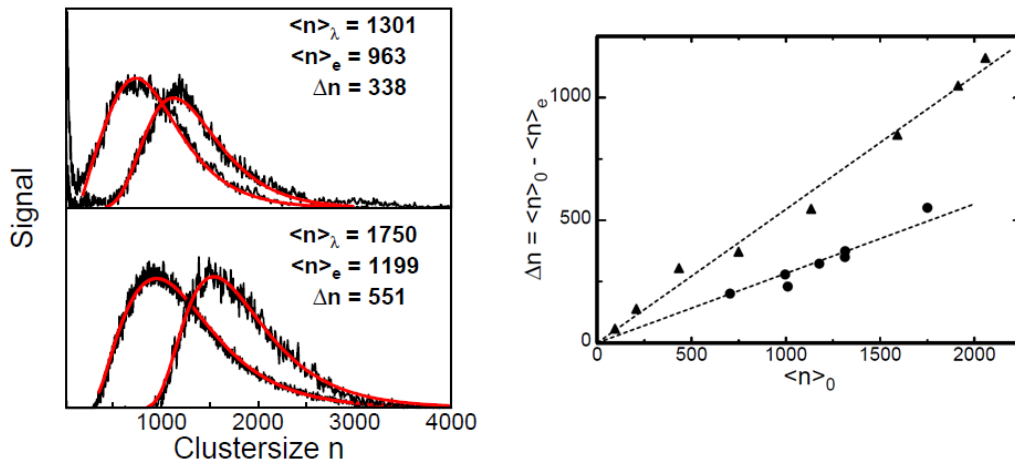


FIGURE 2.9: À gauche, spectres de masse d'agrégats d'eau protonés obtenus dans les mêmes conditions de source, mais détectés par photo-ionisation (indexé λ) et par impact électronique (indexé e) à 550 eV. Les tailles moyennes sont ajustées par une distribution log-normale en rouge. Δn est défini par la formule 2.8. À droite, nombre de molécules d'eau évaporées (les ronds) et d'ammoniac (les triangles) en fonction de la taille initiale des agrégats. Les énergies des électrons pour l'ammoniac et l'eau sont respectivement de 243 eV et 550 eV [52].

mentation » induite par collision avec des électrons. Nous pouvons voir par exemple (partie gauche sur la figure 2.9) que les collisions par impact d'électrons d'une énergie de 550 eV conduisent à une « perte » moyenne de $\Delta n=338$ molécules pour un

agrégat d'environ 1300 molécules. Les auteurs attribuent cette fragmentation à des pertes de molécules d'eau neutres. Cela est d'autant plus vrai que la probabilité de double ionisation est faible avec les électrons par rapport à la simple ionisation et que leurs ajustements tiennent compte des espèces doublement chargées.

Les courbes de droite sur la figure 2.9 présentent le nombre « moyen » de molécules d'eau évaporées (Δn) en fonction de la taille initiale $\langle n \rangle_0$ (égale à $\langle n \rangle_\lambda$) pour deux types d'agrégats différents $(\text{NH}_3)_n$ (les triangles) et $(\text{H}_2\text{O})_n$ (les ronds). Sans rentrer dans la comparaison entre les deux systèmes, ce nombre augmente linéairement avec la taille initiale des agrégats d'eau. Généralement, une hausse du nombre de degrés de liberté (c'est à dire de la taille de l'agrégat) permet d'accommoder l'énergie déposée dans le système suite à l'ionisation [55]. Le comportement intuitif serait plutôt à une diminution de Δn lorsque $\langle n \rangle_0$ augmente. Afin d'expliquer l'évolution contraire observée, Bobbert et collaborateurs ont proposé que l'électron interagissait de façon multiple avec l'agrégat et que l'énergie déposée par interaction était constante et indépendante de la taille de l'agrégat. De fait, une augmentation de la taille de l'agrégat traduit une hausse du nombre de molécules d'eau évaporées (réflétant l'énergie déposée).

Les auteurs ont également étudié l'influence de l'énergie de l'électron sur la fragmentation en la faisant varier dans une gamme comprise entre 150 et 1500 eV. Le cadre supérieur de la figure 2.10 présente l'évolution de Δn en fonction de l'énergie de l'électron. La courbe du cadre inférieur de cette même figure présente la section efficace de pouvoir d'arrêt $S = (dE/ds)/\rho$ (définie comme la perte d'énergie par unité de distance et de densité) en fonction de l'énergie des électrons. Le nombre de molécules évaporées croît avec l'énergie des électrons, atteint un maximum pour 243 eV puis diminue de nouveau. Cette allure est typique de la dépendance en énergie du pouvoir d'arrêt de particules chargées qui pénètrent dans un solide. La tendance est exactement la même pour la courbe S en fonction de l'énergie (calculée théoriquement). L'accord entre les deux courbes est frappant même si la position des maxima est légèrement décalée. Les auteurs ont donc naturellement suggéré que probablement les mêmes mécanismes opéraient dans les agrégats d'eau dans ce régime d'énergie. Dans un premier temps, la particule chargée produit de l'excitation électronique et de l'ionisation le long de la trace. Dans un second temps, ces excitations ainsi que les paires électrons-trous créées par l'ionisation déposent de l'énergie dans l'agrégat. Cette énergie est transportée à la surface où finalement les molécules sont évaporées. Les études de Bobbert et collaborateurs ont donc mis en évidence que des mécanismes proches de ceux opérant en phase condensée peuvent être observés dans des agrégats de taille importante.

2.2.2 Interaction avec des photons

Lors de l'interaction entre un photon et un agrégat, le photon peut être absorbé par l'agrégat si son énergie correspond à un niveau d'énergie de la cible qui est alors excitée, voire ionisée. Ce processus est appelée l'ionisation résonnante. A

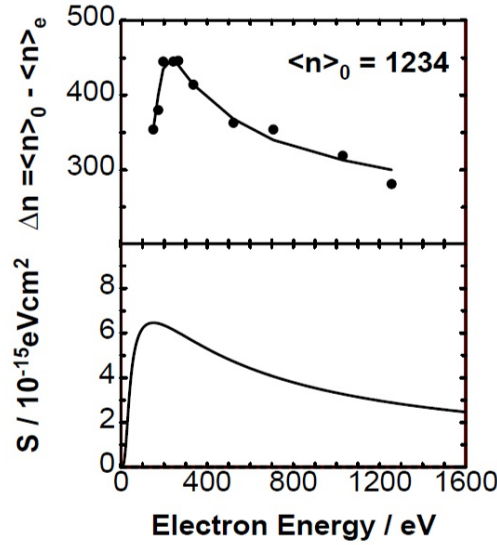


FIGURE 2.10: La courbe supérieure présente une mesure du nombre « moyen » de molécules d'eau évaporées (Δn) suite à l'impact d'électrons en fonction de leur énergie. La courbe inférieure présente le pouvoir d'arrêt calculé pour H_2O [52].

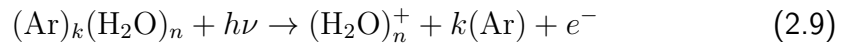
contrario, un photon qui possède une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation de l'agrégat ne peut pas l'ioniser directement. L'agrégat peut aussi absorber simultanément plusieurs photons et ainsi transiter par des états dits « virtuels » jusqu'à son ionisation. Ce processus est appelé ionisation multiphotonique (MPI pour *Multi-Photon Ionization*). Enfin si l'agrégat absorbe plus de photons que nécessaire à son ionisation, l'ionisation sera dite au dessus de la limite de dissociation (ATI pour *Above Threshold Ionization*) et l'électron émis aura alors une énergie cinétique correspondant à l'excès d'énergie. À noter que lorsque l'on soumet un agrégat à un champ laser intense, typiquement $I > 10^{15} \text{ W/cm}^2$, le temps d'interaction entre le rayonnement incident et l'agrégat n'est plus très court comparé au temps de fragmentation. La fragmentation ne se fait donc pas librement, contrairement aux travaux présentés dans ce manuscrit, puisqu'un couplage fort entre le rayonnement électromagnétique et l'agrégat se produit. Ce régime de perturbation électronique intense produit, entre autres, des ions multichargés énergétiques (quelque centaines d'eV), un intense rayonnement X (quelques keV) ainsi que des électrons « chauds ». Dans ce régime de couplage fort, il existe plusieurs autres processus d'ionisation : ionisation par effet tunnel, ionisation par impact d'électrons accélérés dans le champ du laser, recollision, ionisation par suppression de la barrière [56]...

Lors de l'interaction entre des électrons ou des photons et des agrégats d'eau

neutres, les produits ioniques sont pratiquement toujours des agrégats d'eau de forme protonée c'est à dire $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Leur forme non protonée $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ n'est traditionnellement jamais observée au delà de $n=2$. La partie suivante présente des travaux suggérant une explication à cette observation.

2.2.2.1 Les agrégats d'eau ionisés $(\text{H}_2\text{O})_n^+$

En 1986, Shinohara et collaborateurs [57] ont souhaité étudier l'interaction entre des photons de 11,83 eV et 11,62 eV et des agrégats d'eau neutres produits par un jet supersonique. Dans ce type d'expérience, la production d'agrégats d'eau neutres est réalisée par détente supersonique. Un gaz porteur est introduit (ici de l'argon) afin de thermaliser le jet pour évacuer l'excès d'énergie résultant de la formation des agrégats. Les auteurs ont remarqué, pour la première fois, que lorsque la pression d'argon est suffisamment élevée, ils observent des agrégats mixtes d'eau et d'argon de forme $(\text{Ar})_k(\text{H}_2\text{O})_n^+$ et que c'est uniquement lorsqu'ils sont présents que des agrégats d'eau ionisés apparaissent $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ jusqu'à des tailles de $n=10$ après interaction avec les photons. En supposant que les agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ne sont pas accessibles par une transition de type Franck-Condon depuis le parent neutre $(\text{H}_2\text{O})_n$, en remarquant que l'apparition des ions $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ est fortement dépendante de la pression d'argon et que les formes ionisées $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ sont produites systématiquement lorsque des agrégats mixtes $\text{Ar-H}_2\text{O}$ ($(\text{Ar})_k(\text{H}_2\text{O})_n^+$) sont détectés, Shinohara et collaborateurs ont suggéré que les agrégats $(\text{Ar})_k(\text{H}_2\text{O})_n^+$ sont les parents des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n^+$. Dans cette hypothèse, l'énergie déposée dans l'agrégat mixte est utilisée afin d'évaporer des atomes d'argon selon la réaction 2.9. Ce phénomène, plus rapide que le transfert de proton, permet d'obtenir des agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ si tous les atomes d'argon sont évaporés :

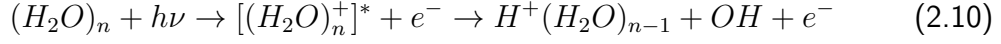


Ces travaux suggèrent que les agrégats ionisés $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ne peuvent donc pas être obtenus à partir d'une cible d'agrégats d'eau neutres $(\text{H}_2\text{O})_n$ mais seulement à partir d'une cible d'agrégats mixtes $\text{Ar}_k(\text{H}_2\text{O})_n$.

Il y a deux possibilités logiques pour supprimer la fragmentation résultant de l'ionisation. La première consiste à tenter de retirer l'excès d'énergie qui est déposée dans l'agrégat *via* un processus appelé *active parent ion cooling*. C'est ce processus qui est mis en jeu dans les travaux de Shinohara mais aussi dans ceux de Jongma [58]. Une autre possibilité consiste à réaliser une ionisation douce, c'est à dire à déposer très peu ou pas d'énergie dans l'agrégat. Nous avons montré dans la partie 2.1.2.3.1 que les ions multichargés lents ont prouvé leur efficacité à réaliser une ionisation douce dans le cas d'autres systèmes [37]. On peut logiquement se demander si cette ionisation peut être suffisamment douce afin d'observer les agrégats ionisés. La réponse à cette question sera apportée dans ce manuscrit.

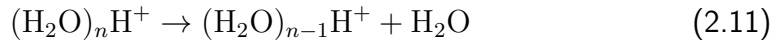
2.2.2.2 La métastabilité des agrégats d'eau

Nous avons vu que suite à l'ionisation d'agrégats d'eau neutres, quelque soit le type de rayonnement utilisé, les fragments obtenus étaient toujours de la forme $(H_2O)_nH^+$. Dans le cas d'une interaction avec un laser on peut écrire la réaction suivante :



où $[(H_2O)_n^+]^*$ est l'agrégat ionisé verticalement (transition de type Franck-Condon). Dans cette réaction, les agrégats protonés sont produits *via* un transfert rapide de proton. Suite à ce transfert, l'énergie en excès est redistribuée au sein de l'agrégat et peut induire la perte d'une ou plusieurs molécules d'eau. Ce phénomène est appelé dissociation métastable. Nous avons introduit ce phénomène dans la section concernant l'interaction avec des électrons, observé par Shukla par la présence d'épaulements sur les pics de la figure 2.8. De nombreuses études ont été menées sur ce phénomène et sur la façon de l'exploiter afin d'obtenir des informations thermodynamiques (principalement) sur les fragments $(H_2O)_nH^+$.

En 1993, Shi et collaborateurs ont étudié l'interaction entre des agrégats d'eau neutres et des photons de 1,95 eV [59]. À cette énergie, l'ionisation des agrégats d'eau neutres se fait par absorption simultanée de plusieurs photons (ionisation multiphotonique). Afin d'analyser les produits ioniques issus de l'interaction, les auteurs ont utilisé un spectromètre de masse à temps de vol de type réflectron. Ils se sont intéressés plus précisément au phénomène de dissociation métastable symbolisée par la réaction :



Le type de spectromètre utilisé est la clé de leur étude. Prenons un exemple pour l'illustrer : dans un spectromètre à temps de vol de type Wiley-MacLaren comme présenté en détail dans la partie dispositif expérimental de ce manuscrit, si la réaction 2.11 se produit, trois cas de figure peuvent se présenter :

- la perte de molécule d'eau neutre intervient directement après l'ionisation et avant le pulse d'extraction. Le physicien détecte le fragment $(H_2O)_{n-1}H^+$;
- la perte de la molécule d'eau a lieu dans la zone d'ionisation-accélération, mais pendant le pulse d'extraction. L'agrégat $(H_2O)_nH^+$ est accéléré dans la zone tandis alors que survient la perte de la molécule d'eau neutre. Le fragment résultant $(H_2O)_{n-1}H^+$ est alors accéléré à son tour par le champ présent dans cette zone mais pendant un temps inférieur à une espèce qui aurait été formée avant l'extraction. L'ion $(H_2O)_{n-1}H^+$ sera alors détecté à une position comprise entre celles des fragments $(H_2O)_nH^+$ et $(H_2O)_{n-1}H^+$. C'est la raison de l'épaulement des pics présents sur certains spectres (voir figure 2.8 par exemple) ;
- la perte de la molécule d'eau neutre intervient dans la zone de vol libre. Les ions n'étant soumis à aucun champ d'accélération, le fragment $(H_2O)_{n-1}H^+$ possède alors la même vitesse que son parent $(H_2O)_nH^+$. L'ion $(H_2O)_{n-1}H^+$

sera alors détecté à la position de son parent c'est à dire $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Il est alors impossible de détecter qu'il y a eu perte de molécule neutre.

Ce dernier cas de figure indiscernable du cas dans lequel cette perte n'a pas lieu dans le cas d'un spectromètre à temps de vol classique est celui qui est exploité dans le spectromètre à temps de vol de type réflectron. Ce spectromètre est doté d'un miroir électrostatique. Généralement, le miroir ralentit les ions jusqu'à inverser leurs vitesses. Les ions les plus énergétiques, donc plus rapides, ont pris de l'avance. Ils pénètrent ainsi plus profondément dans le réflectron et cela leur fait perdre du temps avant d'être à nouveau accélérés à une vitesse supérieure. Il existe une position, en aval du réflectron où la pénalité en temps compense exactement l'avantage des ions les plus énergétiques. Le détecteur est placé dans ce plan de focalisation temporelle des ions de même rapport m/q . En fait, il y a trois modes de fonctionnement du réflectron. La figure 2.11 présente le réflectron utilisé par Wei et collaborateurs afin d'étudier la métastabilité des fragments d'agrégats d'eau issus de l'interaction avec des photons [60]. Lorsqu'un parent métastable $((\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+)$ de masse m_p et

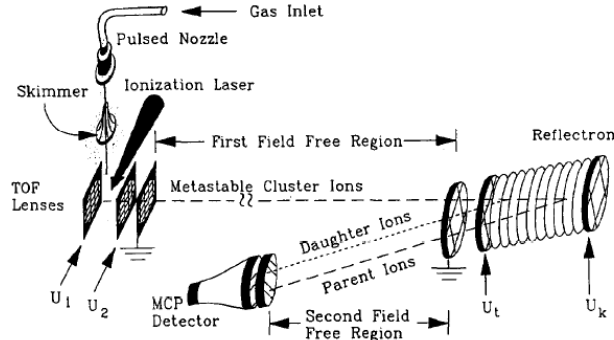


FIGURE 2.11: Principe de l'expérience de Wei et collaborateurs [60] utilisée par Shi et collaborateurs pour l'étude de la métastabilité d'agrégats [59].

d'énergie U_0) se décompose en un ion fils $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}^+$ de masse m_f et une espèce neutre (H_2O) , l'agrégat fils emporte une énergie U_f telle que :

$$U_f = \frac{m_f}{m_p} U_0 \quad (2.12)$$

L'ajustement des tensions U_t (seconde grille du miroir sur la figure 2.11) et U_k (dernière grille du miroir) va permettre de balayer les trois modes de fonctionnement :

- Si $U_t > U_0$ et $U_k = 0$, les agrégats parents et fils sont réfléchis par le premier champ électrique (entre la masse et U_t). Le spectre de masse obtenu est appelé *hard reflection TOF spectrum* ;
- Si $U_f < U_t < U_0$ et $U_k = 0$, les agrégats fils sont réfléchis par le premier champ contrairement aux agrégats parents qui sont « perdus ». Le spectre de masse obtenu contient uniquement les agrégats fils (*daughter only TOF spectrum*) ;

2 État de l'art

- Si $U_t < U_f$ et $U_k < U_0$, les parents et les fils sont réfléchis dans le second champ (compris entre U_t et U_k). Ce mode de fonctionnement est celui habituellement utilisé. Le spectre obtenu contient les fils et les parents (*reflectron TOF spectrum*).

En utilisant ces différents modes, Shi et collaborateurs [59] ont mesuré l'intensité des agrégats parents (I_p) et fils (I_f) dans le cas de l'ionisation multiphotonique induite par des photons de 1,95 eV. Ils ont donc défini et mesuré le rapport D appelé *decay fraction* tel que (voir figure 2.12) :

$$D = \frac{I_f}{I_f + I_p} \quad (2.13)$$

Klots a proposé un modèle évaporatif afin de relier l'énergie de liaison avec ce paramètre D [61]. Shi et collaborateurs l'ont alors appliqué en supposant que l'énergie d'activation pour la dissociation métastable est égale à l'énergie de liaison de l'agrégat. Ils ont ainsi déduit pour la première fois expérimentalement l'énergie de liaison des agrégats d'eau protonés. Les résultats sont présentés sur la figure 2.12. Le graphique présentant l'évolution du *decay fraction* montre qu'il augmente

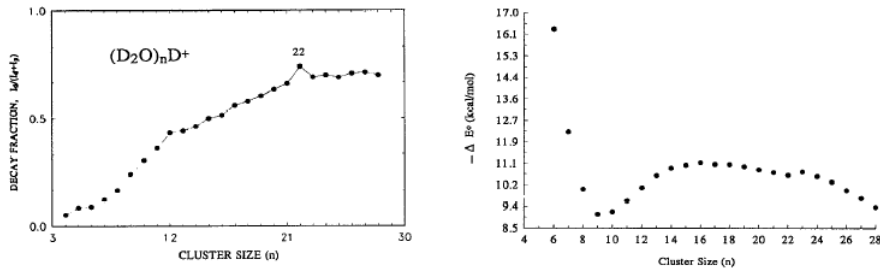


FIGURE 2.12: A gauche, mesure du rapport D (*decay fraction* voir l'équation 2.13 pour sa définition) en fonction de la taille de l'agrégat [59]. À droite, mesure expérimentale de l'énergie de liaison des agrégats d'eau protonés en fonction de leur taille n .

avec n , cela signifie que plus l'agrégat est gros plus il évapore de molécules d'eau. La valeur de D pour $n=22$ est trouvée plus importante que ses proches voisins. En 2006, Dong et collaborateurs ont réalisé le même type d'expérience en utilisant des photons de 26,5 eV [7]. L'accord obtenu sur les mesures des valeurs de D (*decay fraction*) est excellent. Shi et collaborateurs ont conclu qu'il est plus facile pour l'agrégat $(H_2O)_{22}H^+$ de perdre une molécule d'eau que ses voisins ($n=21$ et $n=23$) renforçant ainsi le caractère magique du $n=21$ dû à sa structure en dodécaèdre [62]. Dong et collaborateurs n'ont pas eu la même explication puisqu'ils n'ont pas trouvé de signature expérimentale particulière prouvant la stabilité de $n=21$. Ils ont remarqué simplement une instabilité importante du $n=22$ au regard de la dissociation métastable supposant alors que la stabilité de $n=21$ était le fruit de l'instabilité de $n=22$.

2.2 Interaction d'agrégats d'eau neutres avec différents types de rayonnements

En 1999, Radi et collaborateurs ont utilisé le même procédé afin d'étudier la métastabilité des fragments issus de l'interaction entre des agrégats d'eau neutres et un laser femtoseconde (photons de 1,5 eV) [11]. Les auteurs ont étudié, pour la première fois, la métastabilité des agrégats doublement chargés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2^{2+}$. De plus, ils ont mesuré que la taille d'apparition du doublement chargé est $n=37$. Cette taille est très proche de celle observée pour l'ionisation par impact électronique ($n=35$).

En 2006, Dong et collaborateurs ont utilisé la mesure du *decay fraction* D afin de déduire la constante de dissociation unimoléculaire appelée k à l'aide la formule 2.14

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - D) \quad (2.14)$$

où t est le temps de vol de l'ion parent dans la première zone de vol libre. À l'aide l'une approche classique de la théorie RRK [63], ils ont estimé les énergies de dissociations E_{disso} des réactions $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+ \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ pour $10 < n < 21$ avec la formule 2.15.

$$k = \nu(1 - E_{\text{bind}}/E_{\text{disso}})^{S-1} \quad (2.15)$$

où ν est une constante (typiquement 10^{13} s^{-1}), E_{bind} est l'énergie de liaison de l'agrégat protoné et S est le nombre de degrés de liberté approximé par $S=(6,6 \cdot n-6)$ valable pour $9 < n < 21$ [59]. Ne connaissant pas l'énergie d'activation, il ont émis l'hypothèse que cette dernière est égale à l'énergie de liaison de l'agrégat (E_{bind} dans la formule 2.15 à la place de $E_{\text{activation}}$ dans la théorie RRK). Les valeurs des énergies de liaisons sont extraits des travaux présentés de Shi et collaborateurs [59] (présentés ci dessous). La table 2.1 présente un récapitulatif de leurs mesures.

Ils ont alors proposé le scénario suivant : un photon de 26,5 eV est absorbé par $(\text{H}_2\text{O})_n$, une partie de l'énergie (appelé VIE pour *Vertical Ionization Energy* et supposée constante avec n , $\text{VIE} = 11 \text{ eV}$) est utilisée pour le transfert rapide de proton produisant l'espèce parent $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}^+$. Le reste de l'énergie est alors emporté par l'électron. Le minimum d'énergie nécessaire au transfert de proton est notée ΔH_n (quatrième colonne du tableau 2.1) et la différence entre l'énergie déposée dans l'agrégat (VIE) et ΔH_n est notée E_{excess} . À l'aide d'un cycle thermodynamique (voir figure 2.13), ils constatent que l'énergie excédentaire ne suffit pas pour induire la dissociation métastable. Ceci se visualise dans la table 2.1 en observant que $E_{\text{excess}} < E_{\text{disso}}$. Or l'évaporation est observée expérimentalement. Ils suggèrent donc que l'énergie nécessaire à la dissociation ne provient pas seulement du photon absorbé mais aussi de l'énergie interne de l'agrégat neutre (notée E_{therm}) issue de la température de l'agrégat au sein du jet. Sous cette hypothèse, $E_{\text{therm}} = E_{\text{disso}} - E_{\text{excess}}$, comme il y a kT d'énergie par degré de liberté et que le nombre de degrés de liberté dans l'agrégat de taille n est approximé par $(6,6 \cdot n-6)$ valable pour $9 < n < 21$ [59], il est possible de déduire la température T des agrégats en utilisant la formule $E_{\text{therm}} = kT(6,6n-6)$. Ils en déduisent ainsi une température des agrégats dans le jet. Il apparaît que cette dernière augmente avec la taille de l'agrégat.

2 État de l'art

n	E_{disso} (en eV) ^a (H ₂ O) _{n-1} H ⁺	$-\Delta_a H_{n-1,n}$ (eV) ^b	$-\Delta_b H_{n,n+1}$ (eV) ^c	$-\Delta H_n$ (eV) ^d (H ₂ O) _n	E_{excess} (eV) ^e (H ₂ O) _{n-1} H ⁺	E_{therm} (eV) ^f (H ₂ O) _n	Temp (K) ^a (H ₂ O) _n
2		1,409	0,456	11,730			
3		0,872	0,529	10,777			
4		0,759	0,383	10,435			
5		0,581	0,356	10,059			
6		0,520	0,454	9,834			
7		0,464	0,697	9,768			
8		0,522	0,391	10,002			
9		0,424	0,497	9,871			
10	1,298	0,381	0,259	9,943	1,057	0,242	47
11	1,290	0,386	0,622	9,822	1,178	0,112	20
12	1,441	0,404	0,445	10,058	0,940	0,500	79
13	1,647	0,426	0,495	10,099	0,898	0,749	109
14	1,886	0,447	0,369	10,168	0,830	1,056	142
15	2,126	0,460	0,466	10,090	0,907	1,219	152
16	2,347	0,465	0,439	10,096	0,901	1,446	169
17	2,519	0,470	0,540	10,070	0,927	1,592	174
18	2,705	0,467	0,368	10,140	0,856	1,848	190
19	2,843	0,467	0,529	10,040	0,955	1,888	184
20	2,992	0,457	0,446	10,103	0,892	2,100	193
21	3,127	0,458		10,092	0,908	2,219	194

TABLE 2.1: (a) : calculé par Dong et collaborateurs à l'aide de la formule 2.14 [7].

(b) : extrait de [59] ainsi que webbook.nist.gov.

(c) : extrait de [70, 65].

(d) : calculé à partir du cycle thermodynamique de la figure 2.13.

(e) : $E_{excess} = \text{VIP}(11.0 \text{ eV}) - \Delta H_n$.

(f) : $E_{therm} = E_{dissoc} - E_{excess}$.

En 2007, Belau et collaborateurs [66] ont étudié la photoionisation d'agrégats d'eau neutres par rayonnement synchrotron entre 10 et 14 eV avec une résolution de 50 meV. Avec les mêmes méthodes, ils ont mesuré un *decay fraction* comparable à ceux de Shi, Radi et Dong. De plus ils ont obtenu des énergies d'apparition des agrégats d'eau protonés, c'est à dire l'énergie minimale des photons nécessaire à l'apparition de l'espèce (H₂O)_nH⁺ ($E_{apparition} \geq \text{VIE}$). Ils constatent que les énergies d'apparition mesurées expérimentalement ne sont pas en accord avec celles calculées théoriquement [67, 68, 69]. Contrairement aux calculs réalisés à 0 K, il existe un grand nombre de conformations à cette température d'expériences (160 K $\pm$ 40 K), la valeur expérimentale est donc moyennée sur ces paramètres. Cependant en supposant que ces énergies d'apparitions sont égales aux énergies d'ionisation et à l'aide d'un cycle thermodynamique relativement similaire à celui de la figure 2.13, ils ont évalué pour la première fois l'énergie de dissociation des

2.2 Interaction d'agrégats d'eau neutres avec différents types de rayonnements

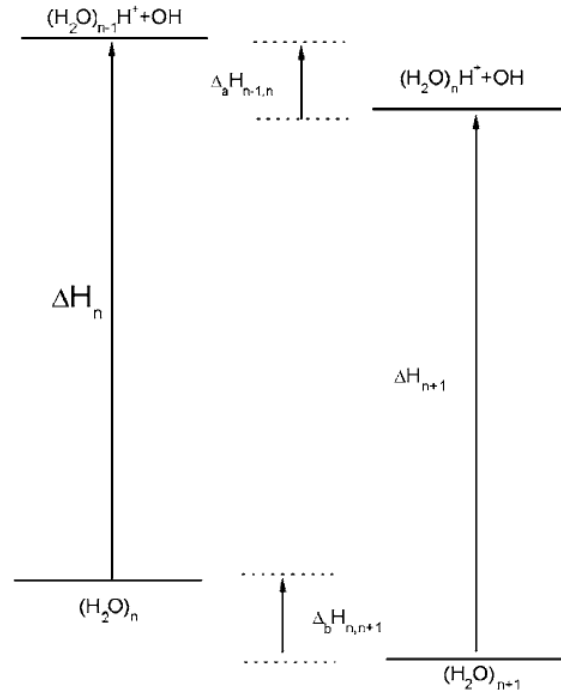


FIGURE 2.13: Diagramme thermodynamique d'énergie pour les agrégats d'eau [7]

agrégats d'eau neutres (de la réaction $(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O}$). La table 2.2 présente ces résultats. L'énergie de dissociation décroît lorsque la taille de l'agrégat

agrégat	énergie de dissociation (en eV)
$(\text{H}_2\text{O})_3$	$0,832 \pm 0,104$
$(\text{H}_2\text{O})_4$	$0,686 \pm 0,083$
$(\text{H}_2\text{O})_5$	$0,697 \pm 0,094$
$(\text{H}_2\text{O})_6$	$0,582 \pm 0,083$
$(\text{H}_2\text{O})_7$	$0,499 \pm 0,083$
$(\text{H}_2\text{O})_8$	$0,458 \pm 0,083$
$(\text{H}_2\text{O})_9$	$0,385 \pm 0,104$

TABLE 2.2: Énergie de dissociation pour des agrégats d'eau neutres de la réaction : $(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O}$ [66].

augmente. Afin d'interpréter ces résultats, les auteurs ont suggéré que la variation de la « force » de la liaison hydrogène avec la taille de l'agrégat pouvait être un paramètre important dans l'évolution des énergies de dissociation. Cependant, les résultats théoriques de Su et collaborateurs [70] prédisent que la « force » des liaisons hydrogène croît avec la taille de l'agrégat jusqu'à $n=5$ puis décroît au delà jusqu'à atteindre 0,248 eV dans le *bulk*. La correspondance n'est donc pas tout à fait parfaite puisque dans le cas de l'interprétation de Belau et collaborateurs la force devrait décroître à partir du trimère.

Ces résultats issus de différents groupes démontrent comment déduire des propriétés thermodynamiques d'agrégats d'eau à partir de mesures expérimentales. Ils permettent aussi de fixer des ordres de grandeurs de valeurs qui seront utilisées pour discuter des résultats présentés dans ce manuscrit. Cependant, ils se concentrent uniquement sur la perte de molécules neutres et non sur la fragmentation en différents fragments chargés. À notre connaissance, une seule mesure préliminaire concernant la fragmentation d'agrégats d'eau est disponible dans la thèse de S. Legendre [22]. Dans cette expérience, la fragmentation a été induite par collision avec des ions lourds rapides.

2.2.3 Collision avec des ions lourds rapides

Des résultats préliminaires concernant l'ionisation et la dissociation d'agrégats d'eau neutres induites par collision avec des ions lourds rapides (Ni^{25+} à 11,7 MeV/A) ont été présentés dans la thèse de S. Legendre [22]. Dans ce domaine de vitesse, l'ionisation et l'excitation sont les processus dominants. Dans cette expérience de faisceaux croisés, les agrégats d'eau neutres sont produits par un jet supersonique puis interagissent avec des ions multichargés rapides produits par la Sortie Moyenne Énergie de l'accélérateur GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds). Les fragments chargés sont analysés en coïncidence en utilisant la spectroscopie d'impulsion d'ions de recul (COLTRIMS pour *COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy*). Cette technique associe un détecteur à localisation à un spectromètre de temps vol permettant alors d'identifier et de mesurer les vecteurs impulsion des différents fragments chargés produits lors de la collision. S. Legendre a observé à l'issue de l'interaction, des agrégats d'eau protonés de formule $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. La figure 2.14 représente l'intensité de ces fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de leur taille n . L'intensité décroît avec la taille n de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ et suit une loi exponentielle décroissante (ajustement en rouge sur la figure 2.14). Le nombre magique $n=4$ est visualisé sur la distribution puisque son intensité est anormalement haute par rapport à ses voisins (environ 20% plus haute que la valeur située sur la courbe exponentielle). Il n'a pas été observé d'agrégats doublement chargés. Sans doute la taille d'apparition est elle supérieure à celle des agrégats produits ici (rappelons que ces tailles d'apparition ont été mesurées à $n=35$ avec des électrons et $n=37$ avec des photons). Enfin ce type d'expérience permet aussi de déterminer les distributions d'énergie cinétique des fragments avec une haute résolution ([71, 22, 72]).

2.3 Motivations

À notre connaissance, il n'existe aucune étude concernant la fragmentation d'agrégats d'eau neutre induite par collision avec des ions multichargés de basse vitesse (< 1 u.a.), c'est à dire dans un régime de capture électronique dominant. Un

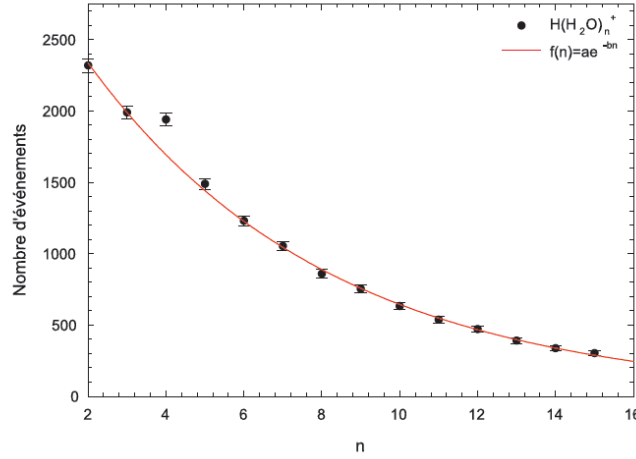


FIGURE 2.14: Intensité des agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de n , obtenues lors de l'interaction entre des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A sur des agrégats d'eau neutres $(\text{H}_2\text{O})_p$ [22].

premier objectif est donc d'étudier l'influence de l'énergie déposée dans les agrégats d'eau neutres sur les *patterns* de fragmentation dans ce régime. Les observables accessibles seront les distributions des fragments et leurs énergies cinétiques.

Comme nous l'avons illustré dans la partie concernant les agrégats de fullerènes, des comportements surprenants peuvent être attendus des agrégats lorsqu'ils sont multichargés. Un second objectif est donc d'étudier comment les agrégats d'eau réagissent lorsqu'ils sont multi-ionisés. Dans ce but, des projectiles fortement multichargés seront utilisés. Ce second objectif posera nécessairement la question de la mobilité de la charge au sein de ces agrégats. Pour cela, des mesures en multi-coïncidence seront réalisées. Ces études expérimentales seront complétées par des calculs de dynamique moléculaire réalisés par nos collaborateurs théoriciens sur des agrégats doublement chargés [13].

Dans le cas de projectiles fortement multichargés, un faible transfert d'énergie dans des agrégats de sodium a été mis en évidence. Cette propriété, si elle peut être extrapolée aux agrégats d'eau, sera utilisée afin de tenter de supprimer la dissociation systématique du système à l'issue de l'ionisation dans l'optique d'observer éventuellement des agrégats de forme $(\text{H}_2\text{O})_n^+$.

De nombreuses études concernant la métastabilité des agrégats d'eau ont été réalisées à l'aide d'autres rayonnements que des ions multichargés. Ces études ont montré que l'évaporation de molécules d'eau se produisait sur des échelles de temps de l'ordre de la μs . Un de nos objectifs est donc d'étudier si ces phénomènes ont lieu lorsque des ions sont utilisés afin de perturber le système.

Comme présenté dans ce chapitre, les ions multichargés permettent une excitation électronique intense et brève (sub-femtoseconde). Le retrait des électrons se fait en première approximation selon le principe de Franck-Condon (c'est à dire sans

mouvement des noyaux). Cette approximation est souvent utilisée lors de calculs de chimie quantique sur les propriétés des agrégats d'eau chargés et donc extrêmement pertinente dans la confrontation expérience/théorie.

Dans les généralités présentées dans ce chapitre, nous avons présenté que la vitesse des ions permettait de se placer dans des régimes différents. En faisant varier cette vitesse, nous comparons la fragmentation d'agrégats d'eau neutres obtenue par impact d'ions dans un régime de capture dominant ($v = 0,3$ u.a.) à celle obtenue par impact d'ions dans un régime d'ionisation dominant ($v = 22$ u.a.). Dans ces deux régimes, des études sur la dissociation de petites molécules indiquent que la capture peut s'effectuer sur des électrons de valence ou interne de valence dépendant de la charge du projectile [73, 74]. Ainsi si les électrons qui sont mis en jeu ne sont pas les mêmes, la fragmentation de l'agrégat sera différente. L'objectif est ici d'étudier l'influence de la vitesse du projectile sur la fragmentation d'agrégats d'eau neutres.

En dépit de l'utilisation de mesures en multi-coïncidence, les expériences de collision entre des ions multichargés et des agrégats d'eau neutres connaissent certaines limitations. En effet, la méconnaissance de la taille de départ de l'agrégat d'eau, ce qui, associé à l'émission de particules neutres rend difficile l'exploitation du bilan de la fragmentation ainsi que la comparaison avec la théorie. Dans ce cadre, il nous semble alors pertinent de tenter de sélectionner la cible avant la collision, ce que nous nous proposons de commencer à développer avec des agrégats chargés.

3 Méthodes expérimentales

3.1 Introduction

Le principe de cette expérience (figure 3.1) consiste à réaliser une interaction entre une cible d'agrégats d'eau neutres et un faisceau d'ions multichargés. Ce sont des expériences dites de faisceaux croisés. Les agrégats, produits dans une source à agrégation gazeuse et le faisceau d'ions multichargés, produit dans une source à résonance cyclotronique (ECR en anglais pour *Electron Cyclotron Resonance*), vont se croiser et interagir. Les fragments chargés de la cible sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol. Par le passé, ce dispositif expérimental a permis d'étudier des agrégats de sodium [75], de fullerène [40], et plus récemment d'hydrocarbures aromatiques polycycliques [76] ainsi que de biomolécules [43]. L'étude d'agrégats d'eau a cependant nécessité un développement expérimental particulier de la source d'agrégation qui sera présenté dans la partie 3.2.2.

Dans une première partie, les différents éléments qui constituent le dispositif expérimental seront décrits en détail. Dans une seconde partie, les différentes étapes de l'analyse des données seront présentées.

3.2 Dispositif expérimental

3.2.1 La source ECR

Les ions multichargés sont produits dans une source ECR [78]. Ils sont extraits d'un plasma chaud et dense confiné magnétiquement. L'interaction avec une onde électromagnétique de chauffage communique de l'énergie aux électrons. Ces électrons rapides ainsi créés peuvent alors ioniser les atomes neutres à accélérer ou les ions faiblement chargés du plasma. L'état de charge de ces derniers se trouve alors augmenté.

3.2.1.1 Chauffage des électrons

Dans ce type de source, les atomes à accélérer sont généralement introduits sous forme de gaz dans une enceinte sous vide (de l'ordre de 10^{-7} mbar) puis ionisés. Cette ionisation est réalisée par des électrons énergétiques (par exemple, l'ionisation de l' Ar^{17+} vers l' Ar^{18+} nécessite un électron de 4,2 keV au minimum). Lorsque des électrons (de charge e et de masse m) se déplacent dans un champ

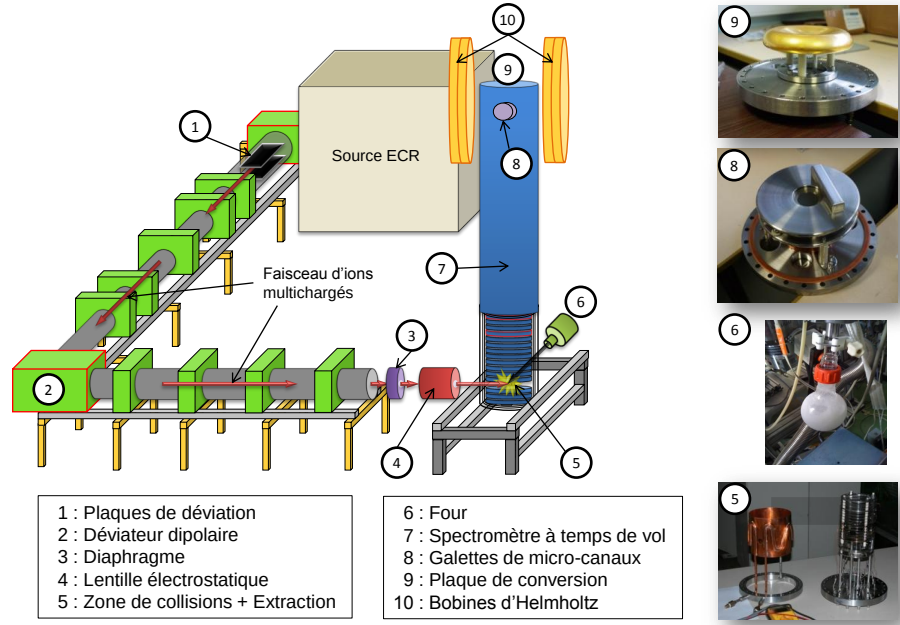


FIGURE 3.1: Schéma général du dispositif expérimental. Brièvement, les ions multichargés sont produits par la source ECR, guidés jusqu'au dispositif expérimental par une ligne de transport magnétique. Une source à thermalisation gazeuse permet la production et l'acheminement d'agrégats d'eau neutres au niveau de la zone d'interaction. Les fragments chargés produits sont analysés grâce à un spectromètre de masse à temps de vol [77].

magnétique $\mathbf{B}$, ils subissent la force de Lorentz et tournent alors autour des lignes de champ. Leur fréquence de rotation est appelée fréquence cyclotron (ω_{cyc} en Hz). Le principe de chauffage est le suivant : une onde électromagnétique de fréquence (ω_{hf}) égale à la fréquence cyclotron est injectée dans le plasma afin de produire un phénomène de résonance pouvant se traduire par un transfert d'énergie à l'électron. Cette résonance n'intervient que lorsque l'équation ci-dessous est vérifiée :

$$\omega_{hf} = \omega_{cyc} = 2\pi \frac{e * B}{m} \quad (3.1)$$

À chaque passage dans une zone de résonance, l'électron subit un gain d'énergie. Il peut s'agir d'un gain positif ou négatif ; on parle alors de chauffage stochastique.

3.2.1.2 Structure magnétique

La structure magnétique constitue la partie essentielle de la source. Un confinement optimal des électrons assure l'efficacité d'ionisation. La structure magnétique est composée d'un champ axial (figure 3.2) et d'un champ radial. Le champ résultant possède un minimum au centre de la chambre où la résonance est obtenue

(ligne horizontale en pointillés) et croît dans toutes les directions (puits magnétique). L'onde injectée possède une fréquence de 14,5 GHz, ce qui correspond en utilisant l'équation 3.1 à un champ nécessaire à la résonance de 5180 gauss. Techniquement, le champ magnétique axial est produit par des solénoïdes et des aimants permanents tandis que le champ radial est généré par un hexapôle.

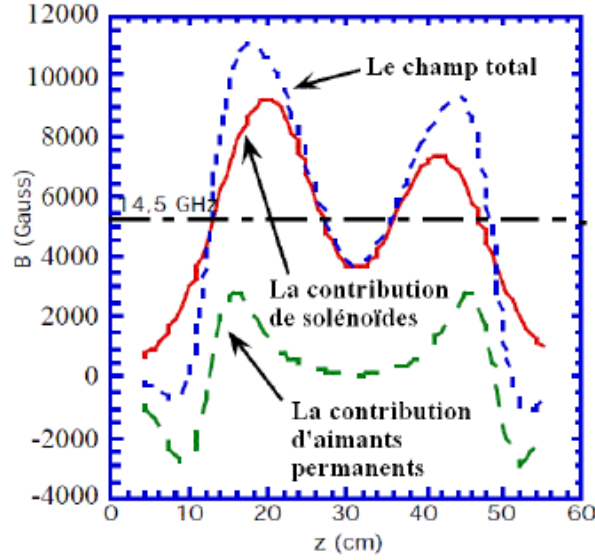


FIGURE 3.2: Champ magnétique axial de la source ECR SUPERSHYPIE [79] utilisée pendant ce travail.

3.2.1.3 Performances de la source

À l'aide d'un champ électrique statique, plusieurs types d'éléments chargés sont extraits simultanément. Afin de séparer ces différentes espèces, un spectromètre magnétique (dipôle) est utilisé. Il permet de séparer les espèces en fonction de leur rapport masse sur charge (m/q). Des gaz isotopiques (^{129}Xe ou ^3He par exemple) sont utilisés afin d'assurer une séparation entre deux éléments de même rapport m/q . Le champ B_{dip} à appliquer dans le dipôle est déduit de la rigidité magnétique $B_{dip}\rho$ donnée par l'équation :

$$B_{dip}\rho = \sqrt{\frac{2mU_{source}}{q}} \quad (3.2)$$

où m et q sont respectivement la masse et la charge des ions, ρ le rayon qu'ils décrivent dans le champ et U_{source} la tension d'extraction des ions. Les intensités typiques des faisceaux d'ions sont présentées dans la table 3.1. La source est placée sur une plateforme haute tension permettant de produire des faisceaux dans une gamme d'énergie de 1,5 à 25 keV par charge. La gamme des tensions accessibles

Ion	Intensité (en e μ A)	Ion	Intensité (en e μ A)
He ⁺	1500	Ar ⁸⁺	250
He ²⁺	1500	Ar ¹⁶⁺	1,9
O ⁶⁺	450	Xe ²³⁺	11

TABLE 3.1: Intensités typiques de quelques faisceaux d'ions multichargés produits par la source SUPERSHYPIE. Les mesures sont effectuées après le dipôle d'analyse sur une cage de Faraday [79].

ainsi que la rigidité magnétique maximale ($(B_{dip}\rho)_{max}=0,136 \text{ T.m}$) du dipôle imposent certaines limitations. Concrètement, un ion $^{129}\text{Xe}^{20+}$ extrait à 15 kV par charge possède une énergie cinétique de 300 keV et donc une vitesse de 0,3 u.a ($1 \text{ u.a.} = 2,1877 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$). Dans le cas d'une étude en fonction de la charge du projectile en maintenant sa vitesse constante, un ion $^{129}\text{Xe}^{3+}$ pourrait être un candidat. La tension alors nécessaire pour obtenir cet ion avec une vitesse de 0,306 u.a est de 99 kV. Or la gamme de tension accessible est comprise entre 1,5 kV et 25 kV. La tension d'extraction n'est cependant pas toujours le facteur limitant. Étudions le cas d'un ion $^{129}\text{Xe}^{+}$ qui serait extrait à une tension de 15 kV, la formule 3.2 permet de déduire que sa rigidité est de 0,197 T.m. Cette dernière est supérieure à la rigidité magnétique maximale, cela implique que même si cet ion est extrait de la source, il ne pourra pas passer à travers le dipôle d'analyse.

3.2.1.4 Ligne du faisceau d'ions multichargés

A la sortie du dipôle, le faisceau pénètre dans la ligne de transport. Elle est constituée d'une succession d'éléments d'optique ionique : dipôles, quadripôles, déviateurs pilotés par un programme de commande LABVIEW. Le vide dans la ligne est assuré par deux pompes turbomoléculaires et deux pompes cryogéniques permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-9} mbar. La ligne est équipée de boîtes de diagnostics comprenant des imageurs à fils ainsi que des cages de Faraday. Enfin la ligne L3, sur laquelle le dispositif expérimental est installé, possède une transmission élevée de l'ordre de 80% entre la sortie du dipôle d'analyse et la zone de collision.

3.2.2 La source d'agrégats

Une méthode utilisée pour produire des agrégats neutres consiste à partir de molécules isolées en phase gazeuse, de les condenser et d'arrêter le phénomène suffisamment tôt afin d'obtenir des agrégats. La source présentée ici repose sur ce principe, c'est une source à thermalisation gazeuse inspirée de celle utilisée par C. Bréchignac et collaborateurs [80].

Il a été nécessaire de modifier cette source afin de pouvoir former des agrégats d'eau. Dans sa version antérieure, la mise en phase gazeuse des molécules isolées était réalisée en évaporant une poudre dans un four situé à l'intérieur de la cloche

de la source. Dans notre expérience (figure 3.3), la mise en phase gaz se fait en remplissant un ballon d'eau pure. Ce dernier est placé sous vide et chauffé par un chauffe-ballon régulé en température (typiquement 40°C). Les molécules d'eau en phase gazeuse entrent alors dans une enceinte sous l'effet d'entraînement d'un jet d'hélium gazeux (flux de $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) sous une pression de quelques millibars. La ligne d'injection du mélange gazeux est régulée en température par un couple cordon chauffant/thermocouple. La température de la ligne est maintenue au delà de celle du ballon (typiquement 50°C) pour prévenir une condensation de l'eau sur les parois de ce tube.

Le mélange gazeux pénètre ensuite dans un canal de condensation refroidi à -180°C par une circulation d'azote liquide. Dans le canal de condensation la vapeur d'eau est en sursaturation. Elle se condense alors, ce qui entraîne la formation et l'augmentation de la taille des agrégats par « accrétion » de molécules. L'ajout d'une molécule d'eau laisse à l'agrégat un excès d'énergie interne égal à l'énergie de liaison (typiquement pour attacher une molécule d'eau à $(\text{H}_2\text{O})_9$ l'énergie de liaison est de $0,497\text{ eV}$ [7]). Cet excès d'énergie est évacué par collision avec l'hélium. C'est le phénomène de thermalisation qui permet de stabiliser l'agrégat nouvellement créé. Les agrégats d'eau et le gaz porteur sortent de la source par un diaphragme de $1,5\text{ mm}$. Ils entrent dans une chambre à vide, où une pression de $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ est assurée par une pompe turbo moléculaire de type *drag*. En pénétrant dans cette zone, le gaz se détend et forme un faisceau dit moléculaire. Les agrégats sont accélérés dans le flux d'hélium à une vitesse qui dépend de leur masse. L'effet d'entraînement de l'hélium est moins efficace pour les agrégats lourds, ce phénomène est appelé le « glissement des vitesses » [81]. Par un écorceur, le faisceau formé pénètre ensuite dans un étage de pompage différentiel (cf. figure 3.4) dans lequel règne une pression de $2 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ obtenue à l'aide d'une pompe turbo moléculaire. Cet étage de pompage différentiel est nécessaire pour assurer un vide poussé dans la zone d'interaction. Le temps mis par les agrégats dans cette zone est estimée à 1 ms . Ils peuvent évacuer un éventuel excès d'énergie interne emmagasiné lors de la nucléation. Enfin, par un second écorceur, le faisceau entre dans la zone d'interaction au centre de laquelle il va rencontrer le faisceau d'ions multichargés. Les résidus ioniques sont alors analysés par un spectromètre à temps de vol décrit ci-dessous.

3.2.3 Le spectromètre à temps de vol

La spectrométrie de masse est une technique qui permet de détecter et d'identifier un ensemble de particules chargées. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse d'espèces chargées en fonction de leur rapport masse sur charge (m/q). Elle est utilisée dans de nombreux domaines scientifiques : physique, chimie, biologie, médecine... Par la suite la technique de spectrométrie à temps de vol utilisée dans ces expériences est présentée.

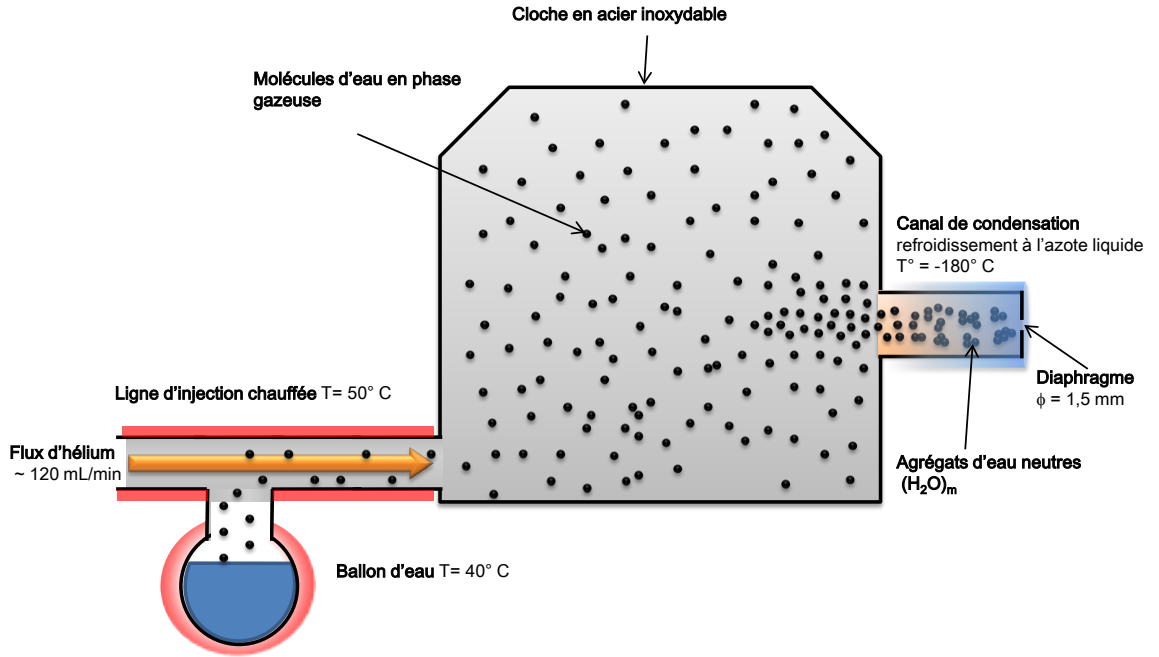


FIGURE 3.3: Schéma de la source d'agrégats d'eau neutres.

3.2.3.1 Principe de la spectrométrie de masse à temps de vol

Dans ce type de spectromètre, les particules sont ionisées au préalable dans une zone dans laquelle règne un champ électrique $\vec{E}$. Les particules de masse m et de charge q sont alors accélérées par le champ électrique et possèdent donc en fin d'accélération une vitesse v donnée par :

$$v = \sqrt{\frac{2qE}{m}} \quad (3.3)$$

Il suffit alors de faire dériver les particules librement (en absence de champ électrique) à la vitesse v dans une zone de longueur L . Leur temps de vol T dans cette zone est :

$$T = \frac{L}{v} = \frac{L}{\sqrt{2E}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (3.4)$$

Le temps de vol T est donc caractéristique du rapport m/q . C'est cette propriété qui est exploitée afin de séparer temporellement les ions de rapport différent. C'est le principe du spectromètre de type *Wiley-McLaren* [82].

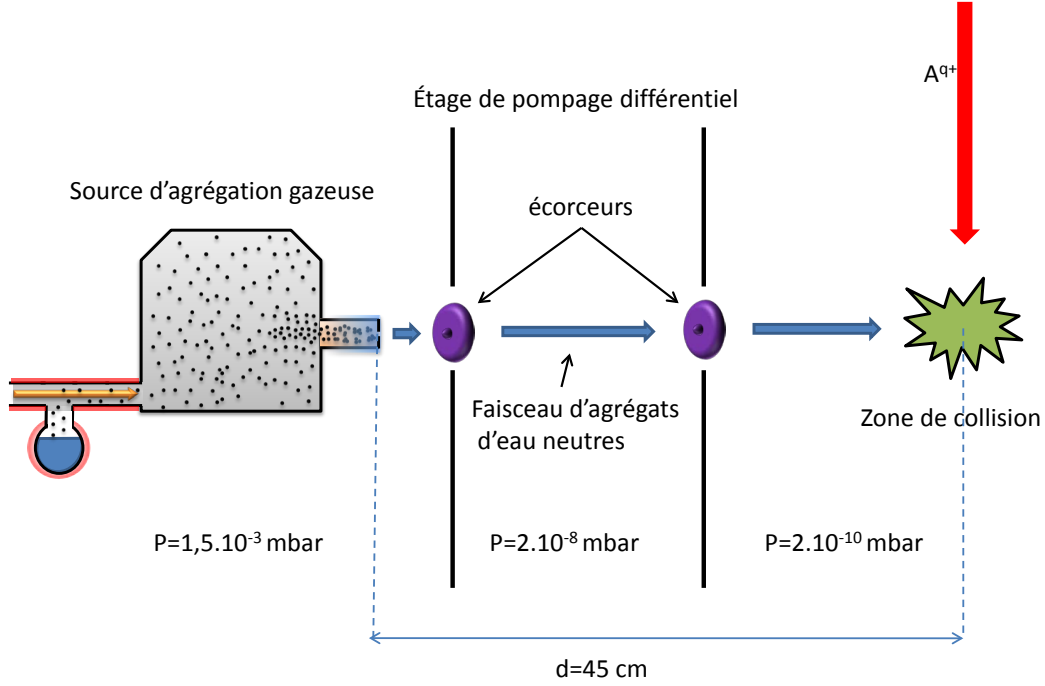


FIGURE 3.4: Schéma de la ligne de faisceau d'agrégats présentant les différents étages de pompages différentiels. Les pressions sont données sans flux d'hélium.

3.2.3.2 Description mathématique

Les agrégats d'eau neutres entrent dans le spectromètre dans la région 1 (voir figure 3.5 du spectromètre à temps de vol) où ils interagissent avec le faisceau d'ions multichargés. Les fragments ioniques produits sont ensuite extraits par un champ électrostatique $\vec{E}_1$ puis accélérés dans la région 2, dite zone d'accélération par le champ $\vec{E}_2$. Les produits ioniques dérivent ensuite librement dans la région 3, la zone de vol libre, où ils peuvent être soumis à un champ perpendiculaire à l'axe du spectromètre $\vec{E}_3$ qui a pour effet de compenser la vitesse initiale $\vec{v}_0$ des agrégats à la sortie de la source afin de les diriger vers le détecteur. Les produits ioniques de différents rapports m/q sont séparés dans cette région. Enfin les ions sont accélérés fortement par le champ $\vec{E}_4$ régnant dans la zone de détection (région 4). Soit une particule de masse m et de charge q , partant avec la vitesse v le long de l'axe du spectromètre de la position x (voir figure 3.5 une illustration). Les différentes notations utilisées peuvent être trouvées sur la figure 3.5. En appliquant le principe fondamental de la dynamique, les temps de vol $T_i(x, v)$ sont déduits dans la i ème région. Le temps de vol T total est alors donné par la relation $T = \sum_{i=1}^4 T_i(x, v)$ avec :

$$T_1(x, v) = \frac{m}{qE_1} \left(\sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} V_a} - v \right) \quad (3.5)$$

$$T_2(x, v) = \frac{m}{qE_2} \left(\sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} \left(V_a \frac{x}{A} + V \right)} - \sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} V_a \frac{x}{A}} \right) \quad (3.6)$$

$$T_3(x, v) = \frac{L}{\sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} \left(V_a \frac{x}{A} + V \right)}} \quad (3.7)$$

$$T_4(x, v) = \frac{m}{qE_4} \left(\sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} \left(V_a \frac{x}{A} + V + (V_{plaque} - V) \right)} - \sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} \left(V_a \frac{x}{A} + V \right)} \right) \quad (3.8)$$

3.2.3.3 Description technique

Dans la suite, les différentes zones du spectromètre de type *Wiley-McLaren* modifié par Chandezon et collaborateurs [83] sont décrites.

3.2.3.3.1 Zone d'ionisation-accélération

La zone d'ionisation-accélération est constituée des régions 1 et 2 (voir figure 3.5). La région 1, longue de 11 cm consiste en une plaque circulaire en acier inoxydable de 130 mm de diamètre suivie de dix électrodes équidistantes en forme d'anneaux, de diamètre extérieur de 130 mm et de diamètre intérieur de 90 mm, séparés par des isolants en céramique. Enfin, elle se termine par un dernier anneau sur lequel est apposée une grille en nickel de transmission 90%. Les anneaux 3 et 4 possèdent une géométrie particulière permettant de laisser passer à la fois le faisceau d'ions multichargés et le faisceau d'agrégats. Le champ électrique $\vec{E}_1$ présent dans la zone 1 permet d'extraire les fragments positifs obtenus suite à la collision. Ce champ est produit en appliquant une différence de potentiel entre la première électrode (portée à $V_a=2,145$ kV) et la dernière de cette région qui est reliée à la masse. La pulsation de V_a est obtenue par un commutateur haute tension. La région 2, longue de 3 cm, possède deux anneaux intermédiaires équidistants et se termine par une grille similaire à la précédente. Cette dernière est portée à un potentiel $V=-4$ kV. La différence de potentiel entre la grille portée à V et la grille à la masse entre la zone 1 et 2 permet de produire le champ $\vec{E}_2$. Afin d'assurer l'homogénéité des champs électriques créés dans la zone d'ionisation-accélération, les anneaux adjacents des régions 1 et 2 sont reliés respectivement par des résistances de $2,2$ k Ω et de $1,104$ M Ω . Enfin un écran thermique en inox dans lequel circule de l'azote liquide entoure la zone d'extraction. Celui-ci a pour effet de piéger le gaz résiduel, un vide de l'ordre de 10^{-10} mbar est alors atteint permettant de limiter les effets de pollution dans les spectres de masse.

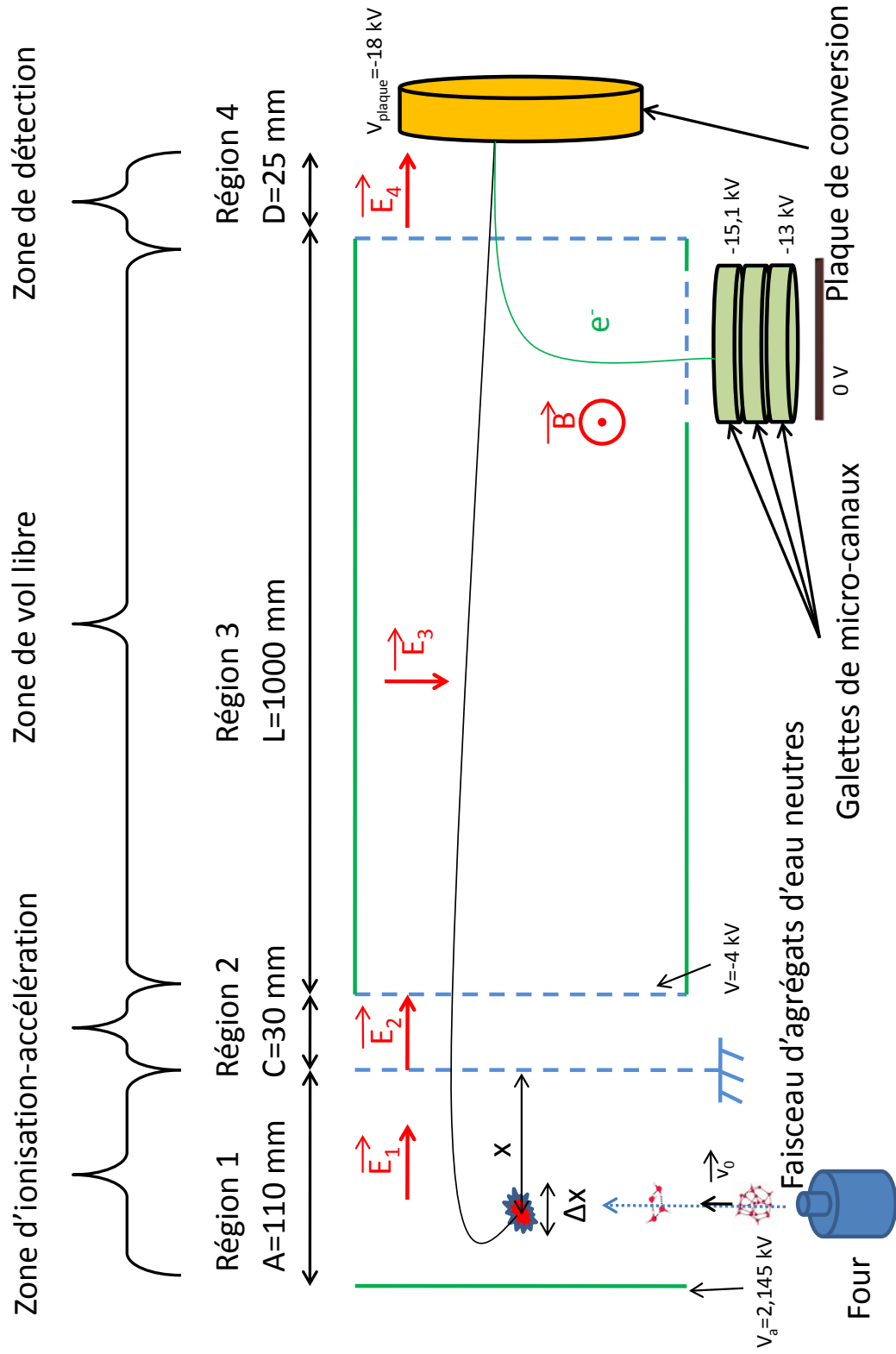


FIGURE 3.5: Schéma du spectromètre de masse à temps de vol du dispositif expérimental

3.2.3.3.2 Zone de vol libre

C'est au sein de la zone de vol libre que la séparation en fonction du rapport m/q des particules extraites va être réalisée (région 3 sur la figure 3.5). La zone est longue d'un mètre. Elle est constituée de deux grandes plaques en acier inoxydable de $98 \times 10 \text{ cm}^2$, distantes de 10 cm. Une des deux grandes plaques est reliée à la même alimentation que la grille de la région 2. L'autre plaque est elle reliée à une autre alimentation au travers d'un pont diviseur de tension. Ce montage permet de créer un champ électrique $\vec{E}_3$ perpendiculaire au spectromètre. Ce champ permet de compenser la dérive des ions due à leur vitesse initiale perpendiculaire au spectromètre. Sur la figure 3.5, la plaque de gauche est alors à $-V + \Delta V$ tandis que la plaque de droite est à $-V$. Typiquement, ΔV est de l'ordre de quelques dizaines de volts. Toujours afin d'assurer un champ homogène, neuf paires d'électrodes en forme de lames (de 97 cm de long) sont placées entre les 2 grandes plaques. Chacune des électrodes est reliée à sa voisine par une résistance de 330 k Ω .

3.2.3.3.3 Zone de détection

La dernière partie du spectromètre est basée sur le détecteur de *Daly* [84] modifié par Chandezon et collaborateurs [83]. C'est la partie la plus originale du spectromètre puisque ce détecteur permet d'obtenir une efficacité de détection quasi-constante sur l'ensemble de la gamme de masse testée (jusqu'à 4600 amu). Dans un spectromètre linéaire classique, les fragments à détecter entrent directement en collision avec le détecteur. Souvent ce détecteur est un *channeltron* ou un détecteur constitué de galettes à micro-canaux. L'efficacité de détection varie alors fortement en fonction de la vitesse de la particule. Les particules « lourdes » et faiblement chargées sont détectées avec une très faible efficacité puisque le champ leur communique une vitesse faible. Afin de pallier à ce problème, la détection des fragments séparés temporellement par le spectromètre se fait de manière indirecte. Pour cela une zone de post-accélération (zone 4 sur la figure 3.5) est ajoutée à la suite de la zone 3. Une plaque dite de conversion est positionnée à la sortie de la zone 4. La plaque recouverte d'une fine couche d'or est portée à un potentiel V_{plaque} de -18 kV (FUG HCN 35-35000). La collision des fragments avec la surface de la plaque, produit pour chacun d'eux l'émission d'un ou de plusieurs électrons. La vitesse des fragments est suffisante pour qu'indépendamment de leur masse, ils se situent tous au-dessus du seuil d'émission cinétique [85]. Les électrons sont rétrodiffusés puis déviés par un faible champ magnétique $\vec{B}$ (ne perturbant pas les fragments) vers un détecteur de galettes à microcanaux (voir figure 3.5). Les temps de vol se trouvent tous allongés d'une durée commune et donc n'ajoute aucune distorsion dans le spectre de masse. Les différents paquets d'électrons sont alors détectés à des temps correspondants aux différents rapports masse sur charge des fragments qui les ont générés. Afin d'optimiser au maximum l'efficacité de détection, les trois galettes (montées en « Z-stack ») sont portées à des hautes tensions -15,1 kV (face avant de la première) et -13 kV (face arrière de la troisième). Enfin

une anode collectrice en forme de cône permet de récupérer les électrons issus des galettes. Le signal obtenu est alors traité par une chaîne électronique qui sera détaillée par la suite.

3.2.3.4 Performance du spectromètre

Le spectromètre utilisé [83] combine les avantages de deux types de spectromètres différents, le Wiley-McLaren [82] et le DeHeer-Milani [86]. Du premier, il possède un nombre limité de zones réduisant ainsi le nombre de grilles, optimisant la transmission. Du second, il possède la compensation spatiale permettant d'obtenir de grands volumes d'interaction (environ 1 cm^3) avec une résolution élevée.

3.2.3.4.1 Résolution spatiale

La résolution spatiale d'un spectromètre est définie comme sa capacité à compenser la dispersion du temps de vol due à la dispersion initiale de leur position x . Mathématiquement cela se traduit par la relation :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (3.9)$$

Soit un paquet d'ions ayant une position moyenne de x_0 et une extension spatiale Δx . Dans le cas du spectromètre développé par Wiley et McLaren [82] la résolution en masse décroît lorsque la taille du paquet Δx augmente. Le critère introduit par DeHeer et Milani [86] permet de contourner ce désavantage. Il permet alors d'accéder à de plus grands volumes d'ionisation (expérimentalement Δx dépasse rarement les 1 cm). Les dimensions du spectromètre ainsi que les tensions appliquées sont imposées afin de vérifier ce critère. Le spectromètre possède un pouvoir de résolution $R = \frac{m}{\delta m}$ de 1500 pour $m=720 \text{ amu}$.

3.2.3.4.2 Résolution en énergie

Le pouvoir de résolution en énergie d'un spectromètre est sa capacité à compenser la dispersion du temps de vol des ions due à la dispersion de leur vitesse initiale. Soient deux ions identiques de même masse, charge, position initiale et énergie cinétique ayant simplement leurs vitesses initiales opposées (cf. figure 3.6). L'ion 1 partant vers le détecteur possède la vitesse v , celui partant à l'opposé la vitesse $-v$ (ion 2). Ce dernier doit faire demi-tour dans le champ $\vec{E}_1$ avant d'atteindre le détecteur. Le temps supplémentaire est appelé temps « d'aller-retour » δT_v et est donné par :

$$\delta T_v = T(x, -v) - T(x, v) \quad (3.10)$$

avec $T = \sum_{i=1}^4 T_i(x, v)$. Les T_i sont donnés par les équations 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8. En utilisant ces dernières, δT_v s'écrit simplement sous la forme [88] :

$$\delta T_v = \frac{2mv}{qE_1} \quad (3.11)$$

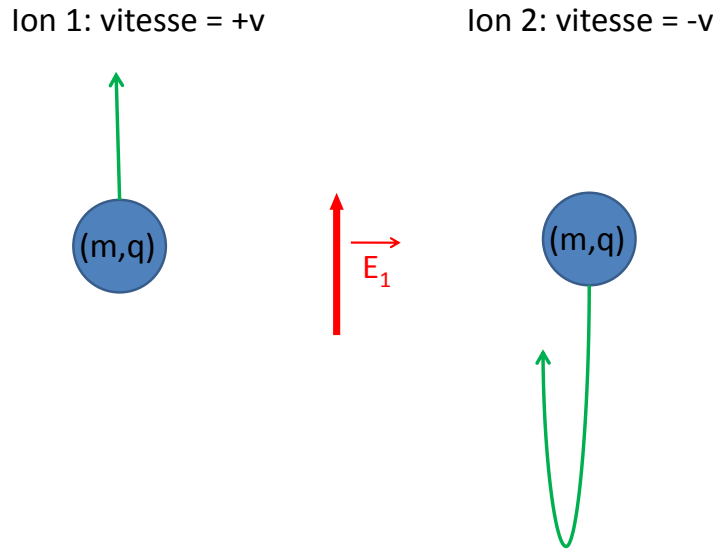


FIGURE 3.6: Illustration schématique du temps « d'aller-retour » dans la zone d'ionisation

D'après l'équation 3.11, plus la vitesse v est grande, plus δT_v est grand et plus le pouvoir de résolution est faible. La solution pour limiter cet effet consiste à utiliser un champ d'extraction E_1 important. Ce temps d'aller-retour sera exploité dans la partie analyse des résultats pour évaluer la vitesse v des fragments lors de la fragmentation qui, combinée au rapport m/q , permet de déduire l'énergie cinétique des fragments.

3.2.4 Électronique et acquisition des données

L'analyse en temps de vol des fragments nécessite un temps de référence appelé *start*. Cette contrainte impose un fonctionnement de l'expérience en mode pulsé : le faisceau d'ions multichargés ainsi que l'extraction des fragments ioniques le seront. Un chronogramme de l'expérience est présenté sur la figure 3.7. À la sortie du dipôle, le faisceau passe à travers un déviateur constitué de deux plaques (notées 1 sur la figure 3.1). La plaque supérieure est reliée à une alimentation qui délivre 500 V, la seconde est connectée à un générateur de pulses qui travaille en association avec un commutateur haute tension. La plaque inférieure est portée à un potentiel de 500 V pendant la durée nécessaire (typiquement 1 μs) afin de former un paquet d'ions. Le paquet d'ions doit parcourir une distance de 8,6 m avant d'atteindre la zone de collision. La vitesse du paquet ($v = 0,3 \text{ u.a} = 669436 \text{ m.s}^{-1}$) et cette distance conditionne la durée (12,8 μs) entre la fin de la formation du paquet d'ions et le déclenchement de l'extraction des fragments produits. Le déclenchement de l'extraction fait office de *start* de l'acquisition (en rouge sur le

chronogramme) : c'est le temps $t=0$ du temps de vol des fragments dans le spectromètre. La durée de l'extraction doit être choisie en fonction des fragments à détecter. Un fragment lourd passera plus de temps dans les zones d'accélération qu'un ion léger. La largeur temporelle de l'extraction est donc réglée afin de s'assurer que le fragment le plus lourd soit accéléré pendant tout son trajet dans la zone d'ionisation-accélération. En pratique, le temps de vol du plus gros fragment est estimé à l'aide des formules 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8. Le temps passé dans les zones d'accélération (T_1+T_2) représente environ 26 % du temps de vol total de l'ion. Ainsi c'est cette valeur temporelle qui conditionne la durée de l'extraction qui est typiquement de 35 μs . Enfin ce cycle se répète toutes les 650 μs . Cette période est

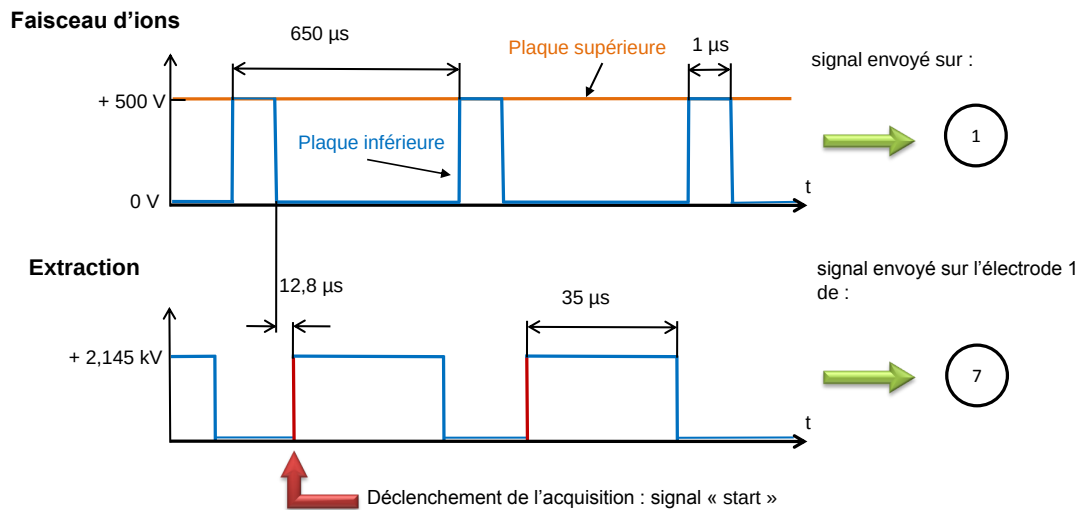


FIGURE 3.7: Chronogramme de l'expérience avec des ions $^{129}\text{Xe}^{20+}$ d'énergie cinétique de 300 keV. Les numéros font référence à la figure 3.1.

choisie afin d'être la plus petite possible pour augmenter le nombre de cycles par seconde. L'intensité débitée par l'alimentation de l'extraction est proportionnelle au nombre de cycles et ne peut pas dépasser la valeur de 6 mA. La période est donc la plus petite possible pour une intensité débitée de 5,5 mA environ.

Le signal obtenu à la sortie du détecteur passe par un préamplificateur puis par un amplificateur. Les signaux temporels sont convertis en impulsions de type NIM

par un discriminateur (amplitude -0,7 V et largeur à mi-hauteur d'environ 20 ns). Ces impulsions sont envoyées vers un ordinateur équipé d'une carte analyseur en temps de vol (FAST ComTec P7888) qui stocke le temps d'arrivée de l'impulsion (le *stop*) à partir du signal de départ (le *start*). À chaque ion déclenchant l'acquisition est associé un *stop* qui représente la valeur du temps de vol en ns par rapport au temps de référence (le *start*). L'ordinateur stocke pour chaque *start* les temps de vol des éventuels *stops*. Ce mode de fonctionnement est appelée « événement-par-événement ». Pour un *start*, le nombre de *stops* définit la multiplicité de l'événement qui physiquement correspond donc au nombre de fragments chargés détectés au cours de l'événement.

Le mode « événement-par-événement » permet aussi d'étudier les corrélations entre différents fragments sous réserve de se placer dans des conditions maximisant les « vraies corrélations ». Pour cela il est nécessaire de travailler dans un régime de collision unique. L'intensité du faisceau doit être suffisamment faible pour négliger le taux de collisions doubles. Par exemple dans le cas du chronogramme 3.7, la période de 650 μ s correspond à une fréquence d'extraction de 1539 Hz, il suffit alors de s'assurer que le taux de comptage pour les événements à « un-stop » est de l'ordre de 15 Hz. En effet, dans ces conditions, un événement n'implique statistiquement qu'une seule collision et la probabilité que deux collisions se produisent lors d'une même extraction (« corrélations fortuites ») est inférieure à 1%. De plus amples détails sont fournis dans la partie des mesures en coïncidences (section 3.3.3).

3.3 Analyse des données

3.3.1 Calibration

Les spectres bruts obtenus sont des spectres dits de temps de vol c'est à dire qu'ils présentent le nombre de particules en fonction de leur temps de vol. Le temps de vol étant proportionnel à la racine carrée du rapport m/q (équation 3.4), il est possible à partir de pics connus d'étalonner l'ensemble du spectromètre. Cette procédure est la calibration. Il est nécessaire de réaliser cette procédure de calibration pour chaque spectre en temps de vol mesuré puisqu'elle dépend des paramètres expérimentaux.

Dans les expériences réalisées au cours de ce travail de thèse, une calibration sur les pics du gaz résiduel (comme OH^+ , H_2O^+ , N_2^+ , CO_2^+ ...) ne permet pas d'être suffisamment précis sur les grandes masses. Afin de palier à ce problème, une molécule dont le spectre de fragmentation est connu est utilisée [88]. Il s'agit du coronène de formule $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ de masse 300,35 u.m.a.. Le spectre utilisé pour calibrer les données est présenté sur la figure 3.8. Il a été réalisé par collision avec des ions Xe^{20+} à une énergie cinétique de 300 keV. Ce spectre présente de nombreux fragments sur une gamme allant de 300 u.m.a. à 1 u.m.a.. Cette gamme de masse est pertinente puisqu'elle est sensiblement identique à celle des agrégats d'eau détectés. Dans la calibration, les pics utilisés correspondent au monomère

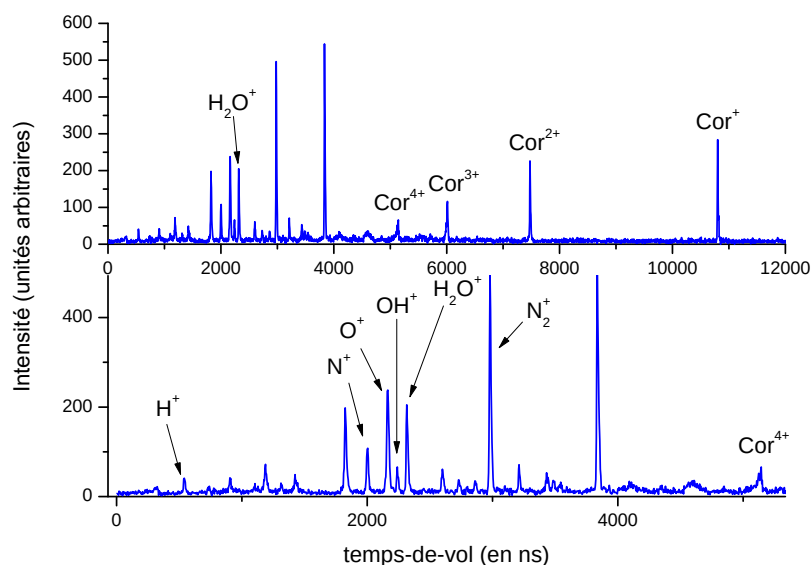


FIGURE 3.8: Spectre en temps de vol résultant de l'interaction entre des molécules de coronene ($C_{24}H_{12}$) et des ions $^{129}\text{Xe}^{20+}$ d'énergie cinétique de 300 keV. Ce spectre est un spectre typique utilisé pour la calibration.

de coronène, aux multiplications du coronène et à certains petits fragments du gaz résiduel (H_2O^+ , OH^+ , H^+ ...). L'identification des espèces présentes sur la figure 3.8 permet de déduire la formule de la courbe d'étalonnage entre le rapport masse sur charge et le temps de vol des agrégats. Pour cela un ajustement des données avec un polynôme d'ordre 2 (figure 3.9) est réalisé. La formule donnant le rapport masse sur charge (m/q en amu) en fonction du temps de vol (TOF en ns) est alors :

$$\frac{m}{q} = 2,31081 * 10^{-6} * (TOF)^2 + 0,00297 * (TOF) - 1,63695 \quad (3.12)$$

La calibration des spectres obtenus par collision entre des ions Xe^{20+} et une cible d'agrégats d'eau neutres en appliquant la formule 3.12 permet alors d'identifier les espèces produites lors de la collision.

Le pouvoir de résolution du spectromètre est suffisamment élevé pour séparer sans ambiguïté deux espèces distinctes uniquement d'une unité de masse atomique. La figure 3.10 le démontre sans ambiguïté en séparant, par exemple, l'ion H_2O^+ de l'ion H_3O^+ .

3.3.2 Mesure des énergies

Cette partie présente la méthode utilisée afin d'avoir accès à la vitesse, donc l'énergie la plus probable lors de la fragmentation de l'agrégat. La méthode repose sur l'utilisation de la largeur à mi-hauteur δT du pic en temps de vol. Il existe deux

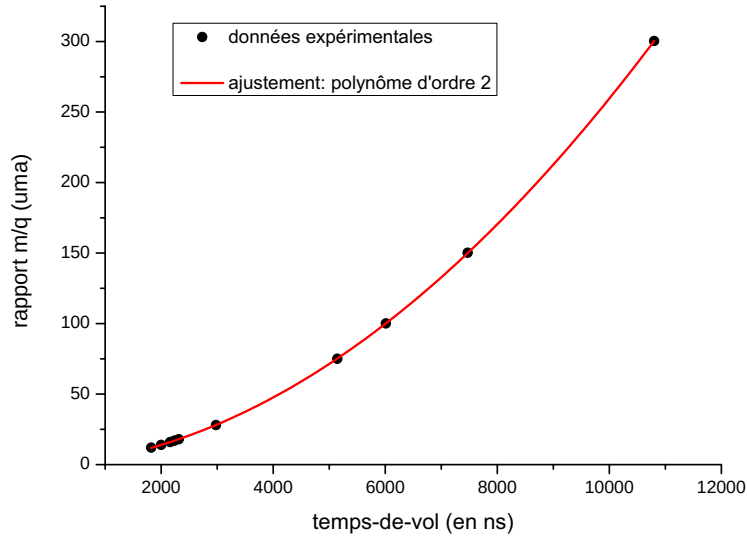


FIGURE 3.9: Ajustement des données expérimentales du coronène par un polynôme d'ordre 2 afin d'obtenir la relation liant m/q au temps de vol.

contributions à cette largeur. L'une est la résolution intrinsèque qui est la même pour tous les ions, l'effet de vitesse étant exclu. Elle est donnée, par exemple, par la largeur du pic de N_2^+ et appelée $\delta T_{intrinsèque}$. Le choix de N_2^+ se justifie par le fait que l'énergie cinétique de ce cation moléculaire non-dissocié est relativement faible comparativement à un fragment provenant d'une explosion coulombienne. La seconde contribution est le temps d'aller-retour δT_v présenté dans la partie résolution en énergie (voir partie 3.2.3.4.2) due à la vitesse initiale produite par la fragmentation. La largeur mesurée expérimentalement δT est donnée par la relation :

$$\delta T = \sqrt{\delta T_{intrinsèque}^2 + \delta T_v^2} \quad (3.13)$$

La largeur δT_v est extraite de δT en utilisant la formule 3.13. D'après la relation 3.11, on obtient :

$$\delta T_v^2 = \frac{4m^2v^2}{q^2E_1^2} = \frac{8mE_{cin}}{q^2E_1^2} \quad (3.14)$$

avec $E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2$ et donc

$$E_{cin} = \frac{q^2E_1^2}{8m}\delta T_v^2 \quad (3.15)$$

Une illustration d'application de cette technique sur les multichargés de l'oxygène est proposée en utilisant le spectre de fragmentation du gaz résiduel (figure 3.11). La procédure consiste donc à mesurer la largeur à mi-hauteur des pics en temps de vol puis à séparer la contribution de l'élargissement intrinsèque du spectromètre de celle provoquée par la fragmentation. Une fois cette dernière obtenue, l'application de la formule 3.15 permet d'obtenir une estimation de l'énergie cinétique libérée. Les valeurs calculées dans le cas des ions oxygène mono et multichargés provenant

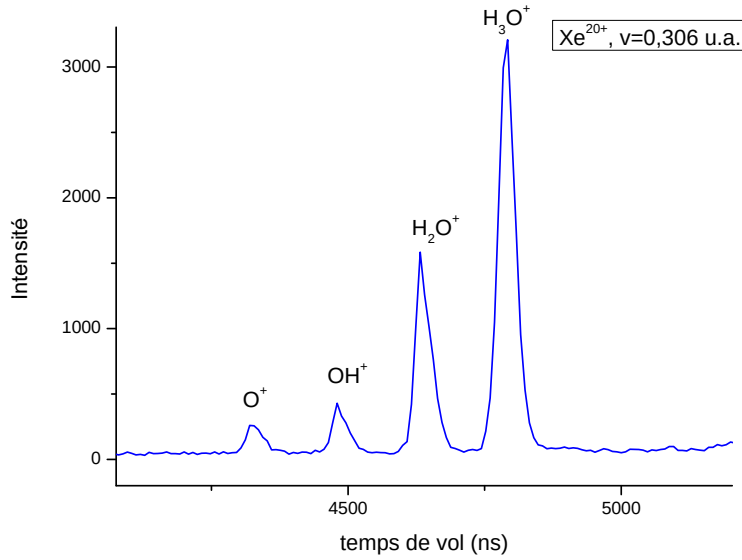


FIGURE 3.10: Exemple d'un spectre en temps de vol obtenu après collision entre des ions multichargés $^{129}\text{Xe}^{20+}$ d'énergie cinétique de 300 keV et des agrégats d'eau neutres. Un zoom est effectué sur la partie des petits temps de vol afin de mettre en évidence que le spectromètre possède un pouvoir de résolution bien adapté à ce type d'expérience.

majoritairement de la fragmentation de la molécule d'eau ainsi que de molécules O_2 induite par les ions Xe^{20+} à 300 keV sont résumées dans la table 3.2. Les valeurs

Ion	m/q (en amu)	δT_v (en ns)	E_{cin} (en eV)
O^+	16	57	0,3
O^{2+}	8	67	1,29
O^{3+}	5,3	80	1,81
O^{4+}	4	101	2,95
O^{5+}	3,2	155	6,85

TABLE 3.2: Energie cinétique estimée à l'aide de la largeur à mi-hauteur des pics du spectre présenté sur la figure 3.11 en utilisant la formule 3.15.

d'énergie cinétique mesurées augmentent avec la charge q de l'oxygène, les valeurs au delà de $q=2$ sont typiques des énergies provenant de phénomènes d'explosion coulombienne dans lesquels, sous l'effet de charges voisines, la molécule se dissocie.

3.3.3 Mesures en coïncidence

La méthode des mesures en coïncidences permet d'établir les corrélations entre les différents fragments mesurés. Pour cela, l'expérimentateur se place dans un régime de simple collision, c'est à dire un régime dans lequel un unique projectile

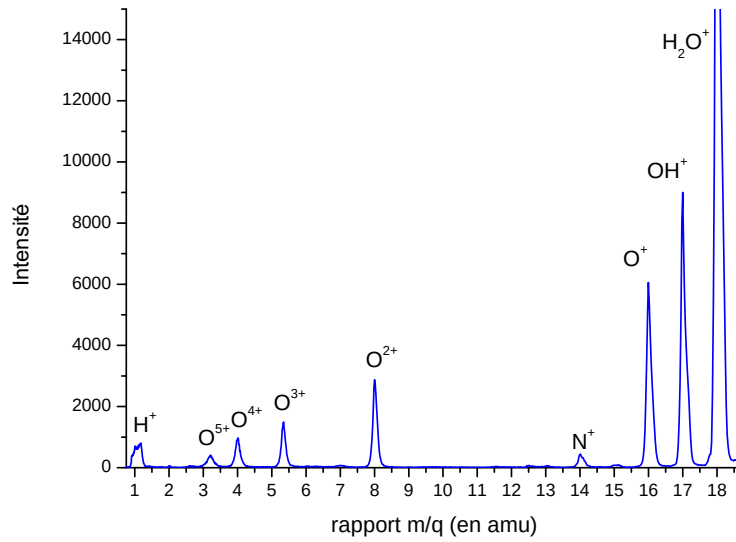


FIGURE 3.11: Spectre de masse obtenu par collision d'ions $^{129}\text{Xe}^{20+}$ à 300 keV sur le gaz résiduel.

interagit avec une unique cible. Ensuite le temps de vol des différents fragments est enregistré, ce temps de vol permet leur identification par la valeur de leur rapport m/q . On définit alors un événement par plusieurs paramètres : la multiplicité qui est le nombre de fragments chargés issus d'une cible puis les temps de vol des fragments. Le régime de simple collision est nécessaire afin de s'assurer que les fragments mesurés proviennent d'une cible unique. La méthode de mesures en coïncidence permet donc d'identifier les différentes voies de fragmentation (aux neutres près).

Dans le cas d'un événement de multiplicité 2, une représentation appelée carte de coïncidence permet de visualiser les corrélations entre les deux fragments. Cette carte représente le temps de vol du deuxième fragment en fonction du temps de vol du premier. Un exemple de carte obtenue suite à l'interaction d'ions Ni^{25+} de 11,7 MeV/A sur une cible gazeuse d'eau est présenté sur la figure 3.12. Cette carte permet d'identifier les différentes voies de dissociation. Sur la figure 3.12, il n'existe aucune corrélation entre un fragment H^+ et N^{3+} issu d'une éventuelle cible contenant un H et un N. Cependant il existe des événements dans lesquels un fragment N^{3+} et un fragment N^{2+} qui sont issus d'une même molécule N_2 (gaz résiduel) multi-ionisée sont détectés. À l'intersection de ces deux temps de vol une forme de segment de droite se dessine. Cette forme est caractéristique d'une fragmentation à deux corps. Dans ce type de fragmentation, la conservation de la quantité de mouvement impose une corrélation entre les composantes de la vitesse du premier et du second fragment. La longueur de ce fragment reflète la distribution en KER de la fragmentation, alors que la pente du segment est reliée au rapport des charges des fragments [23].

Dans le cas de fragmentation impliquant plus de deux corps, d'autres formes peuvent être observées qu'un segment de droite. Cette représentation se traduit souvent par une ellipse dans le cas d'une fragmentation à trois corps [71]. Dans ces dernières, d'autres représentations sont utilisées comme celles de Newton ou de Dalitz et l'analyse se révèle plus complexe. Un exemple peut être trouvé dans l'étude réalisée par M. Tarisien de la fragmentation de CO_2 induite par des ions rapides [71] ou plus récemment [Dörner 2010].

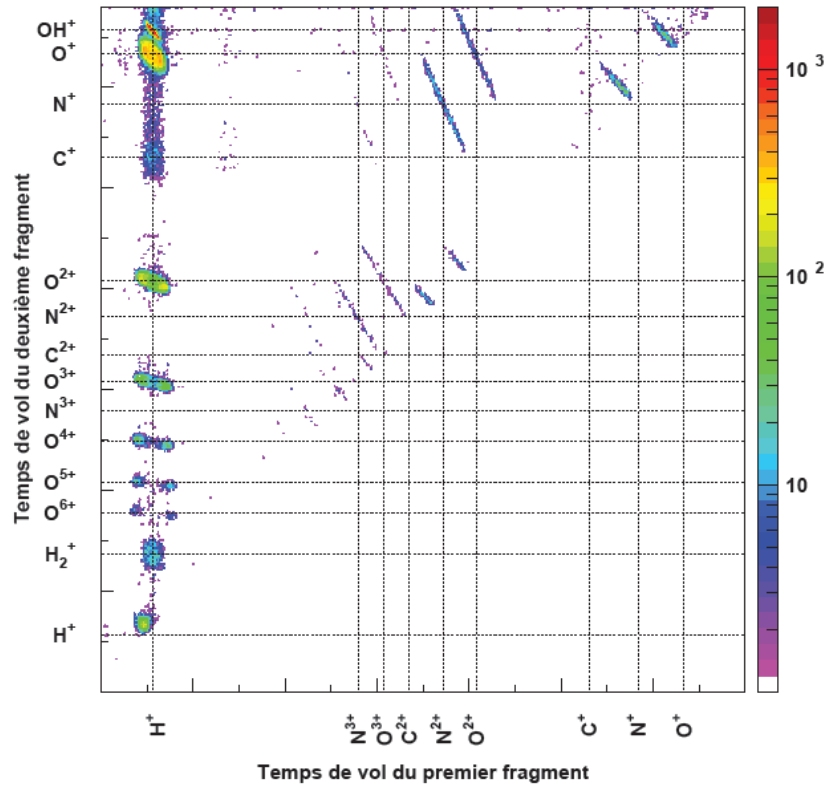


FIGURE 3.12: Carte de coïncidence des fragments dans le cas de la collision entre un faisceau de Ni^{25+} de 11,7 MeV/A et une cible d'eau moléculaire [22].

Les données obtenues en coïncidence nécessitent un traitement informatique particulier et sont traitées à l'aide d'un logiciel de données multiparamétriques appelé ROOT [89]. Pour cela, un programme développé en C++ permet d'analyser les données. Le programme lit les fichiers enregistrés en mode « événement-par-événement » et organise les événements dans un arbre ROOT. Les branches de l'arbre ROOT contiennent la multiplicité de l'événement, un tableau des temps de vol de taille égale à la multiplicité et le numéro de l'extraction.

Au delà de l'étude des corrélations physiques, les données sont enregistrées en mode « événement-par-événement ». À chaque événement est associé un numéro d'extraction, en multipliant ce numéro par la fréquence d'extraction le temps auquel

a eu lieu la collision est accessible (à partir du début de l'expérience). Il suffit alors de regarder le nombre d'événements en fonction du numéro d'extraction afin de visualiser la stabilité du couple source d'agrégats/faisceau d'ions multichargés au cours du temps. Cela permet donc un contrôle de la stabilité de l'expérience au cours du temps. La figure 3.13 en présente un exemple. L'intensité décroît fortement au

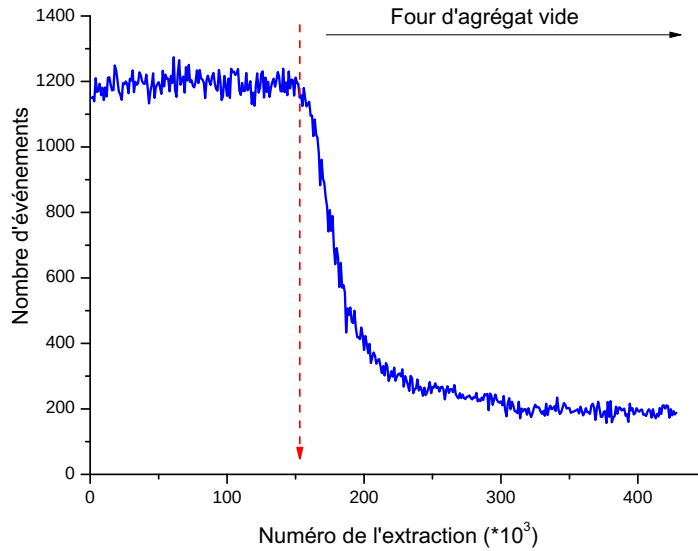


FIGURE 3.13: Figure présentant l'évolution du nombre d'événements détectés au cours du temps. Cette figure illustre la méthode utilisée pour contrôler les instabilités du couple faisceau d'ions/faisceau d'agrégat.

delà d'une certaine valeur du numéro de l'extraction (donc du temps) symbolisée par le trait en pointillés rouges sur la figure 3.13. Dans le cas présent, le four permettant de produire les agrégats d'eau était vide, ce qui a entraîné une forte diminution du nombre d'événements. Une instabilité temporaire du faisceau d'ions multichargés peut aussi être détectée finement avec cette procédure. Il suffit alors dans l'analyse d'exclure les événements ayant eu lieu durant l'instabilité.

3.4 Synthèse

Le dispositif expérimental présenté dans ce chapitre comprend trois grandes parties : la source ECR, le spectromètre à temps de vol et la source d'agrégats d'eau neutres. Après formation dans une source ECR, les ions projectiles multichargés sont extraits puis sélectionnés en fonction de leur rapport m/q par le dipôle analyse. Le faisceau est alors pulsé puis acheminé à travers la ligne de transport dans la zone de collision dans laquelle il va interagir avec la cible.

Les agrégats d'eau neutres (la cible) sont formés à partir de molécules d'eau isolées qui condensent entraînant l'accroissement de la taille des agrégats produits par accréation de molécules. La source a été modifiée durant cette thèse pour permettre

de produire ce type d'agrégat. Un flux d'hélium est utilisé afin de thermaliser puis d'acheminer les agrégats d'eau à travers une zone de pompage différentiel jusqu'à la zone d'interaction.

Les fragments ioniques produits lors de la collision sont analysés en fonction de leur rapport m/q par un analyseur à temps de vol. Le spectromètre à temps de vol de type Wiley-McLaren modifié permet d'obtenir un pouvoir de résolution élevé avec de grands volumes d'interaction. Le pouvoir de résolution $R = \frac{m}{\delta m}$ est suffisamment élevé afin de séparer deux espèces distinctes de seulement une unité de masse atomique comme par exemple l'ion H_2O^+ de l'ion H_3O^+ mais aussi $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ de $(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+$. La procédure de calibration des spectres en temps de vol a été présentée. Une méthode permettant de déterminer l'énergie cinétique la plus probable pour un pic donné lors de la fragmentation a été exposée. Enfin, la mise en place de mesures réalisées en coïncidence permet d'obtenir des informations sur les corrélations qui interviennent lors de la fragmentation.

Par le biais de ce dispositif, l'étude de la stabilité et de la dynamique de fragmentation de systèmes complexes tels que des agrégats d'eau est accessible.

4 Résultats

Dans une première partie, ce chapitre présente les résultats de la fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions dans le régime de capture électronique. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser des ions de charges différentes tout en maintenant une vitesse constante. La nature des fragments, leurs distributions en tailles, leurs énergies ainsi que les phénomènes d'évaporation seront discutés.

Dans une seconde partie, une étude de la fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par impact d'ions rapides dans le régime d'ionisation dominant sera présentée. Les mêmes observables seront exposées.

4.1 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de basse vitesse, dans le régime de capture électronique

Dans cette étude, nous avons fait varier la charge du projectile q sur une large gamme ($q=2, 3, 8$ et 20). Les quatre projectiles utilisés sont :

- Xe^{20+} à une vitesse $v = 0,3$ u.a.
- Ar^{8+} à une vitesse $v = 0,3$ u.a.
- O^{3+} à une vitesse $v = 0,3$ u.a.
- He^{2+} à une vitesse $v = 0,66$ u.a.

Expérimentalement, le faisceau d' He^{2+} accéléré à une vitesse de $0,3$ u.a. n'était pas suffisamment intense pour réaliser une expérience de faisceaux croisés dans de bonnes conditions. Une hausse de la tension d'extraction V a été nécessaire afin d'augmenter l'intensité du faisceau. Cette hausse de V s'est traduit par une augmentation de la vitesse des ions ($qV = \frac{1}{2}mv^2$). C'est la raison pour laquelle les ions He^{2+} possèdent une vitesse environ double des autres ions.

4.1.1 Spectres en temps de vol

À l'issue de la collision entre un ion multichargé et des agrégats d'eau neutres, les fragments chargés sont analysés avec le spectromètre de masse à temps de vol présenté dans la partie « dispositif expérimental ». Un spectre typique est présenté sur la figure 4.1 dans le cas d'une collision $^{129}\text{Xe}^{20+} + (\text{H}_2\text{O})_n$. La procédure de calibration décrite dans le chapitre trois permet alors d'identifier les fragments en fonction de leur rapport masse sur charge m/q . La calibration de la figure 4.1

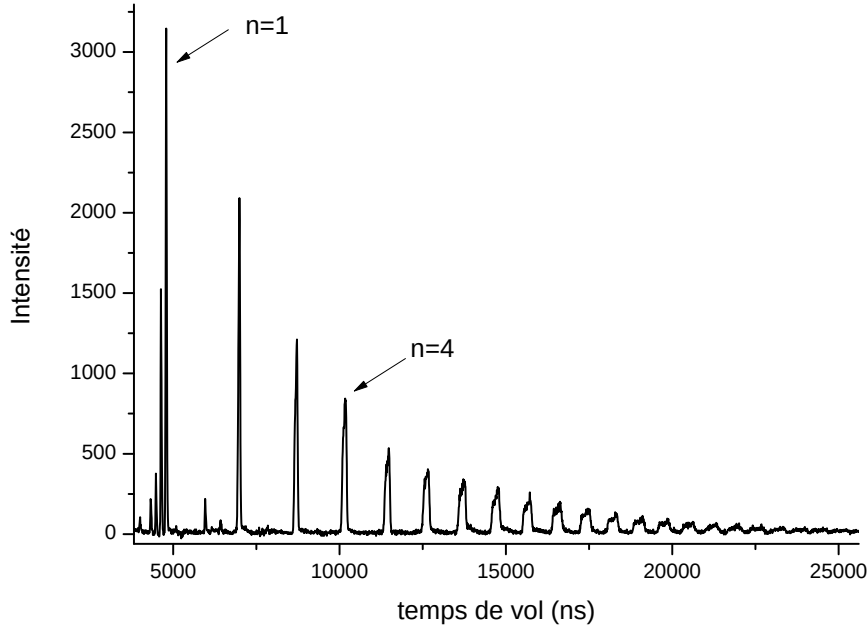
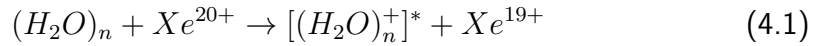
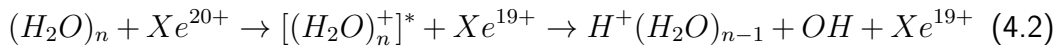


FIGURE 4.1: Spectre en temps de vol des fragments produits à l'issue de collisions avec des ions $^{129}\text{Xe}^{20+}$ de vitesse $v=0,3$ u.a.

permet d'identifier que des agrégats protonés, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, sont formés à l'issue de la collision. Quelque soit le projectile utilisé dans ces expériences, des agrégats d'eau protonés sont systématiquement observés. Dans le cas d'une capture simple, il est possible d'écrire la réaction suivante :



où $[(\text{H}_2\text{O})_n^+]^*$ est l'agrégat ionisé « verticalement ». Les agrégats $[(\text{H}_2\text{O})_n^+]$ ne sont jamais présents sur les spectres de temps de vol, seules les formes protonées $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ sont détectées. Une réaction dite de transfert du proton se produit donc à des temps inférieurs à nos temps de détection (quelques μs).



Théoriquement, Tachiwaka a étudié la dynamique d'un agrégat d'eau neutre de taille n , comprise entre trois et six, ionisé verticalement [90]. Pour cela, dans un premier temps, il a optimisé la géométrie des agrégats neutres en utilisant des calculs de type DFT aux niveaux HF/6-31G(d,p) et B3LYP/6-31G(d,p). Ensuite l'auteur a réalisé une ionisation verticale des agrégats neutres, similaire à celle produite par les ions utilisés dans nos expériences. Enfin, un calcul de dynamique des agrégats ionisés $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ est effectué en résolvant les équations du mouvement. Une illustration de la dynamique du tétramère ionisé $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ est présentée sur la figure 4.2. Le trou formé à l'issue de l'ionisation est localisé sur la molécule d'eau

4.1 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de basse vitesse

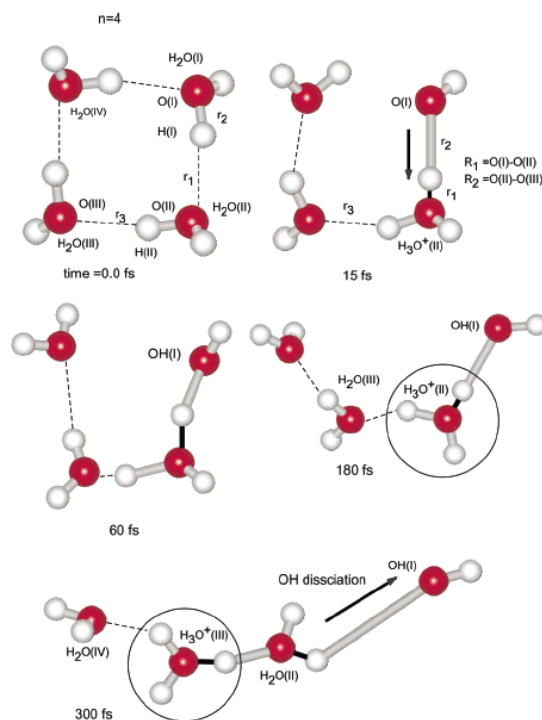


FIGURE 4.2: Instantanés des configurations géométriques de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ après une ionisation verticale du tétramère neutre, calculées en fonction du temps [90].

notée $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$. Immédiatement le proton se déplace vers l'atome d'oxygène situé de la molécule $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$. C'est le premier transfert de proton. Au temps $t=15$ fs, le proton de la molécule $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ et la molécule $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ forme une paire ion-radical notée $\text{OH}(\text{I})-\text{H}_3\text{O}^+$. Le radical $\text{OH}(\text{I})$ reste lié à H_3O^+ jusqu'à des temps de 180 fs après le début de la dynamique. Après 200 fs, le proton de l'ion $\text{H}_3\text{O}^+(\text{II})$ commence à se déplacer vers la molécule $\text{H}_2\text{O}(\text{III})$. C'est le second transfert de proton. Une fois le proton transféré de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{II})$ vers $\text{H}_2\text{O}(\text{III})$, le radical $\text{OH}(\text{I})$ est immédiatement dissocié de l'agrégat. Cette dissociation est due au fait que l'interaction attractive entre le radical $\text{OH}(\text{I})$ et l'ion H_3O^+ a disparu après le second transfert. De plus, la structure est modifiée fortement au cours de la dynamique passant d'une structure cyclique à une structure linéaire. Tachiwaka a ainsi démontré que dans le cas de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_4^+$, la perte de OH intervenait 300 fs après l'ionisation en supposant que l'agrégat ne possédait pas d'excédent d'énergie après l'ionisation. Cette hypothèse qui n'est pas vérifiée expérimentalement peut entraîner des variations sur la durée de vie des processus. Au delà de cette approximation, la différence d'échelle temporelle entre l'observation expérimentale (quelques μs) et la prédiction théorique (à l'échelle de la ps) est telle que ce processus ne peut être visualisé expérimentalement par les techniques expérimentales mises en jeu dans ce travail de thèse. Seul son résultat, c'est à dire la formation d'agrégats protonés est observable. Dans ce calcul, les auteurs affirment donc que même si l'excédent d'énergie dans l'agrégat est nul les agrégats d'eau ionisés ne seront pas observés. À

la vue de cette prédiction, la réponse à la question de savoir si l'ionisation des agrégats d'eau neutres par des ions multichargés peut être suffisamment douce pour supprimer la réaction conduisant à la perte de OH peut sembler évidente. Il n'en est rien car les calculs [90] se limitent à des tailles d'agrégats allant du trimère à l'hexamère. Le dimère aurait été un candidat idéal pour tester leur modèle. En effet des expériences d'ionisation d'agrégats d'eau neutres [11, 7] ont mis en évidence que le dimère $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ était observé suite à l'ionisation. Expérimentalement, nous avons étudié une gamme de taille d'agrégat beaucoup plus étendue, les incluant. La question restait donc légitime au delà même dans l'optique de tester la validité de leurs calculs. Les résultats obtenus pendant ce travail de thèse sont cependant en accord avec leurs prédictions puisque nous observons systématiquement des agrégats d'eau protonés. De plus, nous pouvons conclure que la réaction induisant la perte de OH s'effectue sur une gamme de taille d'agrégat plus importante.

Intéressons nous à présent à la distribution en taille des agrégats protonés détectés dans ces collisions.

4.1.2 Distribution en taille des fragments

Une fois que les pics présents sur le temps de vol sont identifiés, il sont intégrés afin d'obtenir l'intensité pour chaque fragment. Pour chaque projectile utilisé dans ces expériences, les distributions en taille des fragments $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ sont présentées et discutées ci-dessous. Aucun agrégat multichargé n'est détecté dans les expériences de ce travail de thèse. Et cela quelque soit l'ion projectile utilisé. Il en résulte que la taille critique nécessaire à la stabilisation de deux charges n'est probablement pas atteinte dans ces expériences dans lesquelles les agrégats produits sont petits (taille des fragments jusqu'à $n=22$).

La figure 4.3 représente l'intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de leur taille n obtenus après collision avec des ions Xe^{20+} . L'allure de la distribution est approximativement une exponentielle décroissante. Seuls les agrégats de taille $n=4$ et $n=2$ ne respectent pas cette tendance. Sur la figure 4.3 présentant l'intensité des fragments en fonction de leur taille n , le dimère est le fragment dominant. De plus, l'agrégat de taille $n=4$ possède une intensité particulièrement élevée au regard de ses agrégats voisins ($n=3$ et $n=5$). Ce résultat suggère donc une stabilité particulière pour ce fragment, qui est dit magique, lorsqu'il est produit par collision avec des ions Xe^{20+} à une vitesse de 0,3 u.a.

La figure 4.4 présente l'intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ produits par collision avec des ions Ar^{8+} en fonction de leur taille n . Dans le cas de l'argon, le dimère est aussi le fragment dominant. Le nombre $n=4$ possède une intensité supérieure à celle de $n=3$ signant encore une stabilité importante. La distribution des fragments est moins dominée par les petits fragments que celle du xénon. Elle possède cependant une allure décroissante (exception de $n=4$) avec la taille à partir de $n=2$.

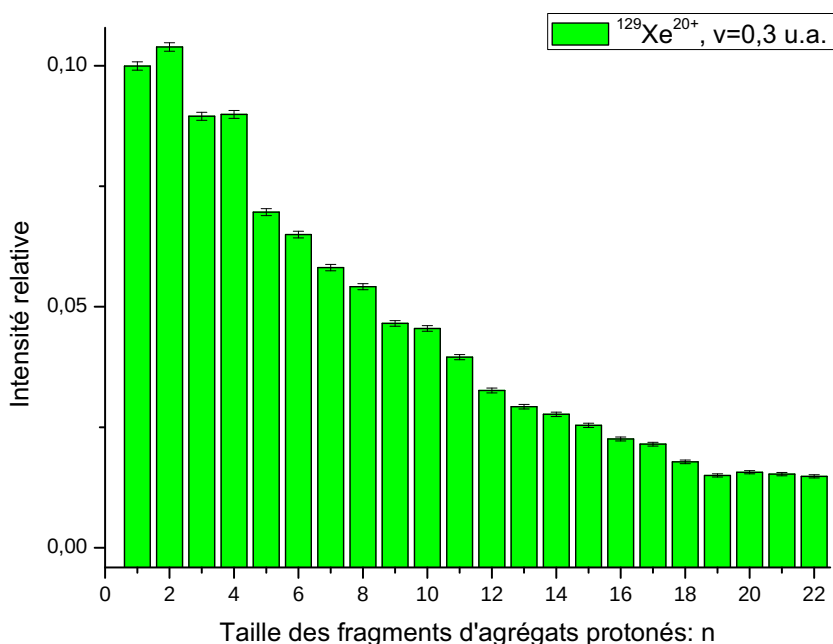


FIGURE 4.3: Intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ produits à l'issue de collisions avec des ions $^{129}\text{Xe}^{20+}$ de vitesse $v=0,3$ u.a. en fonction de leur taille n .

La figure 4.5 présente l'intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ produits par collision avec des ions O^{3+} à une vitesse de 0,3 u.a. en fonction de leur taille n .

L'allure de la distribution des fragments change radicalement des cas précédents. En effet, elle ne présente pas une allure d'exponentielle décroissante dès les plus petites tailles mais plutôt une allure de « cloche » centrée sur des tailles moyennes $n=6, 7, 8$. L'intensité des fragments croît avec la taille n de l'agrégat jusqu'à $n=4$ puis se stabilise jusqu'à $n=8$ pour enfin décroître jusqu'à $n=22$. Les petits fragments sont donc moins présents. Cependant l'agrégat de taille $n=4$ est relativement abondant. Contrairement aux précédents résultats le dimère ne présente pas une intensité importante. Enfin l'intensité de l'agrégat de taille $n=21$ est particulièrement élevée par rapport aux agrégats voisins. L'agrégat d'eau protoné de taille $n=21$ est bien connu dans la littérature comme étant un nombre magique [91, 92]. Cette stabilité est généralement expliquée par le fait que les 21 molécules d'eau s'organisent et adoptent une structure dodécaédrique contenant une molécule à l'intérieur de la cage. De nombreux calculs de structures ont été réalisés [93, 94, 95]. Expérimentalement, la spectroscopie vibrationnelle de prédissociation initiée par Lee et collaborateurs [96, 97] a été utilisée comme une sonde des réseaux formés par les liaisons hydrogène au sein des agrégats afin d'élucider leur structure. Malgré les avancées, le débat reste ouvert concernant la localisation en surface ou

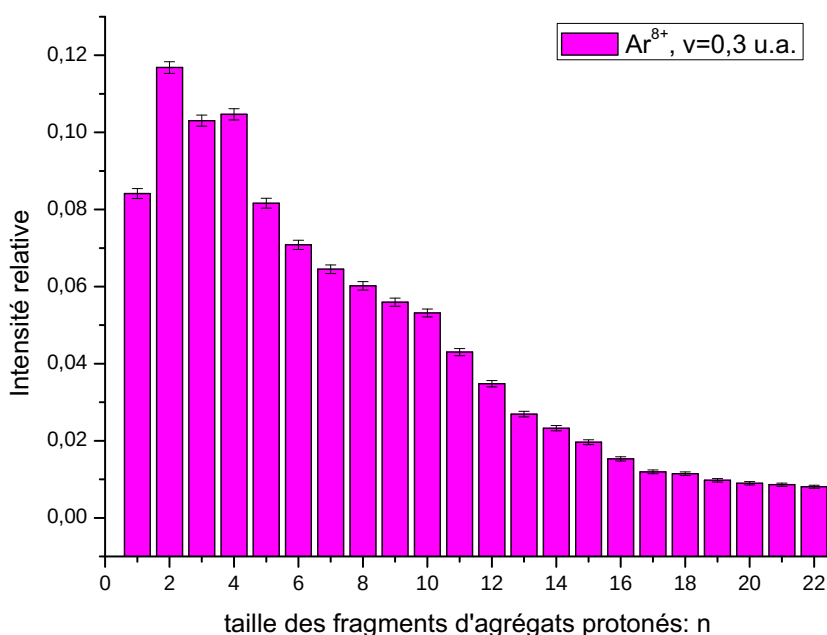


FIGURE 4.4: Intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ produits à l'issue de collisions avec des ions Ar^{8+} de vitesse $v=0,3$ u.a. en fonction de leur taille n .

au centre de l'ion H_3O^+ au sein de la cage formée par les molécules d'eau [98].

Les résultats avec l' O^{3+} démontrent donc une stabilité particulière pour les agrégats de taille $n=4$ ainsi que $n=21$.

La figure 4.6 présente enfin l'intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de leur taille n produits par collision avec des ions He^{2+} à une vitesse de 0,66 u.a. L'intensité des fragments croît avec la taille n jusqu'à $n=5$ en présentant une abondance relative élevée pour la taille $n=4$. De $n=6$ à $n=9$, l'intensité est plutôt constante. L'agrégat $n=10$ possède une abondance relative très importante, ce résultat, même si il est peu fréquent dans la littérature à cependant été observé par Peng et collaborateurs [99] à l'aide d'une source d'ionisation par décharge. L'agrégat de taille $n=21$ est aussi trouvé magique dans leurs conditions.

À travers l'observation de ces fragments chargés se pose la question de la solvation de la charge au sein de l'agrégat. En effet, la nature du proton dans l'eau est l'un des aspects les plus fondamentaux de la chimie aqueuse. En solution, le proton possède une mobilité anormalement élevée [100, 101]. Dans l'optique d'élucider ce phénomène, des mécanismes impliquant deux solvations différentes de la charge furent proposées : H_9O_4^+ ($n=4$) et H_5O_2^+ ($n=2$). La première forme H_9O_4^+ est appelée forme « Eigen », elle fut suggérée par Eigen et collaborateurs [102] en

4.1 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de basse vitesse

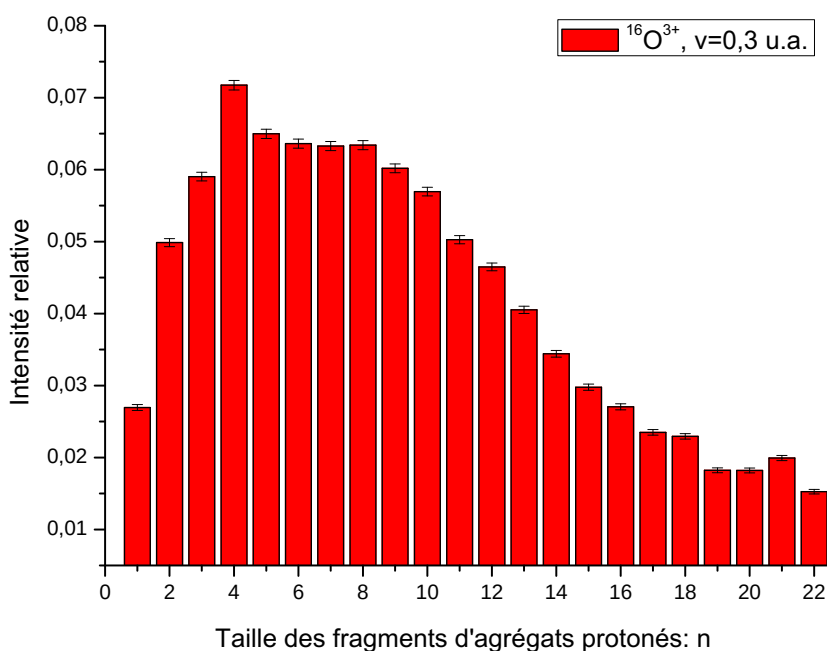


FIGURE 4.5: Intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ produits à l'issue de collisions avec des ions $^{16}\text{O}^{3+}$ de vitesse $v=0,3$ u.a. en fonction de leur taille n .

1954 et est constituée d'un ion H_3O^+ lié à trois molécules d'eau formant ainsi un agrégat de base de taille $n=4$. La forme de ce cation est présentée en (a) sur la figure 4.7. Dans la seconde forme proposée par Zundel et collaborateurs [103, 104], la structure de base est constituée d'un proton entouré de deux molécules d'eau formant ainsi un agrégat de taille $n=2$ ((b) sur la figure 4.7). De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été effectuées sur ces agrégats protonés afin de déterminer sous quelle forme privilégiée la charge se trouvait. En synthétisant les résultats de spectroscopie infra-rouge de Headrick et collaborateurs [105] et ceux de Douberly et collaborateurs [106], il est obtenu qu'aux tailles $n=2,6,7$ et 8 sont associées la forme Zundel tandis que la forme Eigen est privilégiée dans les agrégats de tailles $n=3, 4, 5, 9, 10$ et 11.

Les quatre distributions obtenues avec différents projectiles sont très différentes : autant dans leurs allures que dans la présence ou non de certains nombres magiques. La partie suivante discute de leur évolution avec la charge du projectile incident.

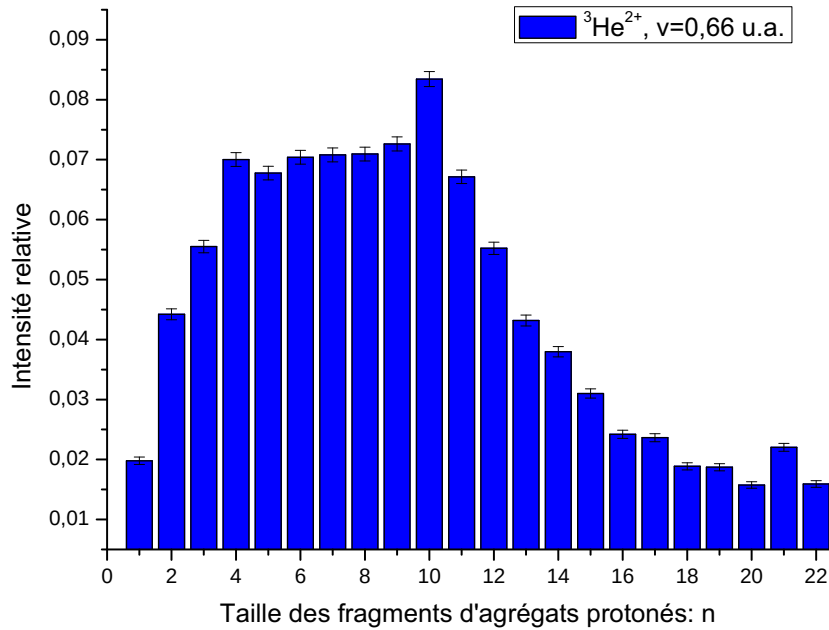


FIGURE 4.6: Intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ produits à l'issue de collisions avec des ions ${}^3\text{He}^{2+}$ de vitesse $v=0,66$ u.a. en fonction de leur taille n .

4.1.3 Évolution des distributions en taille en fonction de la charge du projectile

4.1.3.1 Nombres magiques

Dans ce paragraphe, parmi les nombres magiques observés, nous nous proposons de discuter des nombres $n=4$ et $n=21$ qui sont fréquemment cités dans la littérature. La table 4.1 est une synthèse de la présence ou de l'absence de ces tailles d'agrégats relativement abondants pour les différents projectiles.

$(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$	30 keV He^{2+}	37.2 keV O^{3+}	90 keV Ar^{8+}	300 keV Xe^{20+}
$n=4$	nombre magique	nombre magique	nombre magique	nombre magique
$n=21$	nombre magique	nombre magique	—	—

TABLE 4.1: Synthèse des résultats concernant les nombres magiques obtenus à l'issue de collisions avec les ions multichargés.

L'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ est observé magique dans le cas des ions He^{2+} et O^{3+} tandis qu'il ne l'est pas dans le cas des ions Ar^{8+} et Xe^{20+} . Dans le fait marquant présenté dans la partie 2.1.2.3.1 concernant le transfert d'énergie de l'agrégat, la figure 2.3 montrait que l'énergie déposée dans l'agrégat variait avec la charge du pro-

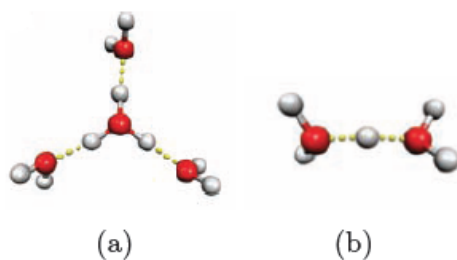


FIGURE 4.7: La forme Eigen H_9O_4^+ est présentée à gauche (a). La forme Zundel H_5O_2^+ est à droite (b) [105].

jectile. Les agrégats produits possèdent donc des températures différentes. Ces dernières influent sur l'apparition ou non des nombres magiques. Afin de comprendre cette évolution, en 2005, Wu et collaborateurs ont réalisé une étude détaillée de l'agrégat magique de taille $n=21$ [107]. Les auteurs ont couplé de nombreuses approches : spectrométrie de masse en tandem, spectroscopie de prédissociation vibrationnelle, simulations Monte Carlo ainsi que calculs de DFT. Leurs résultats suggèrent une structure en cage 5^{12} (dodécaèdre régulier) pour l'agrégat de taille $n=21$. Cette structure est la même que celle de Shin et collaborateurs [108]. À l'aide du spectre de masse, du decay fraction et du spectre de prédissociation vibrationnelle, Wu et collaborateurs ont mis en évidence que la structure en dodécaèdre « fondait » lorsque la température de l'agrégat augmentait perdant ainsi son caractère magique dans le spectre de masse. Ces résultats confortent l'hypothèse selon laquelle les agrégats sont probablement produits plus chauds dans le cas des ions Ar^{8+} et Xe^{20+} que dans le cas des ions He^{2+} et O^{3+} . Schématiquement, la température du fragment $n=21$ augmente avec la charge du projectile incident. Ce résultat est très surprenant au premier abord. En effet, nous avons dit précédemment (partie 2.1.2.3.1) concernant le transfert d'énergie de l'agrégat, que l'énergie déposée dans l'agrégat diminuait lorsque la charge du projectile augmentait. Les résultats obtenus pour $n=21$ suggèrent donc la tendance inverse, à savoir l'énergie déposée dans le système augmente avec la charge du projectile.

De manière systématique, le fragment de taille $n=4$ est magique même lorsque l'énergie déposée augmente. Cette observation traduit donc la grande stabilité de cette espèce dans la gamme d'énergie déposée.

L'évolution de l'allure des distributions en taille des fragments avec la charge du projectile est discutée dans la partie suivante.

4.1.3.2 Allure des distributions en taille des fragments

En préambule de cette partie, il est nécessaire de préciser qu'il est possible de comparer les distributions en taille car nous nous sommes assurés que les distributions en taille initiale étaient identiques. Pour cela nous avons reproduit les mêmes

4 Résultats

conditions de pression et température de la source pour chacune des expériences réalisées.

La figure 4.8 présente une comparaison des quatre distributions obtenues. Cette figure met en évidence l'évolution forte et continue de la taille moyenne des fragments produits. Dans le cas de charges faibles (He^{2+} et O^{3+}), les distributions sont

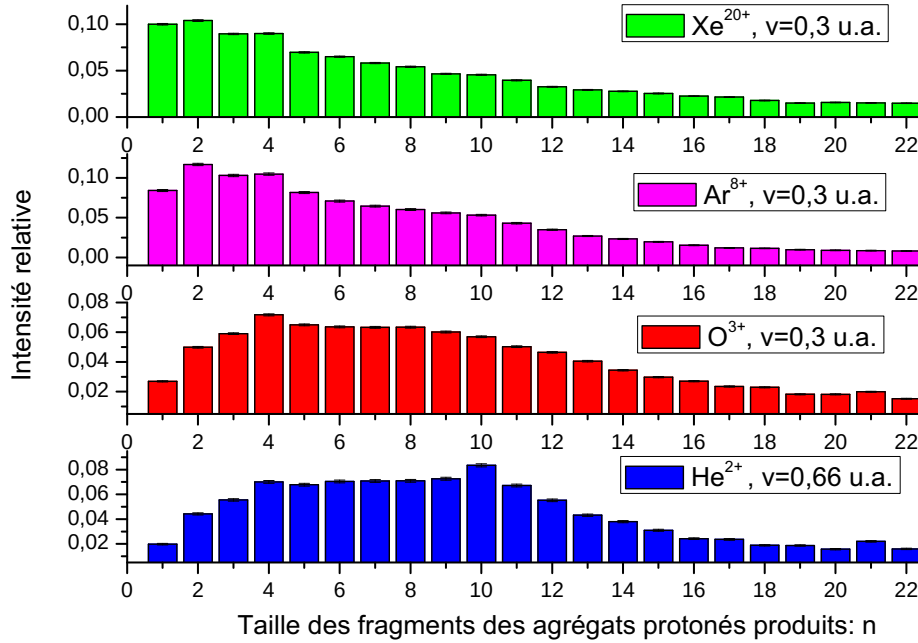


FIGURE 4.8: Intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de leur taille n pour les projectiles Xe^{20+} , Ar^{8+} et O^{3+} à une vitesse $v=0,306$ u.a et He^{2+} à une vitesse de $v=0,656$ u.a. (de haut en bas).

centrées sur des fragments de tailles moyennes tandis que dans le cas de charges plus élevées (Ar^{8+} et Xe^{20+}) elles sont piquées sur les petites tailles. Ce décalage des fragments vers les petites tailles lorsque la charge du projectile augmente met donc en évidence une modification de la dynamique de fragmentation de l'agrégat. L'agrégat se dissocie en de petits fragments chargés lorsque la charge du projectile augmente. Tandis que la dissociation dans le cas des projectiles à plus faible charge (He^{2+} et O^{3+}) semble conduire à une dissociation « partielle » de l'agrégat, c'est à dire en de plus gros fragments chargés.

À l'aide des mesures en coïncidence, la multiplicité permet de quantifier le nombre de fragments chargés produits pour les différents projectiles utilisés. Cette mesure permet d'apporter de nouveaux éléments sur ces phénomènes de fragmentation.

4.1.4 Évolution de la multiplicité en fonction de la charge du projectile

La table 4.2 représente l'intensité relative de la multiplicité des événements incluant les fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. La proportion d'événements multiples est donnée pour chacun des ions projectiles.

Multiplicité m	30 keV He^{2+}	37.2 keV O^{3+}	90 keV Ar^{8+}	300 keV Xe^{20+}
1	1	1	1	1
2	0,0070	0,0231	0,0575	0,1724
3	—	0,0005	0,0060	0,0265
4	—	—	0,0005	0,0017
5	—	—	—	0,0003
Proportion « d'événements multiples »	0,7 %	2,4 %	6,0 %	16,9 %

TABLE 4.2: Intensité relative de la multiplicité des événements. Les quatre ensembles de données sont normalisés indépendamment à la valeur du 1-stop.

La table 4.2 montre que :

- pour un projectile donné, l'intensité relative de la multiplicité m diminue lorsque m augmente ;
- pour une multiplicité donnée, cette dernière augmente avec la charge du projectile (hormis $m=1$ à cause de la normalisation par rapport à cette valeur) ;
- la proportion d'événements multiples augmente avec la charge du projectile.

Dans le cas du Xe^{20+} , la capture multiple est trouvée très importante. L'agrégat peut « exploser » en de nombreux fragments chargés (jusqu'à cinq). D'autre part, l'agrégat est incapable de stabiliser la charge (pour les tailles d'agrégats produits) et explose en au moins deux fragments chargés : c'est le phénomène d'explosion coulombienne. Dans le cas de l' He^{2+} , la proportion d'événements multiples est très faible (vingt quatre fois moins que pour le xénon : c'est à dire seulement 0,7 %). Ainsi l'explosion coulombienne est d'autant plus importante que la multicapture augmente donc que la charge du projectile augmente.

La mesure de la multiplicité confirme donc qu'un plus grand nombre de fragments chargés sont obtenus lorsque la charge du projectile augmente. La fragmentation est trouvée plus importante dans le cas de projectile de charge élevée.

Pour une taille d'agrégat donnée, si le nombre de fragments chargés croît, leur taille décroît. De plus nous avons vu que les fragments sont produits plus « chauds » dans le cas des ions Xe^{20+} que dans le cas des ions He^{2+} . Afin d'expliquer cette tendance surprenante, nous pouvons émettre deux hypothèses :

- les électrons mis en jeu ne sont pas les mêmes dans les différents cas ;

4 Résultats

- l'explosion coulombienne joue un rôle important dans le chauffage des fragments produits.

Si les électrons qui sont mis en jeu proviennent d'orbitales différentes, l'énergie d'excitation de la cible n'est pas la même. Afin de discuter cette première hypothèse, nous avons utilisé un modèle simple pour tenter de comprendre quels sont les électrons mis en jeu dans le processus de capture. Le modèle en question est celui de la barrière coulombienne qui décrit la capture des électrons d'une cible atomique par un ion multichargé de faible vitesse [109]. Ce modèle ne contient aucun paramètre ajustable. Il suffit de connaître l'énergie de liaison de l'électron dans les différentes orbitales. Dans ce modèle, le projectile et la cible sont représentés par leur puits de potentiel respectif, séparés par une barrière de potentiel. Le transfert d'un électron peut se produire quand le niveau d'énergie de l'électron est au-dessus de la barrière. Pour les collisions à basse vitesse, l'approximation adiabatique est justifiée (la vitesse des électrons est beaucoup plus grande que la vitesse des noyaux) et on peut considérer que la distance internucléaire r ne change pas pendant le transfert résonnant des électrons. Le barrière de potentiel change en fonction de la distance r entre l'ion et l'atome sous l'effet du champ de l'ion. Au fur et à mesure que la distance r décroît, la barrière de potentiel s'abaisse et l'énergie de l'électron est suffisante pour que celui-ci puisse se partager sur les deux centres (l'ion et l'atome). L'électron devient « moléculaire ». Pour que la capture soit possible, deux conditions doivent être remplies : le maximum de la barrière doit être inférieur à l'énergie potentielle de l'électron et les énergies de l'électron sur l'atome et sur l'ion multichargé doivent être égales (condition de résonance). La distance r , à laquelle la condition de résonance est vérifiée, est appelée rayon de capture.

La figure 4.9 présente des diagrammes d'énergies électroniques en fonction de la distance entre le projectile (l'ion multichargé) et la cible (l'agrégat d'eau considéré ici comme ponctuel). Les courbes noires symbolisent les différents niveaux d'énergie du projectile lorsqu'il a capturé un électron (Xe^{19+} par exemple). Dans le cas du xénon, ces niveaux sont calculés en appliquant les règles de Slater [110] tout en considérant que le projectile Xe^{20+} (34 e^-) possède la même configuration électronique que le sélénium (34 e^-) dans son état fondamental. Les courbes vertes représentent l'évolution de l'énergie des électrons de la cible dans le champ du projectile en fonction de la distance r . Cette énergie diminue lorsque la distance diminue traduisant ainsi l'effet de l'abaissement de la barrière induit par le champ du projectile. Seuls les deux cas extrêmes de notre étude, He^{2+} et Xe^{20+} , sont présentés sur la figure 4.9 car les conclusions obtenues avec O^{3+} (respectivement Ar^{8+}) sont très proches de celles obtenues avec les ions He^{2+} (respectivement Xe^{20+}). La condition de résonance en énergie se traduit par des croisements entre les courbes vertes et noires. Les valeurs de r auxquelles ont lieu ces croisements correspondent aux rayons de capture. Dans les deux cas présentés ici, l'orbitale $1a1$ ne présente pas de croisement avec les niveaux du projectile. Les électrons de coeurs ($1a1$)

4.1 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de basse vitesse

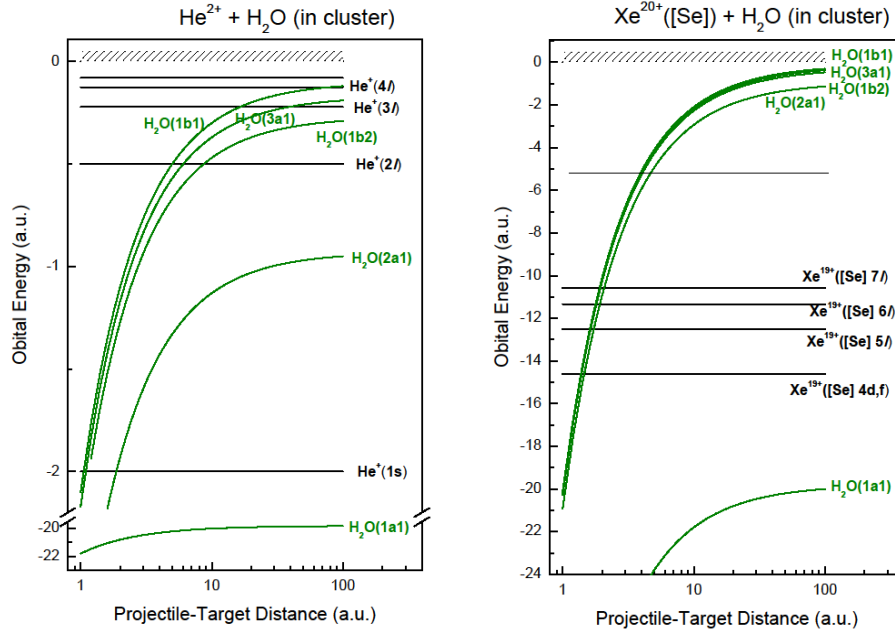


FIGURE 4.9: Diagrammes d'énergies des niveaux accessibles de deux projectiles différents (en noir) après capture d'un électron (He^+ à gauche et Xe^{19+} à droite). Les courbes vertes représentent l'évolution de l'énergie de l'électron en fonction de la distance entre la cible et le projectile dans le modèle de la barrière coulombienne (cf. texte).

ont une énergie de liaisons trop forte pour être capturés efficacement. Par contre, aussi bien pour l' He^{2+} que le Xe^{20+} , on observe des croisements pour toutes les autres orbitales de la cible. Ainsi il semble que dans ses deux cas limites, les mêmes électrons puissent être capturés. Cependant deux autres paramètres clés doivent être pris en compte pour nuancer le propos : le rayon de croisement ainsi que le nombre de niveaux accessibles (niveaux du projectile présentant un ou plusieurs croisements avec les courbes vertes). Dans le cas du xénon, de nombreux autres niveaux au delà de ceux calculés sont accessibles (non présentés ici pour ne pas alourdir la figure). Il y a beaucoup moins de niveaux accessibles dans le cas de l'hélium. De plus, la section efficace de capture dépend, entres autres, du rayon de croisement [111, 112, 113]. Bien qu'il soit difficile d'estimer cette dépendance pour les systèmes étudiés ici, la présence - dans le cas du xénon - de nombreux états accessibles dans une très large gamme de rayons de croisement suggère que la capture électronique soit beaucoup moins sélective avec le xénon qu'avec l'hélium et que le Xe^{20+} est susceptible de capturer plus facilement des électrons plus profonds que ceux mis en jeu dans le cas d'un projectile d' He^{2+} . Ceci est compatible avec l'hypothèse selon laquelle une capture d'électrons en couche de valence interne par

des projectiles plus chargés produit une plus grande énergie d'excitation et participe au chauffage plus important des agrégats qui est observé dans le cas de projectiles de charges élevées. De plus nous pouvons citer les travaux de Rentenier et collaborateurs [114] qui ont montré que dans le cas de la collision $\text{He}^{2+} + \text{C}_{60}$, la capture d'électrons en couches internes produisait une grande énergie d'excitation (environ 10 eV par électron). Bien que ce processus intervient pour une faible fraction des collisions ionisantes, l'effet est important avec des projectiles fortement multichargés [115].

Si l'on s'intéresse à présent à l'explosion coulombienne de l'agrégat, elle est d'autant plus importante que la charge du projectile augmente. Au delà du fait qu'en augmentant le nombre de fragments, la taille de ces derniers décroît, la conversion d'une partie de l'énergie coulombienne en énergie interne d'excitation peut aussi accroître le décalage vers les petites tailles des fragments. Ce phénomène a été suggéré par Zettergren et collaborateurs qui ont mesuré les distributions d'énergie cinétique de dimères de fullerène multichargés [116, 117]. Les auteurs ont montré qu'une partie importante (environ la moitié) de l'énergie coulombienne était convertie en énergie interne d'excitation. Récemment, nous avons montré [76] que dans le cas d'interaction entre des ions multichargés et des agrégats de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, dans cette étude de l'anthracène de formule $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), l'énergie transférée est plus grande dans le cas des ions Xe^{20+} que des ions He^+ . Nous avons déduit cela en nous basant sur les observations présentées ci-dessous :

- la distribution d'agrégats de HAP obtenue après interaction avec des projectiles fortement chargés est très réduite par rapport à la distribution observée après interaction avec des projectiles chargés faiblement. Cette observation est très similaire au décalage vers les petits fragments obtenue dans ce manuscrit ;
- le taux de la perte de molécule neutre C_2H_y croît en augmentant la charge du projectile dans le cas d'agrégats de HAP tandis qu'il décroît dans le cas de la molécule isolée avec la charge du projectile ;
- le taux de fragments C_xH_y^+ est plus beaucoup élevé après interaction avec des projectiles fortement chargés que faiblement chargés.

Dans ces travaux, nous avons donc démontré qu'un chauffage plus important des agrégats avait lieu en utilisant des projectiles fortement multichargés que faiblement chargés. Pour cela nous avons suggéré, de manière analogue, qu'une conversion efficace de l'énergie coulombienne en énergie interne d'excitation était en partie responsable de ce chauffage sans cependant pouvoir quantifier le taux d'explosion coulombienne. Par la mesure des multiplicités, les expériences réalisées dans ce travail de thèse confirment sans ambiguïté que l'explosion coulombienne est beaucoup plus importante dans le cas de projectiles très multichargés que dans le cas de projectiles faiblement chargés.

La mesure de la multiplicité permet de déduire que des ions Xe^{20+} peuvent in-

duire une explosion de l'agrégat en cinq fragments monochargés. Cette observation pose la question de la mobilité de la charge au sein de l'agrégat. Afin d'élucider les mécanismes responsables de cette mobilité, nos collaborateurs théoriciens ont réalisé des calculs de dynamique moléculaire TD-DFT [13].

4.1.5 Résultats des calculs de dynamique moléculaire sur les agrégats doublement chargés

Pour la première fois, nos collaborateurs théoriciens ont réalisé des calculs de dynamique moléculaire TD-DFT sur les agrégats doublement chargés $(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ ainsi que $(\text{H}_2\text{O})_{11}^{2+}$ [13]. Dans un premier temps, le choix de ces systèmes sera discuté puis la procédure de calcul sera présentée. Enfin, les principaux résultats obtenus seront discutés.

4.1.5.1 Choix des systèmes et calcul de stabilité thermodynamique

Le choix des calculs s'est porté sur deux tailles d'agrégats neutres, $n=3$ (agrégat à gauche sur la figure 4.10) et $n=11$. L'agrégat de taille 11 est le plus petit possédant une cage cubique à laquelle est attaché un cycle (à droite sur la figure 4.10). Dans ce type de conformation, il y a trois coordinations différentes qui dépendent de la position de la molécule d'eau dans l'agrégat. Ce système offre donc la possibilité d'étudier l'influence de cette coordination sur la fragmentation d'une molécule d'eau au sein de l'agrégat. Deux cas seront étudiés : celui d'une molécule d'eau de coordination égale à trois (A dans la figure 4.10) ainsi que celui d'une molécule de coordination égale à quatre (B dans la figure 4.10).

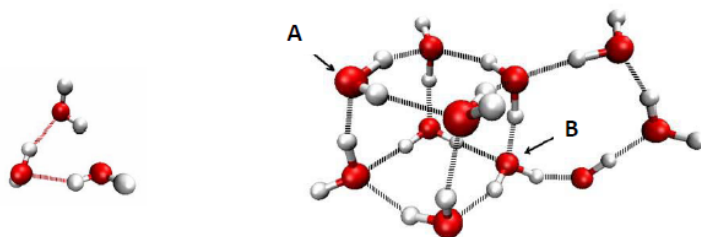


FIGURE 4.10: Géométrie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3$ (à gauche) et $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ (à droite). Les atomes d'oxygène sont en rouge tandis que les atomes d'hydrogène sont en gris.

Une information importante dans ce type d'expérience est la connaissance de la stabilité thermodynamique des agrégats neutres produits dans la source d'agrégation. Pour Lòpez-Tarifa et collaborateurs ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello [118] des agrégats neutres $(\text{H}_2\text{O})_3$ ainsi que $(\text{H}_2\text{O})_{11}$. Ces simulations ont été réalisées avec le code CPMD [119] et la procédure de calcul employée est décrite dans les références suivantes [120, 121]

dédiées à l'étude de l'eau liquide. Des précautions particulières ont cependant été prises afin de tenir compte du fait que l'étude présente porte sur des agrégats en phase gazeuse. La géométrie initiale de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3$ est en excellent accord celle calculée par Mo et collaborateurs [122]. Les résultats de ces calculs montrent qu'après 0,7 ps, l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3$ est stable en dessous de 90 K tandis que l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ est stable en dessous de 300 K. Les agrégats d'eau produits expérimentalement sont thermalisés à la température de l'azote liquide c'est à dire à 80 K. Ces calculs suggèrent donc que le processus d'ionisation intervient avant le processus de fragmentation.

4.1.5.2 Procédure générale de calcul

La procédure générale du calcul est présentée ci-dessous. De plus amples détails sont donnés dans la thèse de Pablo Lòpez-Tarifa [123]. Cette procédure peut être décomposée en plusieurs étapes :

1. Choix d'une géométrie appropriée de l'agrégat neutre (extrait de la référence [122] dans le cas du trimère) ;
2. lancement d'un calcul de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello [118] à différentes températures jusqu'à des temps de l'ordre de la picoseconde ;
3. choix d'une conformation obtenue à partir de l'étape 3 pour la température désirée ;
4. retrait de deux électrons d'une molécule d'eau dans une orbitale choisie ;
5. lancement d'un calcul de dynamique moléculaire TD-DFT jusqu'à 8 fs ($n=3$) et 12 fs ($n=11$) à partir de la géométrie calculée à une température donnée ;
6. analyse des charges ainsi que des distances entre les atomes afin d'interpréter les processus intervenants.

Même si les agrégats sont produits froids expérimentalement (environ 80 K), les calculs usuels de structure le sont généralement à 0 K. Un avantage dans la confrontation entre les calculs et nos expériences est la prise en compte de la température. Cela est rendu possible grâce à la dynamique Car-Parrinello sur des temps de l'ordre de la picoseconde.

4.1.5.3 Fragmentation de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$

Dans le cas de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$, la figure 4.11 est une analyse de l'évolution de la longueur de certaines liaisons pendant la dynamique. Dans ce cas, les deux électrons sont retirés de l'orbitale $1b_1$ (qui est appelée *HOMO* : pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) de la molécule d'eau numérotée 1 (en haut à gauche de la figure 4.11). Le graphique de gauche présente l'évolution des distances entre l'atome d'oxygène de la molécule et les deux atomes d'hydrogène de cette même molécule (*cf.* le schéma en haut de la figure 4.11 concernant la numérotation des

atomes). Après le retrait de deux électrons de cette molécule, les distances entre l'oxygène et les deux hydrogènes, qui au temps zéro sont de 0,95 Angström (correspondant à la distance d'équilibre dans la molécule d'eau isolée), augmentent ce qui entraîne la rupture des liaisons sigma O-H. Dans de précédentes études, Gageot et collaborateurs [121] ont démontré qu'un agrégat d'eau doublement ionisé contenant une molécule d'eau dont une liaison O-H s'étire à des valeurs supérieures à 1,5 Angström conduit de manière systématique à la dissociation de la molécule d'eau. Ainsi, une liaison sigma O-H d'un agrégat d'eau doublement ionisé sera considéré comme brisée au delà de cette valeur. Le graphique de droite présente l'évolution de la distance au cours du temps entre les oxygènes et les hydrogènes d'une molécule d'eau voisine. Deux tendances différentes sont représentées. La première concerne les atomes O(1)-H(9) (en vert) ainsi que O(3)-H(7) (en rouge), les distances varient très légèrement au cours du temps traduisant une petite distorsion de la structure du trimère. La distance entre O(2)-H(4) présente une allure très distincte, elle diminue de 1,9 Angström à $t=0$ (distance caractéristique entre les atomes O et H liés par liaison hydrogène) jusqu'à passer sous la barre des 1,5 Angström pour atteindre environ 0,5 Angström vers 5 fs. Cela permet au proton H(4) de former une liaison avec la molécule d'eau numéro deux. Enfin, cette distance augmente de nouveau pour passer au delà des 1,5 Angström et donc entraîner la rupture de la liaison nouvellement formée. Cette évolution met en évidence que des ions H_3O^+ instables sont formés durant le processus de fragmentation. La fragmentation de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3$ conduit alors un oxygène neutre et deux protons (au temps de 8 fs). Le proton après avoir été « capturé » par la molécule d'eau voisine est donc « relâché ». Ces mécanismes, ultra-rapides (quelques fs), de capture et d'éjection sont les responsables de la grande mobilité de charge observée expérimentalement.

Les calculs ont été réitérés pour différentes orbitales et pour les trois molécules d'eau. Les résultats obtenus sont indépendants de la molécule d'eau choisie et le processus de fragmentation conduit aux mêmes espèces quelque soit l'orbitale sélectionnée. Seuls les temps mis en jeu sont influencés (au delà des énergies des fragments qui varient avec l'orbitale sélectionnée et qui ne sont pas calculées ici). Le retrait d'électrons dans les couches de coeur ($2a_1$ par exemple) donne lieu à une dissociation plus rapide.

4.1.5.4 Fragmentation de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{11}^{2+}$

Pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{11}^{2+}$, deux cas sont considérés. Le premier consiste à retirer deux électrons de l'orbitale $1b_1$ d'une molécule d'eau de coordination égale à trois (A dans la figure 4.12). Dans le second cas, les deux électrons sont retirés d'une molécule d'eau de coordination égale à quatre (B dans la figure 4.12). L'orbitale $1b_1$ est l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), elle est choisie car les électrons sont les moins liés.

Le cas correspondant à une coordination égale à trois est présenté en haut à droite (cas A sur la figure 4.12). Après 12 fs de dynamique, deux ions H_3O^+ sont

4 Résultats

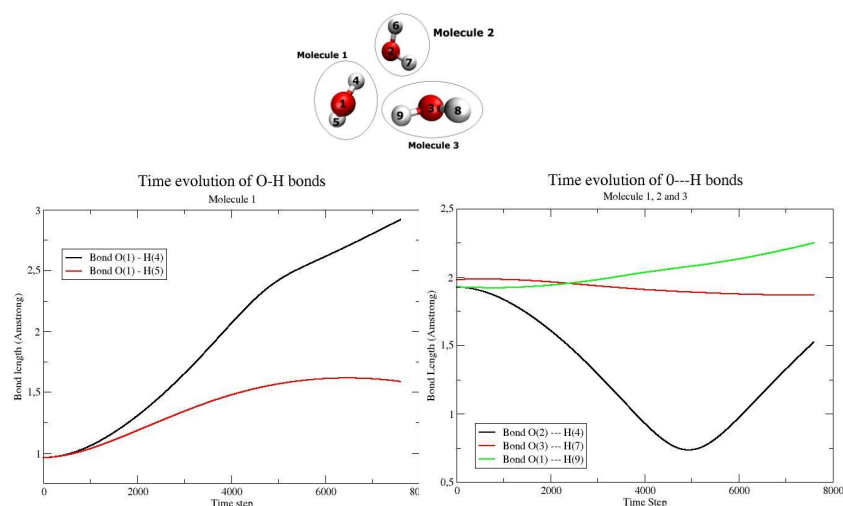


FIGURE 4.11: Retrait de deux électrons de l'orbitale $1b_1$ de la molécule 1 [123].

produits (encerclés en verts). Ces ions ne proviennent pas de la molécule d'eau initialement doublement ionisée (molécule A) mais de molécules d'eau voisines qui « capturent » les protons éjectés de la molécule A.

La dynamique est assez semblable dans le cas d'un retrait de deux électrons d'une molécule d'eau de coordination égale à quatre (cas B sur la figure 4.12). Un ion H_3O^+ est produit. À son tour également il ne provient pas de la molécule d'eau qui fût au préalable ionisée mais de sa voisine.

Ces résultats démontrent encore une grande mobilité du proton au sein de l'agrégat et ce sur des temps ultra-courts. Les processus de « capture » et « d'éjection » successifs des protons par des molécules voisines au sein des agrégats d'eau sont très similaires à ceux observés dans l'eau liquide [121, 120]. De plus, la production d'ions H_3O^+ implique la création de particules neutres comme H, O ainsi que des radicaux OH. Ces résultats supportent l'hypothèse de la formation d'oxygène atomique dans la formation des radicaux HO_2 et O_2^- dans la radiolyse de l'eau par des ions rapides [124].

De nouveaux calculs sont actuellement en cours de réalisation en retirant deux électrons de deux molécules d'eau distinctes au sein de l'agrégat. Ces premiers calculs ne prédisent pas les énergies cinétiques des fragments. La partie suivante présente une mesure expérimentale de l'énergie moyenne des fragments produits par collision avec des ions multichargés.

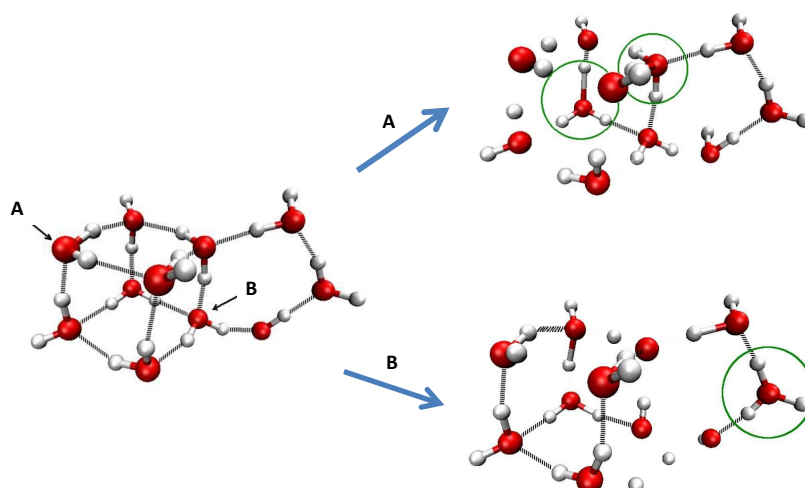


FIGURE 4.12: Géométrie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{11}^{2+}$ obtenue à partir de simulations de TD-DFT MD à $t=0$ (à gauche) et $t=12$ fs (à droite) lorsque deux électrons sont retirés de l'orbitale $1b_1$ des molécules A (en haut à droite) et B (en bas à droite). Les ions H_3O^+ sont encerclés en vert. Les atomes d'oxygène sont en rouge tandis que les hydrogènes sont en blanc.

4.1.6 Énergie moyenne des fragments

Expérimentalement, nous avons estimé les énergies moyennes des fragments en appliquant la méthode explicitée dans le chapitre trois. La figure 4.13 présente le rapport R des énergies cinétiques mesurées (notées KER ici) : $\text{KER}(\text{Xe}^{20+})/\text{KER}(\text{He}^{2+})$, $\text{KER}(\text{Ar}^{8+})/\text{KER}(\text{He}^{2+})$, $\text{KER}(\text{O}^{3+})/\text{KER}(\text{He}^{2+})$ pour chaque taille n des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Le rapport R calculé entre les KER obtenus avec les projectiles d' O^{3+} et He^{2+} est à peu près constant avec la taille n du fragment ($R \approx 1,2$). La charge du projectile étant sensiblement identique, cette différence peut être expliquée par une population d'états excités légèrement différente traduisant alors ce décalage en énergie. Le rapport (par rapport au cas de l' He^{2+}) dans les cas du Xe^{20+} ainsi que de l' Ar^{8+} présente une tendance différente. Une grande valeur de ce rapport R est trouvée dans le cas du monomère tandis qu'il est assez constant pour $n \geq 2$ (avec $R \approx 2,1$ pour le xénon et $R \approx 1,4$ pour l'argon). Ces résultats renforcent l'interprétation de l'émission de nombreux monomères chargés dans le cas du Xe^{20+} et de l' Ar^{8+} due à une explosion coulombienne de l'agrégat alors que les petits fragments sont plutôt émis en coïncidence avec des neutres dans le cas de projectiles O^{3+} et He^{2+} . Évidemment, la connaissance des surfaces d'énergie potentielle est requise pour une compréhension complète de ces réactions de séparation de charges [125].

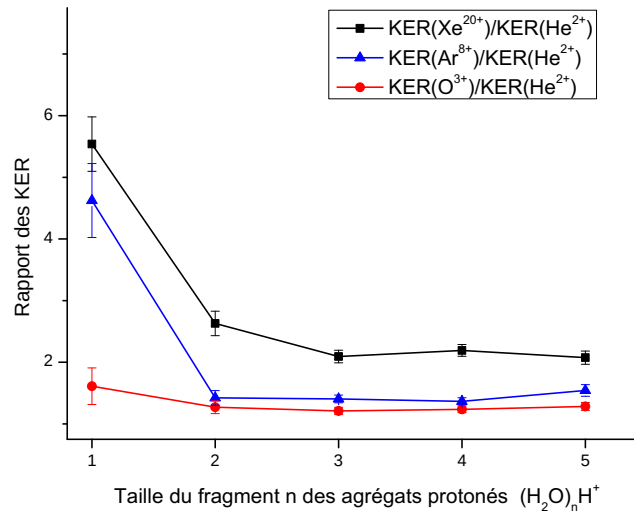


FIGURE 4.13: Pour chaque taille de fragment n , normalisation par rapport à la valeur d'énergie cinétique mesurée pour l' He^{2+} des énergies cinétiques moyennes mesurées pour les fragments produits par collision avec : le Xe^{20+} (noir), l' Ar^{8+} (magenta) et l' O^{3+} (rouge).

4.1.7 Évaporation

Nous avons présenté dans le chapitre deux concernant l'état de l'art que de nombreuses études [59, 7, 11] sur la métastabilité des agrégats d'eau avaient été réalisées. Nous avons montré que ces dernières ont pu être réalisées en utilisant un spectromètre de type réflectron. Annonçons d'emblée que les expériences conduites au cours de ce travail de thèse n'utilisent pas de réflectron et que cette technique est la plus adaptée à ce type d'études. Le spectromètre que nous avons utilisé possède cependant une grande zone d'ionisation-accélération dont nous allons tenter de tirer partie. Dans cette dernière, une perte d'un fragment neutre peut être visualisée sur le spectre en temps de vol (comme expliqué dans la partie 2.2.2.2). Les études de Dong et collaborateurs [7] ainsi que Radi et collaborateurs [11] ont mis en évidence que la perte de molécules d'eau avait lieu dans un fenètre temporelle débutant à environ 1 μs après l'ionisation de l'agrégat. Les agrégats passent environ 28% de leur temps de vol dans la zone d'ionisation-accélération du spectromètre utilisé dans ce travail de thèse. Ainsi un agrégat protoné de taille $n=6$ résidera environ 3,8 μs dans cette zone. Si des phénomènes d'évaporation se produisent dans cette fenètre de temps, ils seront visibles sur les spectres en temps de vol.

Dans nos expériences, nous avons observé que les pics de temps de vol des fragments agrégats avaient une structure particulière. Cette dernière est présentée sur la figure 4.14 qui est un zoom dans le spectre de masse obtenu après interaction avec des ions Xe^{20+} à une vitesse de 0,3 u.a.. Les données expérimentales sont

4.1 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de basse vitesse

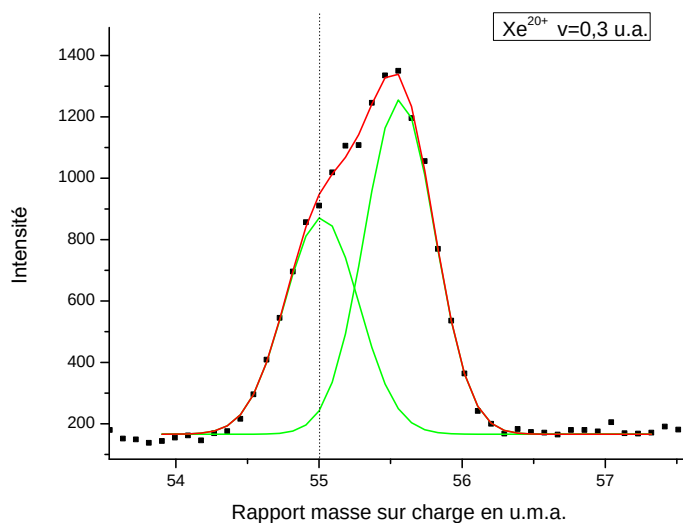


FIGURE 4.14: Spectre de masse des fragments obtenus après interaction avec des ions Xe^{20+} . Les symboles noirs sont les données expérimentales. Un ajustement est effectué par deux gaussiennes (vertes) dont la somme en rouge est présentée.

symbolisées par des carrés noirs. Ces données peuvent être parfaitement ajustées par deux pics de forme gaussienne (en vert sur la figure 4.14). Le résultat de cet ajustement est présenté en rouge sur cette figure. L'accord entre la superposition des deux pics gaussiens et les données expérimentales est excellent. La calibration permet de déduire que le premier pic est centré sur le rapport masse sur charge de $55,02 \pm 0,02$ u.m.a., et que le second est centré sur $55,60 \pm 0,02$ u.m.a.. Le premier pic correspond donc aux agrégats protonés $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. La calibration montre que cette forme particulière n'est pas due à la présence d'agrégats ionisés $(\text{H}_2\text{O})_3^+$. La problématique est alors de comprendre comment cette structure peut apparaître. Nous pouvons énoncer plusieurs hypothèses de phénomènes qui pourraient être responsables d'une structure dans les pics :

- la transmission du spectromètre serait plus faible pour un fragment partant vers le détecteur qu'à son opposé ;
- des phénomènes d'évaporation (perte de molécules neutres) sont à l'oeuvre dans la zone d'accélération.

Nous avons donc simulé (à l'aide du logiciel SIMION 8 [126]) la trajectoire des fragments dans le spectromètre à différentes énergies afin de savoir si le premier phénomène pouvait être responsable de cette structure. La figure 4.15 présente la transmission du spectromètre en fonction de l'énergie cinétique des agrégats $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ sur un total de 10 000 ions tirés pour chaque valeur d'énergie. Nos simulations ont montré que la transmission du spectromètre était de 100% (simulé dans un vide parfait) jusqu'à des énergies cinétiques de fragments de 10 eV.

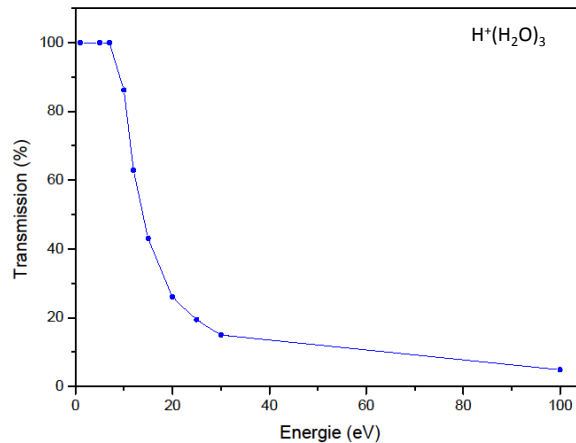


FIGURE 4.15: Transmission du spectromètre pour des fragments $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ en fonction de leur énergie cinétique. Pour chaque valeur d'énergie, 10 000 ions sont tirés avec des directions aléatoires. La simulation est réalisée à l'aide du logiciel SIMION 8 [126].

Les énergies moyennes que nous avons estimées expérimentalement à l'aide de la méthode présentée dans le chapitre du dispositif expérimental nous indiquent que nous sommes très en deçà de cette valeur (au maximum de quelques eV). Une transmission préférentielle n'est donc pas responsable de cette structure.

Afin de valider notre seconde hypothèse, nous pouvons nous baser sur plusieurs observations :

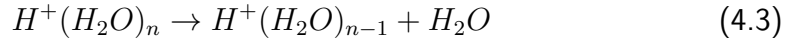
- la fenêtre temporelle est compatible avec les temps caractéristiques admis ou calculés pour ce processus d'évaporation [59, 7, 11] ;
- l'apparition de nombres magiques dans la distribution en taille des fragments.

Dans cette seconde hypothèse, le premier pic correspond aux fragments produits directement après l'ionisation tandis que le second sont les agrégats fils qui sont issus d'une évaporation d'un plus gros agrégat. Dans le cas de l'agrégat $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$, les études de métastabilité ont prouvé que sa magicité était aussi due à une dissociation rapide de l'agrégat $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{22}$. L'observation d'un nombre magique sous tendent donc l'hypothèse qu'il résulte d'une chaîne évaporative. Nous avons montré que nous n'observons pas ce nombre magique dans les cas du Xe^{20+} ainsi que des ions Ar^{8+} . Cependant si l'on observe la distribution en taille des seconds pics, c'est à dire des agrégats résultant d'évaporation dans la zone d'accélération, l'agrégat $n=21$ est trouvé magique. Lors de l'explosion coulombienne de l'agrégat, des fragments chauds sont formés et évaporent des monomères. La chaîne évaporative

4.1 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de basse vitesse

peut se terminer sur l'agrégat $n=21$ justifiant alors le caractère magique qui est observé seulement dans le deuxième pic, c'est à dire des agrégats issus d'évaporation dans la zone d'accélération. Ces résultats confirment de nouveau le phénomène de conversion d'énergie coulombienne en énergie interne d'excitation qui produit des fragments plus chauds dans le cas d'ions Xe^{20+} que d'ions He^{2+} .

Même si l'évaporation semble être la responsable de cette structure, la forme des pics n'est pas conventionnelle. La perte d'une molécule d'eau a lieu selon la réaction suivante :



De plus, si cette perte suit une loi exponentielle décroissante, alors les pics devraient présenter une déformation vers les plus grand temps de vol comme mis en évidence dans des expériences concernant la fragmentation de molécules de porphyrine [127]. Or les pics ne présentent pas cette forme mais plutôt celle d'une « cloche » proche d'une forme gaussienne. Si l'on suppose que les phénomènes d'évaporation suivent une loi en exponentielle décroissante alors cette forme fait penser au problème connu pour une chaîne radioactive. En supposant qu'un noyau A se désintègre en noyau B avec une constante de temps $1/\lambda_1$ et que le noyau B se désintègre à son tour en noyau C avec une constante de temps $1/\lambda_2$, alors la population N_B diminue par décroissance radioactive mais est aussi alimentée par la décroissance du noyau A . En résolvant les équations couplées, on trouve que la population N_B suit la loi suivante :

$$N_B(t) = N_0 \lambda_1 \frac{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (4.4)$$

où N_0 est le nombre de noyaux A à $t=0$. La figure 4.16 présente un exemple de l'évolution de la population des noyaux B avec le temps : Le second pic dans nos expériences qui correspond aux agrégats issus d'une évaporation est l'analogue des noyaux B . Sur cette figure, il est possible de remarquer que la forme théorique obtenue se rapproche plus de celle observée expérimentalement. Ainsi, selon cette hypothèse, une chaîne évaporative de molécules d'eau est nécessaire afin de justifier la forme observée expérimentalement. Une perte de deux molécules d'eau a déjà été observé par Radi et collaborateurs [11], sur des temps plus longs cependant correspondant à quelques dizaines de μs .

Cette analyse préliminaire des phénomènes d'évaporation semble suggérer que la perte de deux molécules d'eau est importante et relativement rapide. Ce phénomène extrêmement difficile à appréhender avec le spectromètre utilisé dans ce travail devra être approfondi à l'aide d'un réflectron. L'utilisation de ce type de spectromètre permettra, en plus de quantifier ces phénomènes (*decay fraction*, *contante de dissociation...*) et de tester l'hypothèse d'une perte successive de deux molécules d'eau sur les temps mis en jeu.

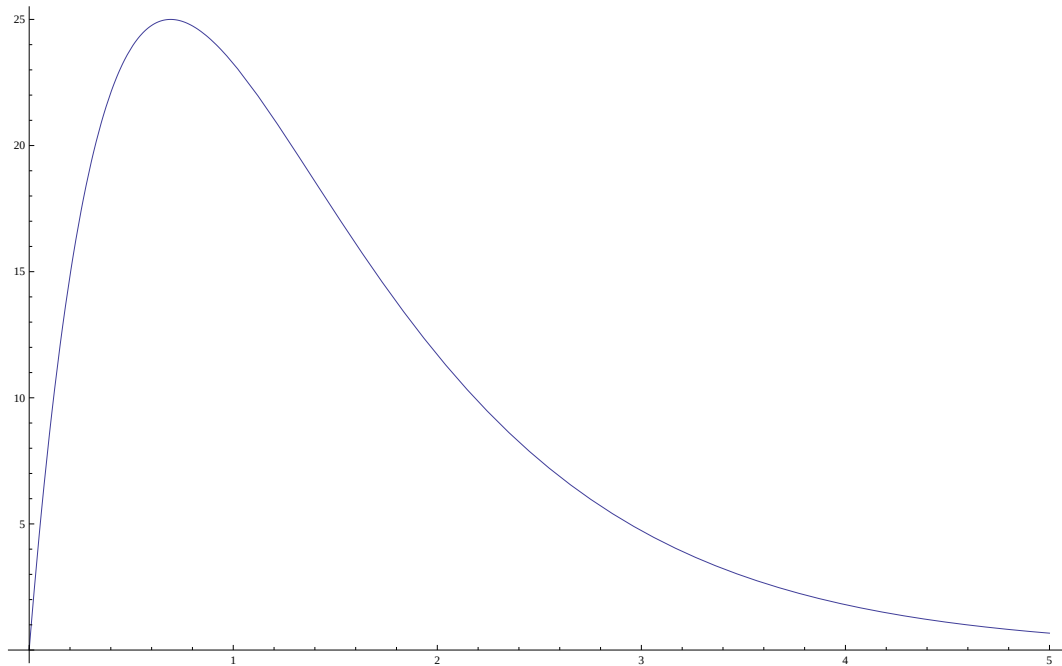


FIGURE 4.16: Évolution de la population des noyaux B avec le temps (cf. texte). Les unités sont arbitraires, l'objectif est de présenter l'allure de la courbe.

4.2 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de haute vitesse, dans le régime d'ionisation

Nous présenterons dans cette partie des résultats expérimentaux correspondant à l'analyse de données obtenues avec un autre dispositif expérimental avant le début de cette thèse. Ces résultats jusqu'ici non analysés, ont été obtenus dans le cas d'ions projectiles de haute vitesse $11,7 \text{ MeV/A Ni}^{25+}$ ($v = 22 \text{ u.a.}$) et correspondent donc à des collisions dans un régime d'ionisation plutôt que de capture électronique.

Le principe de l'expérience sera brièvement présenté. De manière analogue à la basse énergie, les mêmes observables seront étudiées : nature des fragments, distribution des fragments, multiplicité, énergie cinétique ...

4.2.1 Principe de l'expérience

L'objectif de cette partie est de présenter dans les grandes lignes le dispositif expérimental, son principe et ses observables. Dans cette expérience, la dynamique de la fragmentation est observée par un spectromètre COLTRIMS (*Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy*) [128, 129]. Ce dispositif s'appuie sur des techniques d'imagerie, de temps de vol et de multi-coïncidences (voir figure 4.17). L'idée de l'expérience était de réaliser des collisions en faisceaux croisés entre un faisceau

4.2 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de haute vitesse

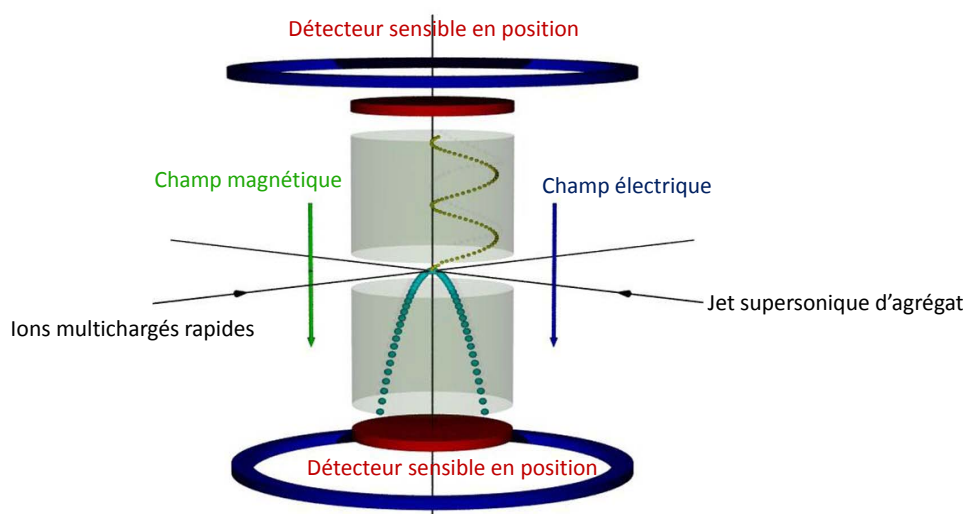


FIGURE 4.17: Dispositif expérimental utilisé dans le cas de collisions de haute énergie.

d'ion multichargés rapides (délivré par la Sortie Moyenne Energie du GANIL) et un jet supersonique d'agrégats d'eau neutres. Comme dans le cas des expériences réalisées avec des ions de basse vitesse, les fragments ioniques produits sont analysés par un spectromètre de masse à temps de vol de type Wiley-McLaren. À l'extrémité de ce temps de vol se trouve un détecteur à localisation. En couplant la position obtenue sur le détecteur au temps de vol, le vecteur impulsion de tous les fragments peut être mesuré en coïncidence donnant ainsi un accès direct à l'énergie cinétique libérée. Il est également possible de mesurer en coïncidence les électrons émis lors de la fragmentation ce qui n'a cependant pas été réalisé ici. De plus amples détails concernant le fonctionnement du dispositif peuvent être trouvés, entre autres, dans les thèses de M. Tarisien [71] et G. Laurent [130]. Les détails de l'expérience concernant la dissociation des agrégats d'eau sont présents dans la thèse de S. Legendre (calibration, production de la cible...) [22].

Rappelons que nous avons tenté dans le chapitre deux de résumer les principaux résultats obtenus : les fragments détectés étaient des agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. La distribution de ces fragments suivait une allure en exponentielle décroissante avec la taille n (voir figure 4.18) ; l'agrégat de taille $n=4$ était un nombre magique ; les agrégats de forme $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ne sont pas présents sur le spectre en temps de vol ; enfin aucun agrégat multichargé n'était détecté.

4.2.2 Distributions en taille des fragments

La figure 4.18 présente l'intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de leur taille n produits à l'issue de collisions avec des ions Ni^{25+} de vitesse $v=22$ u.a. à gauche. Les petits fragments sont majoritaires. La distribution peut être ajustée par une loi exponentielle décroissante. Cette distribution ressemble fortement à

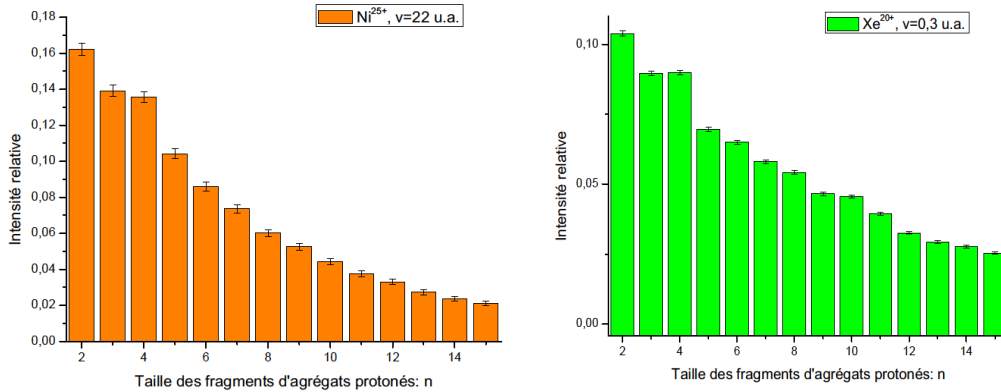


FIGURE 4.18: Intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de leur taille n produits à l'issue de collisions avec des ions Ni^{25+} de vitesse $v=22$ u.a. à gauche. À droite, intensité relative des fragments $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de leur taille n produits à l'issue de collisions avec des ions Xe^{20+} de vitesse $v=0,3$ u.a..

celle obtenue dans le cas des collisions à basse vitesse avec des ions Xe^{20+} à 0,3 u.a. (à droite sur la figure 4.18). Dans le précédent scénario, nous avons montré que de nombreux petits fragments étaient produits. Le taux important de multicapture en était le responsable. La figure 4.19 présente l'évolution de l'intensité relative pour $n=1$ (à gauche) et $n=2$ (à droite) en fonction de la multiplicité dans le cas des ions de haute vitesse. Dans les deux cas, l'intensité relative augmente fortement avec la multiplicité. Cela signifie que plus la multiplicité m augmente, plus la proportion de petits fragments est grande (dans la distribution des fragments des m -stops). Dans le cas de l'ion H_3O^+ , une augmentation de 39% de l'intensité relative est observée entre $m=1$ et $m=3$. Ainsi l'explosion coulombienne de l'agrégat (lorsque $m>1$) favorise fortement la production de petits fragments. Ce résultat est similaire à celui du Xe^{20+} à basse vitesse. Dans ces deux cas, les charges des projectiles sont relativement identiques et les résultats des distributions sont très similaires. Cette similarité pourrait être expliquée par le fait que la nature des électrons mis en jeu dans les deux cas est la même. Dans l'optique de poursuivre ou non l'analogie et afin de savoir si la contribution des événements de multiplicité supérieure à deux est importante, les résultats des mesures de la multiplicité sont présentés ci-dessous.

4.2 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de haute vitesse

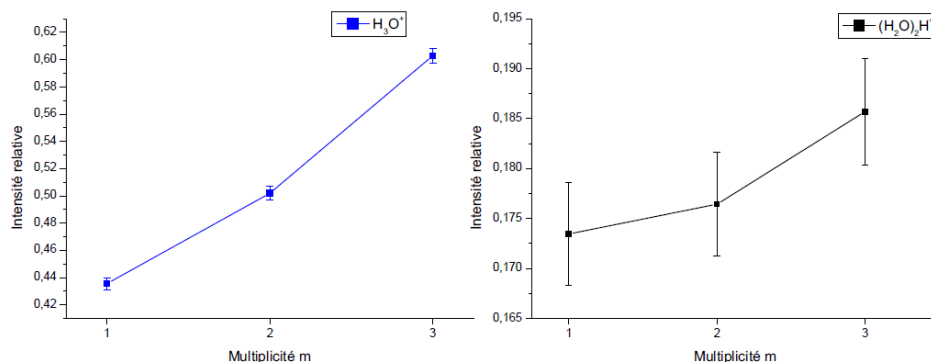


FIGURE 4.19: Intensité relative pour les fragments H_3O^+ et $(H_2O)_2H^+$ en fonction de leur multiplicité dans le cas de collisions avec des ions Ni^{25+} de 11,7 MeV/u.

4.2.3 Multiplicité des fragments

La table 4.3 représente la proportion relative de la multiplicité des événements incluant les fragments $(H_2O)_nH^+$. La proportion d'événements multiples est donnée en bas du tableau. L'expérience étant différente, la détection et son efficacité ne sont pas les mêmes que pour les expériences réalisées avec des ions de basse énergie. Les valeurs données dans le tableau tiennent compte de l'efficacité différente de ce dispositif et sont donc directement comparables à celles obtenues à basse énergie. La valeur utilisée ($25,6 \% \pm 2 \%$) pour l'efficacité de détection est celle estimée par S. Legendre [22].

Multiplicité m	Ni^{25+} , $v=22$ u.a.
1	1
2	$0,2008 \pm 0,0040$
3	$0,0283 \pm 0,0060$
4	$0,0048 \pm 0,0001$
5	$0,0023 \pm 0,0001$
Proportion	
d'événements multiples	19,0 %

TABLE 4.3: Intensité relative de la multiplicité des événements. Les données sont normalisées à la valeur du 1-stop.

La table 4.3 montre que le nombre d'événements multiples (c'est à dire $m > 1$) décroît lorsque la multiplicité augmente. Les résultats indiquent que dans 19% des cas l'agrégat fragmente en au moins deux fragments chargés. Dans le cas du Ni^{25+} , l'ionisation multiple est trouvée très importante. Il en résulte deux choses. La première est que l'agrégat peut « exploser » en de nombreux fragments chargés (jusqu'à cinq de nouveau). La seconde est que dans 19% des cas, l'agrégat est inca-

pable de stabiliser la charge (sur ces tailles) et explose en au moins deux fragments chargés : c'est le phénomène d'explosion coulombienne. Bien que le processus primaire soit différent, le scénario de la fragmentation des agrégats semble être très proche de celui obtenu avec des ions Xe^{20+} (17% des cas) à basse vitesse (dans le régime de capture électronique) renforçant l'hypothèse que les mêmes électrons peuvent être mis en jeu.

Ici encore, aucun agrégat multichargé n'est observé. La taille d'apparition n'est pas atteinte dans cette expérience dans la mesure où la distribution en taille des agrégats semble être sensiblement la même que celle obtenue avec l'autre dispositif.

De manière analogue aux résultats obtenus avec des ions de basse énergie, nous n'observons jamais de fragments O^{q+} avec $q > 1$ en coïncidence avec des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Cette observation confirme la grande mobilité de la charge au sein des agrégats. Les mécanismes responsables de cette dernière ont été identifiés par les calculs de dynamique moléculaire présentés dans la partie 4.1.5.

De nouveau, les énergies cinétiques peuvent être obtenues et comparées. La partie suivante en présente la mesure.

4.2.4 Mesure des énergies cinétiques des fragments

Le dispositif expérimental permet de mesurer cette fois directement l'énergie cinétique de chaque fragment chargé. Un exemple de distribution est présenté sur la figure 4.20 dans le cas des fragments H_3O^+ et $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$. L'incertitude ΔKER sur la mesure de l'énergie est donnée par la formule semi-empirique suivante [71] :

$$\Delta KER = \frac{4}{100} \sqrt{KER} \quad (4.5)$$

Dans les deux cas présentés sur cette figure, les distributions présentent des allures similaires. En effet, il est possible de distinguer une grande contribution piquée sur les petites énergies (inférieures à 200 meV environ) ainsi qu'une contribution beaucoup plus large centrée sur des énergies plus importantes (de l'ordre de l'eV). Les valeurs les plus probables se situent aux alentours de 50 ± 9 meV et de 30 ± 7 meV pour H_3O^+ et $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ respectivement. Cependant les valeurs moyennes de ces distributions sont de : $1,01 \pm 0,04$ eV pour H_3O^+ et $0,43 \pm 0,03$ eV pour $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$. La différence entre la valeur la plus probable et la valeur moyenne est extrêmement importante (un facteur 20 dans le cas de l'ion H_3O^+). Schématiquement, il est possible de distinguer deux origines possibles pour un fragment $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Une première origine est que le fragment soit émis seul c'est à dire sans autre fragment chargé en coïncidence lors de la dissociation de l'agrégat. Dans ce cas, il provient de réactions d'évaporations (dissociation unimoléculaire) et son énergie cinétique est faible : quelques meV [131, 132]. Une seconde possibilité est que le fragment $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ soit émis en coïncidence avec au moins un autre

4.2 Fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par des ions de haute vitesse

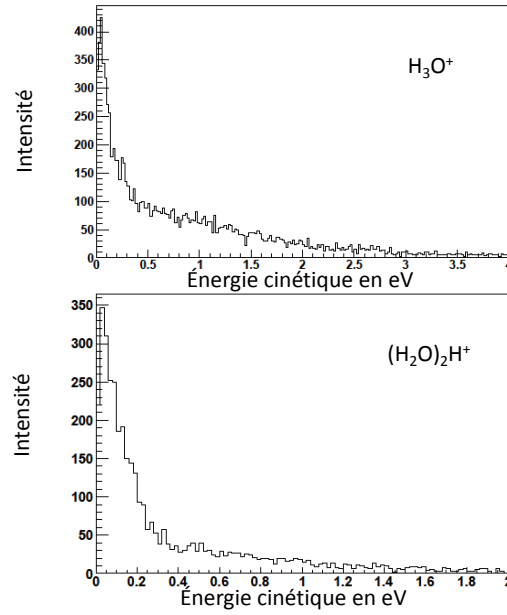


FIGURE 4.20: Distributions d'énergie cinétique des fragments H_3O^+ (en haut) et $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ (en bas).

fragment chargé. Il provient alors de l'explosion coulombienne de l'agrégat et son énergie cinétique est beaucoup plus importante : généralement de l'ordre de l'eV. La figure 4.21 illustre ce dernier cas puisqu'elle représente la distribution en énergie cinétique des fragments H_3O^+ lorsqu'ils sont émis en coïncidence avec au moins un autre fragment chargé (c'est à dire des événements de multiplicité strictement supérieure à 1). La seconde distribution plus large présente en haut de la figure 4.20 est facilement identifiable sur la figure 4.21. Sur cette dernière, la partie basse énergie de la distribution n'est plus dominante et la valeur moyenne de l'énergie est sensiblement plus grande (avec $\langle E \rangle = 1,94 \text{ eV}$) que sur la figure précédente incluant toutes les multiplicités (où $\langle E \rangle = 1,01 \text{ eV}$). Une superposition tenant compte de l'efficacité de détection est présentée sur la figure 4.22. Cette dernière permet de visualiser que l'explosion coulombienne de l'agrégat donne lieu à de plus grandes valeurs d'énergie cinétique que la dissociation unimoléculaire. Nous avons mesuré, dans la section précédente, que dans 19% des cas l'agrégat fragmentait en au moins deux fragments chargés. Afin de vérifier la validité de la méthode permettant de comparer les distributions nous pouvons estimer de nouveau ce pourcentage dans le cas des ions H_3O^+ . Pour cela comparer directement les aires des courbes rouge et noire n'est pas une procédure correcte. En effet, un événement de multiplicité m contient m fragments. Il est donc nécessaire d'en tenir compte. En utilisant cette procédure, dans le cas d'ions H_3O^+ la proportion d'événements multiples est de 21 %. Ce résultat est très similaire au 19% des événements multiples mesurés sur l'ensemble des fragments protonés et nous conforte dans la validité de la procédure ainsi que de l'interprétation. Il existe cependant une différence de 2% par rapport à cette proportion lorsqu'elle est mesurée quelque soit la taille du fragment.

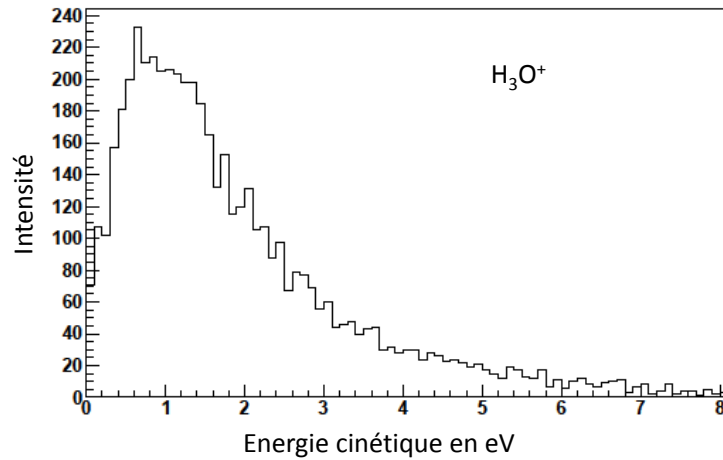


FIGURE 4.21: Distributions en énergie cinétique des fragments H_3O^+ lorsqu'ils sont émis en coïncidence avec au moins un autre fragment chargé.

De manière logique, H_3O^+ étant un petit fragment, ce rapport est légèrement plus grand que celui contenant toutes les tailles de fragments.

L'évolution de l'énergie cinétique moyenne des fragments H_3O^+ peut être visualisée sur la figure 4.23. L'énergie cinétique moyenne augmente avec la multiplicité m . Elle est relativement faible pour une multiplicité de un (250 ± 20 meV) et augmente fortement lorsque la multiplicité passe à deux ($1,831 \pm 0,05$ eV). Cette augmentation représente plus de sept fois la valeur de $m=1$. Lors du passage de $m=2$ à $m=3$, la hausse est de seulement 1,24 fois la valeur en énergie. Cette courbe met bien en évidence le phénomène d'explosion coulombienne qui apparaît dès que la multiplicité est supérieure à un et permet de produire des fragments d'énergie cinétique importante.

Nous avons ensuite mesuré les énergies moyennes lorsque des fragments H_3O^+ étaient émis en coïncidence avec des agrégats de taille n (avec $1 \leq n \leq 4$). Le tableau 4.4 présente les résultats de ces mesures. La première voie de fragmentation est symétrique ($n=1$ avec $n=1$) c'est pour cela que les valeurs sont identiques. Pour les trois voies de fragmentation restantes, l'énergie cinétique de l'ion H_3O^+ est toujours trouvée plus grande que celle de son partenaire $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ plus lourd. Le fragment le plus léger emporte donc systématiquement le plus d'énergie. Ceci n'est pas surprenant si l'on suit le raisonnement suivant, pour deux fragments 1 et 2 de masses respectives m_1 et m_2 :

- la quantité de mouvement est conservée ainsi $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$;
- le KER est égal à la somme de l'énergie cinétique de deux fragments donc :

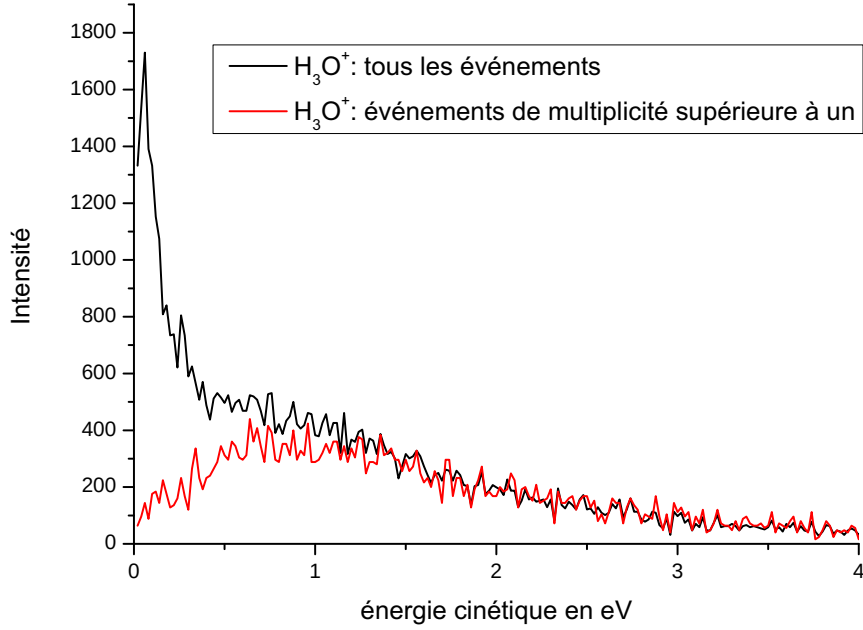


FIGURE 4.22: Distributions d'énergie cinétique des ions H_3O^+ : quelque soit la multiplicité en noir et pour tous les événements de multiplicités différentes de un en rouge (explosion coulombienne). Les intensités tiennent compte de l'efficacité de détection.

$$KER = E_1 + E_2 = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} \quad (4.6)$$

donc

$$E_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} KER \quad (4.7)$$

et

$$E_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} KER \quad (4.8)$$

Le fragment de plus faible masse emporte donc généralement le plus d'énergie cinétique lors de la fragmentation. À l'aide de ce raisonnement et de l'estimation du KER grâce au modèle de l'explosion coulombienne, les valeurs (prédites) les plus probables des distributions sont raisonnablement correctes dans le cas de petites molécules [133]. Néanmoins cette technique peut difficilement être appliquée à notre étude puisque la taille initiale de la cible n'est pas connue précisément et que des fragments neutres participent à la conservation de l'impulsion (la fragmentation n'est donc à deux corps). À titre d'exemple, dans le cas de deux ions H_3O^+ émis en coïncidence, l'angle mesuré entre les deux vecteurs impulsions est trouvé différent de 180° . Malgré la possibilité de vérifier la conservation de l'impulsion, la distribution de la taille initiale de la cible complique considérablement l'analyse des résultats.

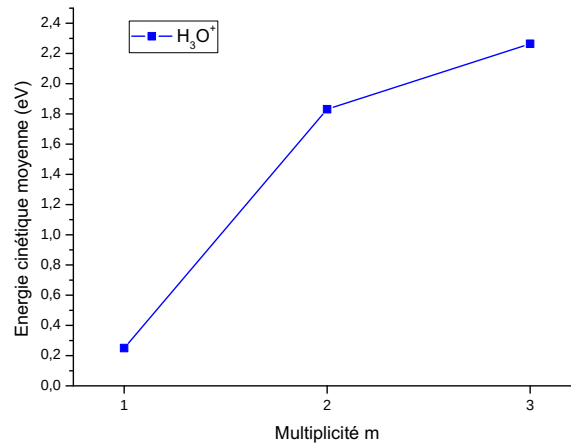


FIGURE 4.23: Énergie cinétique moyenne pour les fragments H_3O^+ en fonction de la multiplicité.

taille du fragment n émis en coïncidence avec H_3O^+	Energie cinétique moyenne des fragments n (en eV)	énergie cinétique moyenne des fragments H_3O^+ (en eV)
1	$1,7 \pm 0,052$	$1,7 \pm 0,052$
2	$0,96 \pm 0,039$	$1,38 \pm 0,047$
3	$0,78 \pm 0,035$	$1,27 \pm 0,045$
4	$0,73 \pm 0,034$	$1,25 \pm 0,045$

TABLE 4.4: Energie cinétique moyenne des fragments H_3O^+ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ lorsqu'ils sont émis en coïncidence (avec $1 \leq n \leq 4$).

4.3 Synthèse

Quelque soit l'ion multichargé utilisé, y compris à basse vitesse, les agrégats ionisés, c'est à dire $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ne sont pas observés. Cela démontre que l'interaction n'est pas assez douce et donc seuls des agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ sont observés. La réaction de transfert de proton donnant naissance à ces derniers en est la responsable puisqu'elle se produit à des temps très inférieurs à nos temps de détection (quelques μs). Les calculs théoriques réalisés confirment le caractère ultra-rapide de cette réaction.

Une grande mobilité de la charge est observée expérimentalement. Les mécanismes de cette mobilité sont révélés par des calculs de dynamique moléculaire réalisés sur des agrégats doublement chargés. Les mécanismes ultra-rapides de capture et d'éjection successifs des protons par les molécules d'eau voisines sont les responsables de cette mobilité de la charge au sein de l'agrégat.

Dans le régime de capture électronique dominant ($v=0,3$ u.a), les distributions

des fragments en fonction de leur taille n varient fortement avec la charge des projectiles. En effet dans le cas de charges faibles (He^{2+} et O^{3+}), les distributions sont centrées sur des fragments de tailles moyennes tandis que dans le cas de charges plus élevées (Ar^{8+} et Xe^{20+}) elles sont piquées sur de petites tailles. Ce décalage des fragments vers les petites tailles lorsque la charge du projectile augmente met donc en évidence une modification de la dynamique de fragmentation de l'agrégat. L'agrégat se dissocie en de petits fragments chargés lorsque la charge du projectile augmente, tandis que la dissociation dans le cas des projectiles à plus faible charge serait une dissociation « partielle » de l'agrégat, c'est à dire en de plus gros fragments chargés. Ce scénario est conforté par les mesures de multiplicité qui démontrent que plus la charge du projectile est élevée, plus l'agrégat explose en de nombreux fragments chargés confortant le scénario de l'explosion coulombienne.

L'étude du caractère magique de l'agrégat de taille $n=21$ nous a permis d'observer qu'un chauffage plus important de l'agrégat est obtenu en utilisant un projectile très multichargé. Nous avons émis deux hypothèses pour expliquer cette tendance surprenante :

- la capture d'électrons en couches internes ;
- la conversion d'énergie coulombienne en énergie interne d'excitation.

Afin de confirmer cette première hypothèse, nous avons appliqué le modèle atomique de la barrière coulombienne. Ce dernier nous a permis de mettre en évidence que la même si la capture d'électrons internes était possible avec tous les projectiles utilisés dans ce travail, elle était extrêmement restrictive pour ceux de faibles charges. Dans le cas de projectiles de charge élevée, la présence de nombreux niveaux disponibles permet d'anticiper que la capture est possible sur une large gamme de rayons de croisement.

Enfin, nous avons déduit que l'explosion coulombienne produit de nombreux petits fragments « chauds ». Les mesures en énergie prouvent que les fragments possèdent d'autant plus d'énergie cinétique qu'ils sont issus d'une collision avec un projectile à charge élevée (typique d'une explosion coulombienne). Cela explique en partie le décalage des distributions vers les petites tailles de fragments lorsque la charge du projectile augmente et confirme notre interprétation d'une dissociation de plus en plus partielle à mesure que décroît la charge du projectile. Ce chauffage des fragments lors de l'explosion coulombienne a aussi été observé lors d'expériences avec des agrégats de HAP menées durant ce travail de thèse.

Nous avons observé que des phénomènes d'évaporation (perte de molécules d'eau neutres) avaient lieu dans la zone d'accélération. Bien que l'observation de ces phénomènes ne soit pas surprenante sur cette gamme de temps (quelques μs) la forme des pics résultant n'est pas conventionnelle. Afin d'expliquer cette forme, nous avons fait l'analogie avec les phénomènes de chaîne radioactive et suggéré qu'une chaîne évaporative de molécules d'eau pouvaient en être responsable. Cette hypothèse devra être testée en utilisant un spectromètre adapté à ce type d'étude, c'est à dire un réflectron.

4 Résultats

À haute vitesse, les collisions avec les ions Ni^{25+} ($v=22$ u.a.) présentent des résultats très similaires à ceux obtenus dans le cas des ions Xe^{20+} à basse vitesse ($v=0,3$ u.a.) :

- les distributions des fragments sont piquées sur les petites tailles et évoluent en exponentielle décroissante avec la taille ;
- les mesures de multiplicité indiquent que l'agrégat explose en plusieurs fragments chargés (dans 19% des cas, 17% avec le Xe^{20+}) ;
- l'explosion coulombienne est donc trouvée importante (énergie cinétique de l'ordre de l'eV) et produit des fragments « chauds ».

Ces résultats renforcent l'interprétation d'un fort effet de charge du projectile et semblent donc suggérer que bien que les mécanismes primaires soient différents (ionisation et capture), les mêmes électrons sont mis en jeu.

Nos résultats démontrent l'importance de la multi-ionisation de l'agrégat sur la dynamique de fragmentation et en particulier le rôle de l'explosion coulombienne. Ce fort effet de la charge du projectile sur les *patterns* de fragmentation semble dominer quelque soit le régime de collision.

5 Vers des collisions ions-agrégats sélectionnés en taille : développements techniques

L'étude de la fragmentation de systèmes dilués complexes est un thème central de notre équipe. Nous portons donc une attention particulière au fait de comprendre comment l'environnement d'une molécule peut modifier sa fragmentation lorsqu'elle est soumise à un rayonnement. Comme présenté dans le chapitre concernant l'état de l'art, une première étape consiste à prendre en compte un « premier » environnement autour de la biomolécule en la « solvatant » au sein d'un agrégat. Les premiers résultats ont montré que l'environnement était un paramètre crucial dans la dynamique de fragmentation de la molécule d'intérêt. Cette technique connaît cependant certaines limites notamment du fait que la taille initiale de la cible n'est pas connue. Le bilan de fragmentation est donc difficile à exploiter puisque les fragments neutres ne sont pas accessibles.

Afin d'aller plus loin dans l'étude de l'effet de la solvation sur les fragments produits, notre équipe a étudié la dissociation induite par collision d'adénosine monophosphate (AMP) environnée d'un nombre contrôlé de molécules d'eau [134]. Cette étude a montré qu'au delà de treize molécules d'eau, la molécule solvatée n'était pratiquement plus fragmentée lors de collisions. Un résultat inverse a été montré dans le cas du même système pour lequel la fragmentation a été étudiée par transfert de charge (*Electron Capture Induced Dissociation*). Ce premier résultat met en évidence la pertinence de contrôler précisément l'environnement, c'est à dire à la molécule d'eau près. En ce sens, les agrégats d'eau constituent un environnement modèle pour solvater une molécule d'intérêt biologique.

Des dispositifs expérimentaux originaux sont aujourd'hui également en cours de développement au sein de la communauté française pour étudier des systèmes sélectionnés en taille. L'institut de Physique Nucléaire de Lyon a développé un dispositif d'irradiation d'agréats moléculaires (DIAM) dont l'objectif est d'irradier des nanosystèmes contenant un nombre fixé de molécules d'eau [21]. Pour cela ils ont utilisé un jet supersonique couplé à un spectromètre de masse à double focalisation afin de produire puis trier les agrégats moléculaires. Le spectromètre est constitué d'un déflecteur électrostatique et d'un aimant permanent. Ce dispositif a déjà démontré qu'il était capable de produire des faisceaux d'agréats moléculaires contenant un nombre donné de molécules d'eau [135]. De plus, de premières expériences de dissociation induite par collision ont été réalisés à Lyon dans le cadre de la thèse de G. Bruny [21] afin de valider le dispositif DIAM avant la phase d'irradiation.

D'un point de vue expérimental, réaliser des collisions entre des cibles sélectionnées en taille et des ions représente un véritable défi. Ce dernier nécessite schématiquement de lever deux verrous techniques :

- la production d'une cible chargée sélectionnée en taille ;
- la production de faisceaux d'ions projectiles intenses.

Ce chapitre présente les développements techniques réalisés ainsi que les choix effectués lors de ce travail de thèse afin de tenter de lever ces deux verrous.

5.1 Production d'agréats d'eau protonés sélectionnés en taille

5.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental permettant de produire et de sélectionner en taille des agrégats d'eau repose sur le couplage d'une source d'ionisation par *electrospray* à un analyseur de masse quadripolaire. Par la suite, la source ainsi que l'analyseur seront présentés. Les premiers résultats démontrant la capacité de ce système à produire des agrégats d'eau sélectionnés en taille seront exposés.

5.1.1.1 Source d'ionisation par *electrospray*

L'ionisation par nébulisation électrostatique (*electrospray*) est une méthode d'ionisation douce qui trouve ses origines dans les travaux de Dole et collaborateurs en 1968 [136]. Ces derniers réussirent à produire en phase gazeuse du polystyrène de masse $m = 411\,000$ u.m.a.. S'appuyant sur ces travaux, l'équipe de Fenn construisit une source d'ionisation par *electrospray* [137, 138, 139, 140, 141, 142]. L'originalité de cette technique réside dans sa capacité à obtenir des molécules portant plusieurs dizaines de charges. La spectrométrie de masse mesure toujours le rapport de la masse d'un ion, divisé par le nombre de charges qu'il porte (m/q). Par conséquent, une protéine de 50 000 u.m.a. 50 fois chargée (ces 50 charges correspondent à autant de protons) est détectée à une masse apparente de 1 001 [(50 000 + 50)/50]. La zone d'observation des différentes espèces ioniques est ramenée dans une gamme de rapports m/q compatible avec les spectromètres de masse. Ainsi de nombreuses espèces ont pu être étudiées en phase gazeuse : des polymères, des drogues, des nucléotides, des brins d'ADN, des fullerènes et même des virus [143, 144, 145, 146]. Dans ce contexte, en 2002, J.B Fenn reçut le prix Nobel de chimie pour sa contribution au développement de la technique [147].

5.1.1.1.1 Principe de l'ionisation par *electrospray*

La source d'ionisation par *electrospray* n'est pas une ionisation au sens « classique », par exemple, l'ionisation électronique concerne la conversion d'une espèce

neutre en un ion. Le processus de nébulisation électrostatique permet de transférer en phase gazeuse, à pression atmosphérique, des espèces déjà ionisées en solution (la figure 5.1 présente ce processus). La solution de l'échantillon à produire est injectée, par une seringue, dans un capillaire en silice de diamètre intérieur de 70 μm . Les débits varient de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ à 1 mL/min . L'extrémité du capillaire est fixée à une aiguille métallique creuse qui est portée à un potentiel de plusieurs kilovolts (entre 3 kV et 5 kV). Une contre électrode est disposée à quelques millimètres de l'aiguille afin de créer un champ électrique intense. Sous l'action d'un champ, les charges dans la solution vont s'accumuler à la surface du liquide. Cette dernière va se déformer et former un cône de Taylor [148] conduisant à la formation d'un spray de fines gouttelettes chargées. C'est le phénomène de nébulisation électrostatique. La nature des ions présents dans les gouttelettes dépend de la polarité appliquée à l'aiguille : des cations sont formés si la tension est positive, des anions si la tension est négative. Généralement, ce type de source est utilisé pour étudier des molécules d'intérêt biologique. Cependant une solution d'eau peut être utilisée afin de produire des agrégats d'eau.

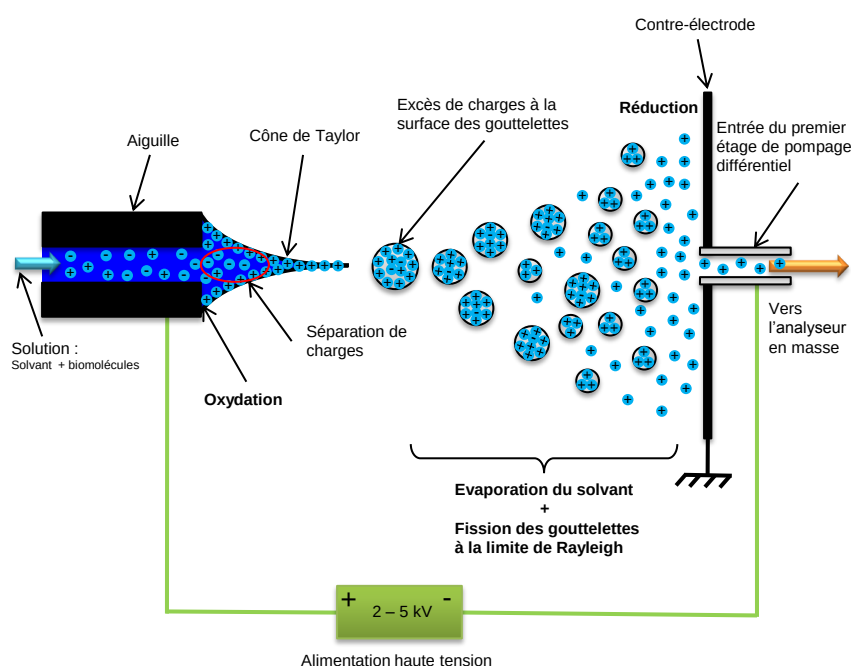


FIGURE 5.1: Schéma de principe de l'interface d'une source *electrospray*. La solution contenant les espèces à produire en phase gazeuse est injectée dans une seringue à travers une aiguille métallique. Sous l'action de la différence de potentiels, le phénomène de nébulisation électrostatique se produit et donne naissance à de fines gouttelettes chargées. Ces dernières vont pénétrer sous vide vers l'analyseur de masse par un capillaire chauffant [77].

Les gouttelettes sont produites à pression atmosphérique (cette pression élevée favorise fortement l'évaporation du solvant par collision). Plus ce dernier s'évapore, plus les forces de répulsion sont importantes et plus la tension superficielle diminue. Cette dernière assure la cohésion de la gouttelette. Au delà d'une certaine limite, appelée limite de *Rayleigh* [149] (correspondant au moment où la force coulombienne compense exactement les forces de surface), la fission des gouttelettes est observée. L'évaporation du solvant et la fission permettent la diminution de la taille des gouttelettes.

Deux modèles sont en compétition afin d'expliquer le passage de la gouttelette à un ion « seul ». Le premier modèle (IEM : *Ion Evaporation Model*) propose qu'à partir d'une certaine taille de gouttelette (typiquement 10 nm de rayon), la force du champ à la surface du liquide devient suffisamment élevée pour qu'un ion présent à sa surface s'en échappe [150]. Dans le second modèle (CRM : *Charge Residue Model*), l'enchaînement des évaporations et des fissions coulombiennes dus aux instabilités de *Rayleigh* se poursuit jusqu'à atteindre l'ion « seul ». Ce modèle fut proposé par Dole et collaborateurs [136]. La différence fondamentale entre ces deux modèles est la manière dont l'ion d'intérêt est séparé du reste de la gouttelette. Le débat reste ouvert concernant celui le plus adapté.

Le processus d'ionisation par *electrospray* impose certaines contraintes expérimentales. Les ions sont produits à pression atmosphérique et l'analyseur de masse n'est opérationnel qu'à des pressions maximales de l'ordre de 10^{-6} mbar. De plus le régime des basses énergies est atteint puisque les espèces transférées en phase gazeuse ont une énergie de l'ordre de l'eV [77]. La partie suivante décrit la source utilisée.

5.1.1.1.2 Description technique de la source

La figure présente le schéma de la source *electrospray* développée par V. Bernigaud [77]. Pour s'accommoder de la contrainte des pressions nécessaires à l'analyse de masse, la source est composée de trois étages de pompage différentiel.

Le premier étage contient un capillaire chauffant (3) dont l'orifice d'entrée est à l'atmosphère. La fuite permanente qui en résulte nécessite d'utiliser une pompe à palette Alcatel de $40\text{m}^3/\text{h}$. Le vide atteint est de 1,2 mbar. À l'issue de ce capillaire, une lentille et un écorceur sont positionnés. La lentille (4), appelée *tube lens*, est un cylindre de 10 mm de long et de 8 mm de diamètre. La jonction entre le premier et le second étage de pompage différentiel est assurée par un écorceur (5) qui prélève une partie du faisceau et limite sa divergence.

Les ions qui passent l'écorceur sont ensuite guidés par un octupôle (6) dans la seconde enceinte de pompage différentiel. Dans cette dernière, le vide est assuré par une pompe turbomoléculaire de 300 L/min. Le vide atteint est de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar. L'octupôle est constitué de huit barres en acier inoxydable de 133 mm de long et de 1 mm de rayon. Le diamètre intérieur est de 5,5 mm. L'octupôle permet de guider les ions, en appliquant une tension radio-fréquence sur ces barres [151].

5.1 Production d'agrégats d'eau protonés sélectionnés en taille

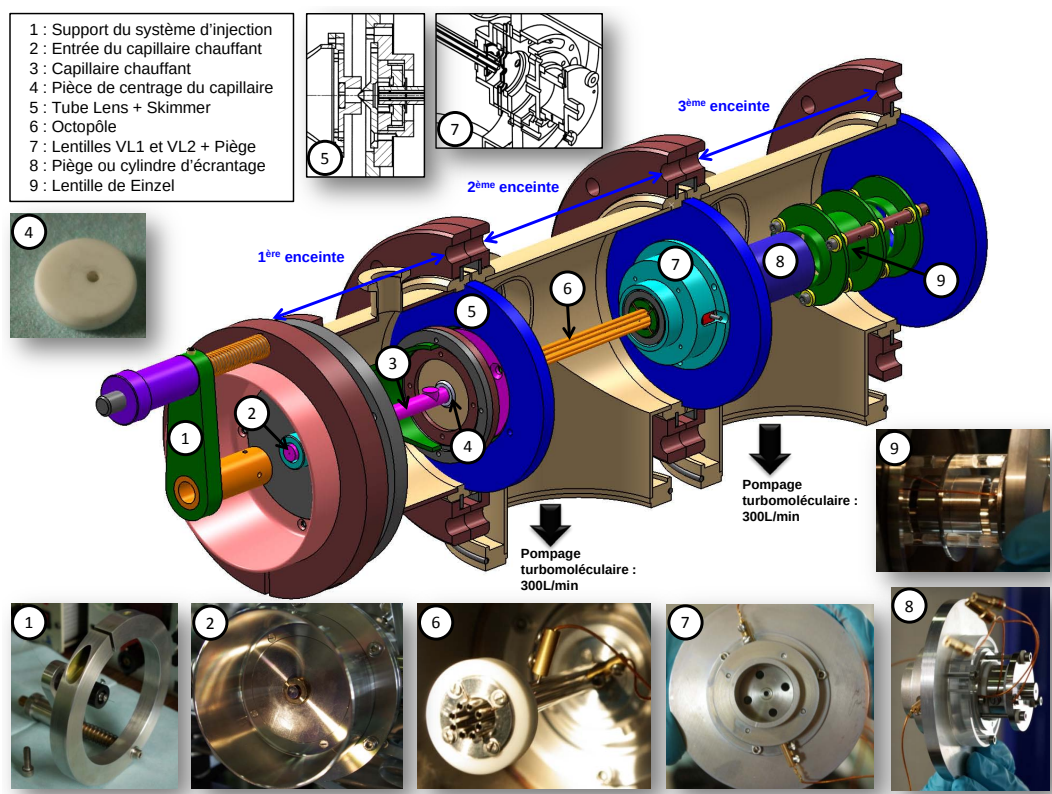


FIGURE 5.2: Schéma de la source *electrospray* [77] permettant la production d'agrégats d'eau.

Deux lentilles (7) focalisent le faisceau et permettent son passage dans la troisième enceinte de pompage différentiel.

Dans cette enceinte, la pression est de l'ordre de 10^{-6} mbar. De nouveau une pompe turbomoléculaire de 300 L/min est installée. Un piège (8) peut être utilisé afin de stocker les ions pour former ensuite un faisceau pulsé. Cependant dans l'optique de travailler dans un mode continu, un cylindre d'écrantage est préféré. Enfin une lentille de Einzel est disposée avant d'arriver dans la zone d'analyse en masse. Cette analyse en masse est réalisée par un analyseur de masse quadripolaire dont le principe est présenté ci-dessous.

5.1.1.2 Quadripôle de sélection en masse

Le principe du quadripôle de masse a été décrit en 1953 par Paul et Steinwedel de l'université de Bonn. Ils reçurent le prix Nobel de physique en 1989 pour le développement du quadripôle ainsi que du piège à ions [152].

5.1.1.2.1 Principe de l'analyseur de masse quadripolaire

L'analyseur est constitué de quatre électrodes cylindriques de section circulaire parfaitement parallèles sur lesquelles sont appliqués des potentiels sinusoïdaux (voir

la figure 5.3). Les ions pénétrant dans l'analyseur ne peuvent posséder que deux types de trajectoires : stables ou instables. Les ions à sélectionner pénètrent par une extrémité et ressortent par l'autre uniquement si leur rapport masse sur charge vérifie certaines conditions. La nature des trajectoires est définie (théoriquement) uniquement par le rapport masse sur charge m/e^1 des particules sélectionnées. Les ions possédant le rapport m/e souhaité suivent une trajectoire stable (c'est à dire qu'ils ne heurtent pas les parois du quadripôle) ; les autres ions, possédant un rapport m/e non désiré, suivent une trajectoire instable et sont perdus lors de leurs collisions avec les électrodes.

Un ion qui entre dans le quadripôle suivant l'axe z (figure 5.3) subira un potentiel

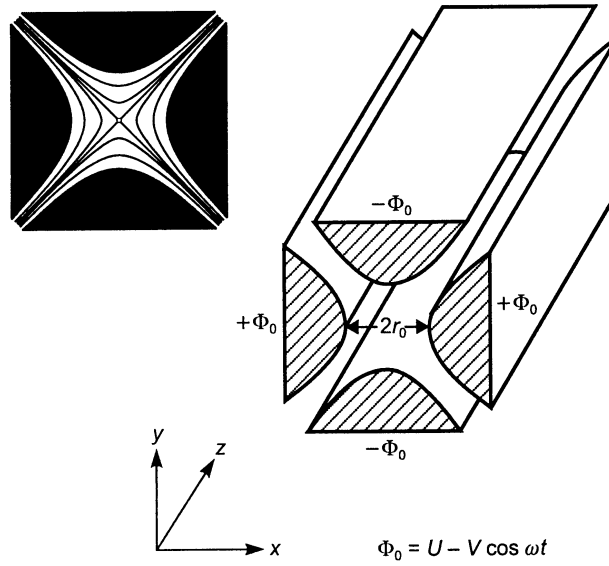


FIGURE 5.3: Structures des électrodes d'un analyseur de masse quadripolaire.

ϕ qui est de la forme :

$$\phi = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(x^2 - y^2) \quad (5.1)$$

avec $\phi_0 = (U - V \cos(\omega t))$ où $2r_0$ est la distance inter-électrodes, $\omega = 2\pi f$ est la pulsation et f la fréquence. En supposant qu'il n'y a pas de charge d'espace entre les électrodes, le potentiel vérifie l'équation de Laplace : $\Delta\phi = 0$.

Le quadripôle est constitué de deux couples de deux électrodes. Les couples sont formés par les électrodes opposées, symbolisées sur la figure 5.3 par la notation $+\phi_0$ et $-\phi_0$ sur celles-ci. Sur le premier couple, le potentiel appliqué est $\phi_0 = (U - V \cos(\omega t))$, sur le second $-\phi_0$. La force appliquée sur cet ion dépend du temps. Elle le focalise suivant la direction x (et le défocalise suivant y) et inversement. Théoriquement, ce champ ne peut être généré que par des électrodes de section hyperbolique. En pratique, des électrodes cylindriques de section circulaire sont utilisées entraînant quelques légères distorsions sur les lignes équipotentielles du

1. e est ici la charge de l'ion, la notation de q étant réservée pour la suite du calcul

champ. Cette approximation reste néanmoins valable si la relation suivante est vérifiée : $2r_0 = 1,16 d$ où d est le diamètre des électrodes.

5.1.1.2.2 Mouvement des ions dans le quadripôle

Dans ce type de configuration, les ions sont soumis à un champ électrique quadripolaire. Le calcul théorique repose sur l'approximation d'un seul ion évoluant dans un champ quadripolaire idéal en l'absence totale d'un gaz support (la contrainte d'un vide poussé pour l'analyse de masse en résulte).

Les équations du mouvement sont données par la relation fondamentale de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a} \quad (5.2)$$

ainsi :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{mr_0}(U - V \cos(\omega t))x = 0, \quad (5.3)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{mr_0}(U - V \cos(\omega t))y = 0, \quad (5.4)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0. \quad (5.5)$$

L'analyseur n'accélère donc pas les ions suivant sa direction axiale (z). En posant les changement de variables suivants :

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2}, \quad (5.6)$$

$$q_u = q_x = -q_y = \frac{2eU}{m\omega^2 r_0^2}, \quad (5.7)$$

$$\xi = \frac{\omega t}{2}. \quad (5.8)$$

La relation suivante apparaît :

$$\frac{a_u}{q_u} = \frac{2U}{V}, \quad (5.9)$$

et on peut écrire :

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi))u = 0, \quad (5.10)$$

où u représente x ou y . L'équation 5.10 est l'équation de Mathieu dans sa forme canonique.

Afin de comprendre le fonctionnement du quadripôle en mode « spectromètre de masse », il est nécessaire de connaître certaines propriétés des solutions de cette équation. Mathématiquement, ces dernières peuvent être exprimées sous la forme :

$$u(\xi) = \alpha' e^{\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{2in\xi} + \alpha'' e^{-\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{-2in\xi}, \quad (5.11)$$

où α' et α'' sont des constantes d'intégration qui dépendent des conditions initiales. Tandis que les constantes C_{2n} et μ dépendent des valeurs des paramètres a et q , mais pas des conditions initiales. C'est une première propriété importante de l'équation de Mathieu : la nature du mouvement de l'ion dépend uniquement des rapports des valeurs a et q (donc du rapport masse sur charge à U, V, r_0 et ω fixés). Il existe deux types de solutions de la forme (5.11), déterminées par la nature de la constante μ . Les solutions dites stables sont celles correspondant au cas où μ demeure fini lorsque $\xi \rightarrow \infty$, ces solutions sont celles souhaitées dans le quadripôle pourvu que la valeur maximale de l'amplitude μ_{max} soit inférieure à r_0 . Le second groupe de solutions est celui pour lequel μ augmente sans limite lorsque $\xi \rightarrow \infty$. Ce sont les solutions dites instables.

En résumé, la nature des solutions (stables ou instables) dépend uniquement des paramètres a et q . Mathématiquement, aux solutions sont associés des couples de paramètres (a, q) appelés points de fonctionnement. Pour chaque direction de l'espace (x et y dans notre cas), dans le plan (a, q) , il existe des régions de stabilité et d'instabilité. La superposition des diagrammes de stabilité des deux directions x (en haut à gauche sur la figure 5.4) et y (en haut à droite sur la figure 5.4) permet d'obtenir les régions qui présentent une stabilité sur x ainsi que sur y (région A, B, C et D en bas sur la figure 5.4). Ces dernières correspondent aux points de fonctionnement permettant à l'ion d'avoir une trajectoire stable c'est à dire de sortir de l'analyseur. La première région de stabilité (zone A sur la figure 5.4) est la plus fréquemment utilisée. Les couples (a, q) appartenant à la première région de stabilité, permettent d'obtenir une trajectoire stable. Pour un rapport m/e fixé, à l'aide des relations 5.6 et 5.7, il est possible de passer du diagramme de stabilité dans l'espace des (a, q) à celui dans l'espace des tensions (U, V) permettant ainsi de construire un nouveau diagramme de stabilité (figure 5.5). Pour chaque rapport m/e , il existe un diagramme de stabilité différent. Un exemple est présenté pour trois rapports masse sur charge différents sur la figure 5.5. En pratique, le spectromètre détermine un couple (a, q) appartenant à la région de stabilité. Une fois ce dernier fixé, les tensions U et V sont variées simultanément tout en maintenant constant leur rapport (sous la contrainte de $\frac{a}{q} = \frac{2U}{V}$). Cette contrainte fixe le coefficient directeur de la droite dite de balayage (en noir sur la figure 5.5). La variation des tensions U et V tout en restant sur la droite de balayage permet de passer d'un diagramme de stabilité à un autre réalisant ainsi un balayage des différents rapports masse sur charge.

5.1.1.2.3 Caractéristiques et description de l'analyseur quadripolaire

Les caractéristiques du spectromètre sont extraites de la documentation fournie par le constructeur du spectromètre (société Extrel). Le pouvoir de résolution $m/\Delta m$ est donné par la relation suivante :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{0,126}{0,16784 - \frac{U}{V}}. \quad (5.12)$$

5.1 Production d'agrégats d'eau protonés sélectionnés en taille

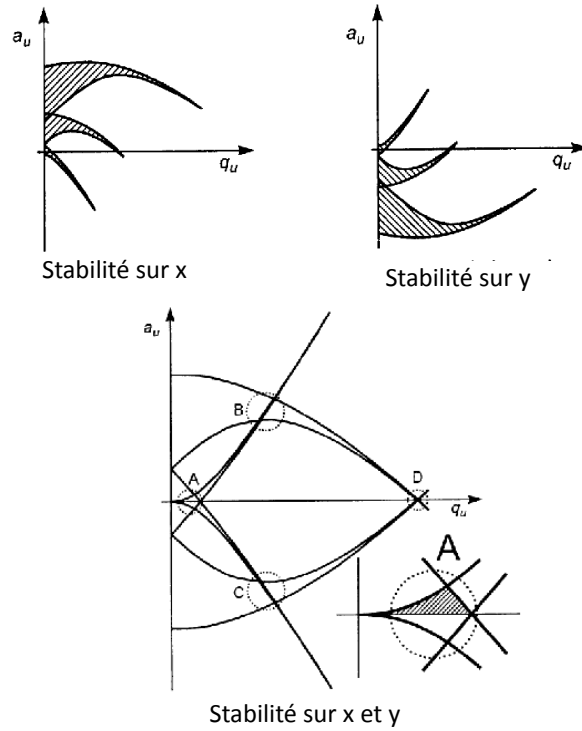


FIGURE 5.4: Diagrammes de stabilité des trajectoires d'un ion évoluant dans un champ quadripolaire. En haut à gauche, diagramme de stabilité suivant l'axe x , en haut à droite suivant y , en bas, superposition des deux diagrammes précédents. Les régions nommées A, B, C et D sont les quatre régions de stabilité. La région A est celle usuellement utilisée.

Il dépend du rapport des tensions U et V . Lorsqu'un balayage à U/V constant est effectué, la résolution est constante pour toute la gamme m/e explorée. Le pouvoir de résolution maximal d'un analyseur quadripolaire peut être estimé à l'aide de la relation suivante :

$$R_{\max} = \left(\frac{m}{\Delta m} \right)_{\max} = \frac{L^2 \omega^2 m}{8\pi^2 K E_z}, \quad (5.13)$$

avec L la longueur des électrodes, K une constante déterminée expérimentalement, E_z l'énergie cinétique initiale des ions selon z . Typiquement, dans le spectromètre utilisé $L = 23$ cm et $f = 0,88$ MHz. Le rapport masse sur charge maximal est de 10 000 u.m.a. selon le constructeur.

La transmission du spectromètre T est estimée par la relation ci-dessous :

$$T = \left(\frac{r_0}{D} \right)^2 \frac{\Delta m}{m}, \quad (5.14)$$

où D est le diamètre du faisceau d'ion qui entre dans le quadripôle. Cette équation

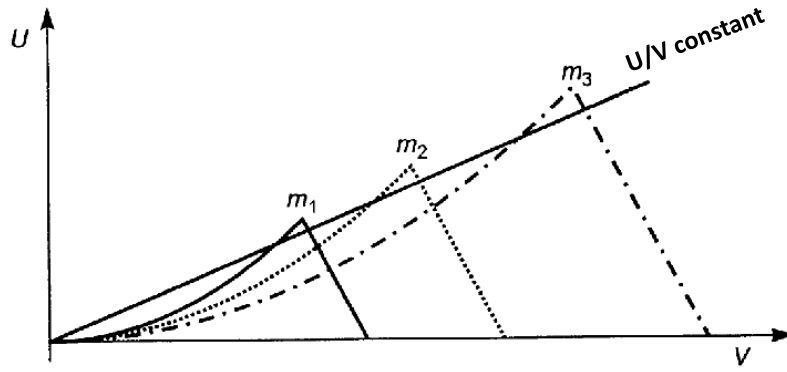


FIGURE 5.5: Diagramme de stabilité dans l'espace des tensions (U, V) pour trois rapports masse sur charge différents ($m_1 < m_2 < m_3$). La droite de balayage (en noir) correspond aux valeurs prises par les tensions U et V en respectant la relation $U/V = \text{constante}$, pour permettre le passage d'ions de rapports m/e différents.

montre qu'une augmentation de la résolution entraîne une baisse de la transmission.

Pour que la sélection soit efficace, il est nécessaire que les ions ayant un rapport m/e incorrect évoluent suffisamment longtemps dans le champ quadripolaire afin d'être éjectés. Il en résulte qu'il existe une valeur maximale (en eV) pour l'énergie cinétique longitudinale ($E_{l\max}$) des ions entrants :

$$E_{l\max} < \frac{f^2 L^2}{25} \left(\frac{\Delta m}{m} \right) m, \quad (5.15)$$

où f est la fréquence en MHz et L en cm.

Enfin, il existe également la possibilité qu'un ion pénètre dans l'analyseur avec une distance par rapport à l'axe z suffisamment élevée pour qu'il soit éjecté alors même qu'il possède le bon rapport m/e et la bonne vitesse. Dans le cas d'ions injectés parallèlement à l'axe, la distance maximale $d_{\max}$ assurant qu'un ion ayant le bon rapport m/e ne sera pas éjecté est donnée par la relation :

$$d_{\max} = \frac{1}{2} m f^2 r_0^2 \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^{1/2}. \quad (5.16)$$

De la même façon, on définit également une énergie transverse maximale, $E_{t\max}$ (en eV) :

$$E_{t\max} \approx \frac{1}{2} m f^2 r_0^2 \left(\frac{\Delta m}{m} \right). \quad (5.17)$$

Cette condition impose des contraintes sur la divergence du faisceau pénétrant dans l'analyseur de masse quadripolaire. En vue de réaliser une sélection correcte, il est nécessaire de s'accommoder de ces contraintes géométriques et énergétiques.

En ce sens, un dispositif d'optique ionique est obligatoire.

La figure 5.6 présente un schéma de l'analyseur utilisé et de son optique ionique associée. L'analyseur est un quadripôle commercial de marque Extrel. Le vide de

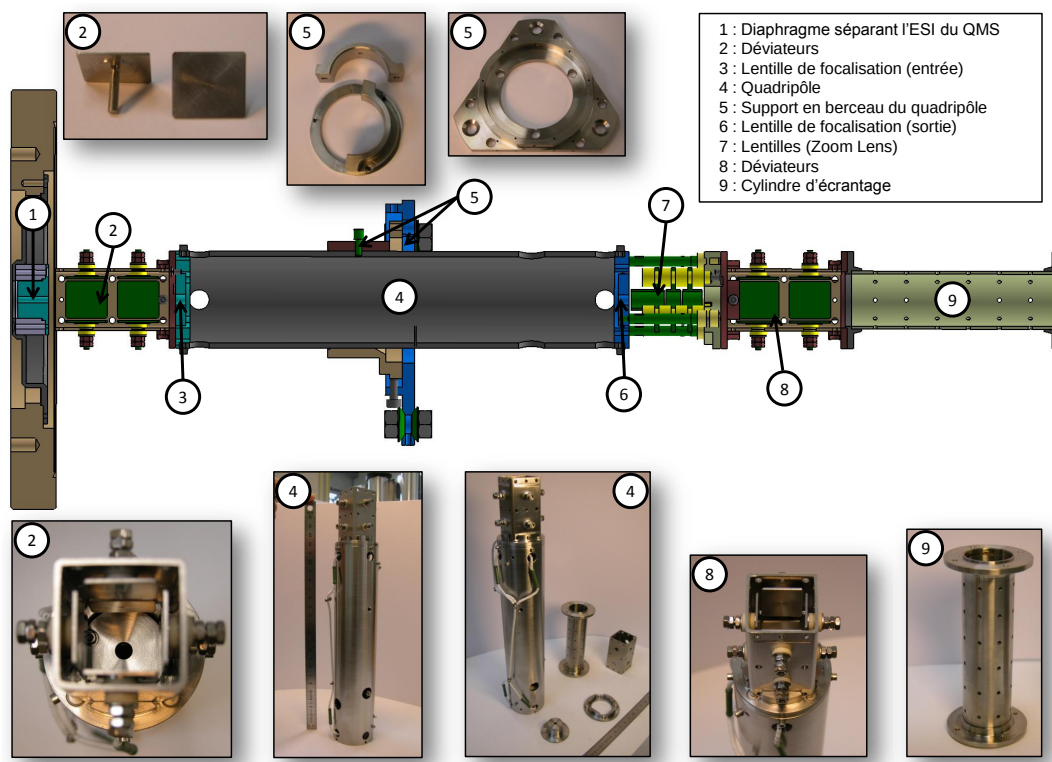


FIGURE 5.6: Schéma général de l'analyseur de masse quadripolaire et de son dispositif d'optique ionique associé [77].

l'enceinte contenant ce dispositif est assuré par une pompe turbomoléculaire de 500 L/min. Le vide atteint est de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Cette pression est nécessaire afin de réduire les collisions avec le gaz résiduel qui dégradent les performances. L'enceinte est située à la fin du dernier étage de pompage de la source *electrospray*. La transition est effectuée par un diaphragme ((1) sur la figure 5.6) de 15 mm de long dont le diamètre est de 3 mm. Deux jeux de déviateurs (2) sont positionnés afin de corriger un mauvais parallélisme du faisceau par rapport à l'axe du quadripôle. La lentille (3) focalise le faisceau à l'entrée du spectromètre. Le quadripôle est opérationnel dans une gamme d'énergie allant de 2 à 12 eV. Afin de se placer dans cette gamme d'énergie, l'ensemble du dispositif quadripolaire peut être porté à un potentiel appelé *pole bias*. Il en résulte que l'énergie cinétique des ions vus par le quadripôle est la différence entre l'énergie cinétique des ions et le *pole bias*. À la sortie de l'analyseur, une lentille de Einzel (6) ainsi que des déviateurs (7) permettent de guider le faisceau jusqu'à une zone de détection contenant un *channeltron* ou un assemblage en chevron de galettes à micro-canaux.

Nous avons utilisé le couplage entre une source *electrospray* et un analyseur de

masse quadripolaire afin de produire et de sélectionner en taille des agrégats d'eau. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

5.1.2 Production d'agrégats d'eau sélectionnés en taille

La méthode de production repose sur l'utilisation d'une source *electrospray* afin de produire des agrégats d'eau chargés. Ils seront ensuite triés en masse à l'aide de l'analyseur de masse quadripolaire.

De nombreux résultats existent dans la littérature concernant la nébulisation électrostatique de solutions d'eau (entre autres on peut citer [153, 154, 155]). Chowdhury et collaborateurs [155] ont démontré que l'utilisation d'une source *electrospray* permettait de produire des agrégats d'eau protonés contenant jusqu'à une quarantaine de molécules d'eau. Pour cela, les auteurs ont réalisé un spray contenant 5% d'acide acétique. Ils ont montré que la présence d'acide acétique était un paramètre important en vue d'obtenir ces agrégats.

Il existe aussi la possibilité de réaliser une décharge couronne à pression atmosphérique. Ce phénomène permet également la production d'agrégats d'eau protonés [156, 157, 158]. Un des groupes maîtrisant cette technique est celui de Preben Hvelplund de l'Institut de Physique et d'Astronomie de l'université d'Aarhus au Danemark au sein duquel j'ai effectué un séjour afin d'acquérir ce savoir-faire.

L'objectif est de produire et de sélectionner en taille des agrégats d'eau afin de réaliser des collisions avec des ions. Nous avons appliqué les deux méthodes décrites précédemment afin d'atteindre ce but. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous. Ces derniers sont le fruit d'un long travail expérimental puisque l'ensemble source/analyseur de masse contient pas moins de 28 tensions. À ces énergies de faisceaux, quelques eV [77], la moindre tension inadaptée conduit systématiquement à la perte du faisceau.

5.1.2.1 Par nébulisation électrostatique

Dans un premier temps, nous avons tenté de produire un spray à l'aide d'une solution d'eau pure. Nous avons réussi à produire des agrégats d'eau. Cependant, la stabilité du spray, donc du faisceau d'ions, était très mauvaise. Afin d'améliorer cette stabilité, nous avons ajouté 3% d'acide trifluoroacétique (TFA) à la solution d'eau pure. La figure 5.7 présente le résultat obtenu. Cette dernière représente l'intensité (en coups par seconde) en fonction de la masse de l'agrégat. Avant d'identifier les espèces formées, ce premier spectre permet d'estimer le pouvoir de résolution expérimental R . Ce dernier est défini par l'équation 5.12. Pour la masse $m=37$ u.m.a. ($n=2$), R est aux alentours de 200. Cette résolution est suffisamment bonne pour différencier une forme protonée $H^+(H_2O)_n$ d'une forme ionisée $(H_2O)_n^+$. Dans le cas de gros agrégats, le pouvoir de résolution augmente. Passant, par exemple pour $m=1189$ u.m.a ($n=66$) à $R=343$. Même si cette valeur

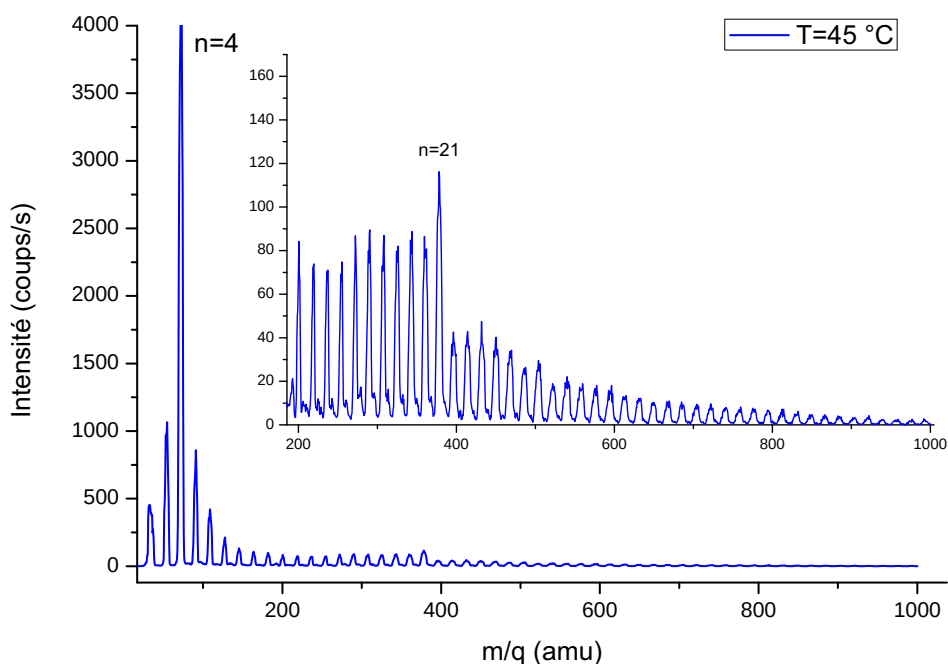


FIGURE 5.7: Spectre de production d'agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ obtenu par nébulisation électrostatique d'une solution d'eau pure contenant 3% d'acide trifluoroacétique (TFA) à une température de capillaire du 45°C .

est plus importante, elle ne permet pas de différencier les formes protonées des formes ionisées (distantes de 1 u.m.a seulement). À ce stade, la littérature évoquée précédemment nous conforte fortement dans l'hypothèse que ce sont des agrégats protonés qui sont produits. D'autant plus que les formes $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ne sont observés que sur les petites tailles d'agrégats [57] ($n < 10$) pour lesquelles notre dispositif dispose d'une résolution suffisante pour les distinguer. Théoriquement, le pouvoir de résolution maximal du QMF utilisé se situe à 10 000. Nos valeurs sont très loin de ce chiffre, il est possible d'augmenter sensiblement la résolution de l'appareil. Cette amélioration se fait cependant au prix d'une détérioration de la transmission donc au détriment de l'intensité du faisceau (cf. équation 5.14).

Des agrégats protonés sont ici produits dans une gamme de taille s'étendant de $n=2$ jusqu'à $n=92$ environ. Les nombres magiques $n=4$, $n=21$ ainsi que $n=28$ sont observés en accord avec la littérature [155] (cf. chapitre 3). De plus seuls des agrégats simplement chargés sont observés.

Si cette méthode se révèle être une méthode adaptée à la production d'agrégats d'eau protonés, elle nécessite cependant d'utiliser une seringue comme réservoir d'eau. L'autonomie de cette technique se trouve donc limitée. De plus, la stabilité

du faisceau est extrêmement difficile à maintenir.

5.1.2.2 Par décharge couronne

Dans l'optique de palier aux problèmes de la précédente méthode, gênants dans l'objectif de réaliser des expériences de collisions avec des ions, nous avons exploré la possibilité de réaliser une décharge couronne à pression atmosphérique. Historiquement, ces décharges ont conduit à de nombreuses applications du fait de leur facilité de mise en oeuvre. Tout d'abord les ozoneurs dont la première implantation pour la purification de l'eau date du début du siècle dernier. Ensuite les traitements de surface avec en particulier le traitement couronne. Les décharges couronnes sont caractérisées par le fait qu'une des deux électrodes est à forte courbure, provoquant ainsi l'effet de pointe. Deux grandes familles de décharges sont distinguées : les couronnes positives et les couronnes négatives. Elles sont définies respectivement par le signe positif ou négatif de la tension appliquée à l'électrode de plus forte courbure. Nous avons porté une attention particulière à l'étude des décharges couronnes positives.

C'est Shahin, en 1965 qui a utilisé la première décharge à pression atmosphérique afin d'obtenir des agrégats d'eau protonés [159]. De nombreuses études dans lesquelles les agrégats sont produits à l'aide de cette méthode ont émergé suite à ce travail pionnier [160, 161, 157, 99, 156]. Les mécanismes responsables de la production d'agrégats d'eau par décharge restent très largement discutés même si les molécules d'eau s'agrègent très probablement autour de noyaux de nucléation créés par la décharge (NO_3^- par exemple [160]).

Nous avons donc réalisé une décharge couronne. Pour cela nous avons remplacé l'aiguille creuse du spray par une pointe en tungstène (comme illustré sur la figure 5.8). La méthode de production de ces pointes est bien connue des utilisateurs de microscopes STM [162]. La pointe est formée à l'aide d'une électrolyse d'un fil de tungstène dans une solution à 1 mol/L de KOH. Un courant alternatif est appliqué entre le fil de tungstène et une contre-électrode en acier inoxydable. Une attaque électrochimique du tungstène a lieu. La pointe se forme lorsque le ménisque, formé par la solution au contact du tungstène, se brise. La pointe est alors installée sur un porte pointe micrométrique permettant de contrôler sa position afin d'assurer la reproductibilité des expériences.

La figure 5.9 présente l'intensité (en coups par seconde) en fonction du rapport masse sur charge de l'agrégat. Dans ce cas, la distance entre la pointe et le capillaire chauffant est de 10,2 mm. La tension appliquée sur la pointe est de 7,58 kV pour une intensité débitée de 22,2 μA . Ici encore des agrégats d'eau protonés sont observés et aucun agrégat doublement chargé n'est présent. Les tailles d'agrégats obtenues sont sensiblement les mêmes que celles issues de la nébulisation électrostatique. Les nombres magiques $n=4$, 21 et 28 sont observés. L'allure de la distribution est légèrement différente du spray : en proportion, les gros agrégats sont privilégiés. La température, qui est plus basse ici, peut être responsable de

5.1 Production d'agrégats d'eau protonés sélectionnés en taille

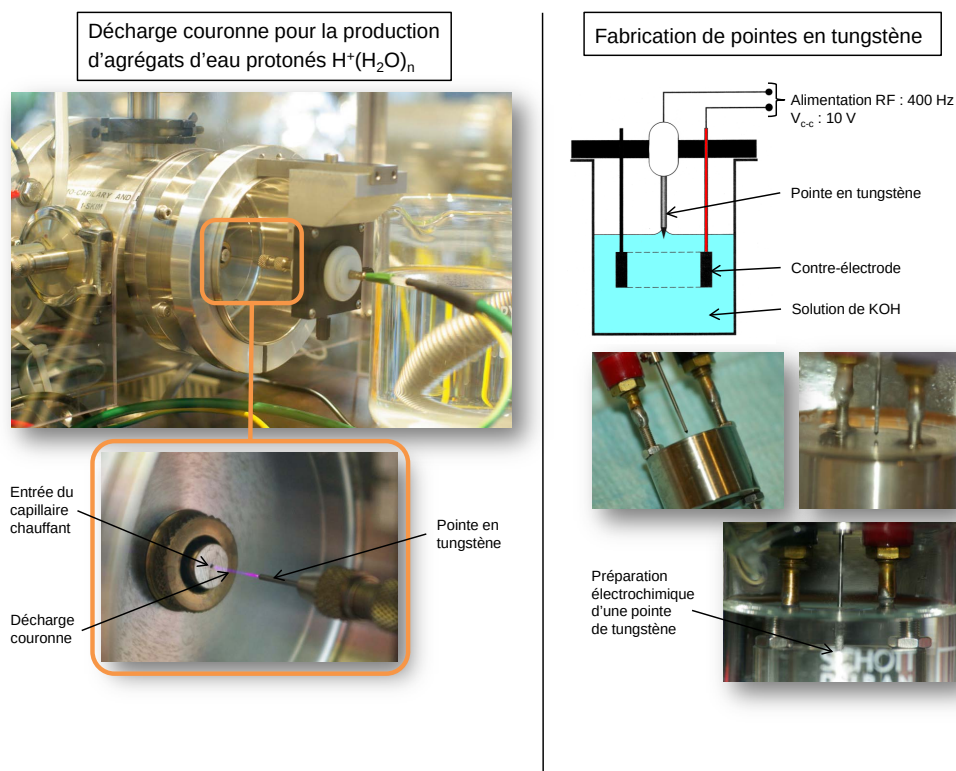


FIGURE 5.8: Modification technique de la source pour la production d'agrégats d'eau par décharge couronne [163]. La procédure de fabrication de la pointe est présentée sur la partie droite de la figure et est issue de [162].

ce phénomène. Afin de comprendre cette différence, nous avons entrepris d'étudier l'effet de la température du capillaire chauffant sur la production d'agrégats d'eau. La figure 5.10 présente le résultat obtenu lorsque seule la température du capillaire varie. Pour quatre températures différentes, allant de 35 à 60 °C, la figure 5.10 présente l'intensité relative. Chaque spectre est normalisé à son pic majoritaire. On observe que lorsque la température du capillaire augmente (c'est à dire en se déplaçant du haut vers le bas sur cette figure) la distribution se décale vers les petites tailles d'agrégats. Les plus gros agrégats deviennent minoritaires dès 55 °C. Les plus gros agrégats fragmentent en de plus petits lorsque la température augmente. Cette dernière est donc un paramètre clé dans la production d'agrégats d'eau protonés. La plupart des sources *electrospray* commerciales ne possèdent pas la possibilité de faire varier cette température. En effet, elles sont généralement réglées pour désolvater complètement les molécules à des températures au delà de 100 °C. La source utilisée présente l'avantage de contrôler ce paramètre crucial dans la production d'agrégats d'eau.

La production d'agrégats d'eau par décharge couronne permet donc aussi de produire des agrégats d'eau protonés. Ces derniers sont ensuite sélectionnés en fonction

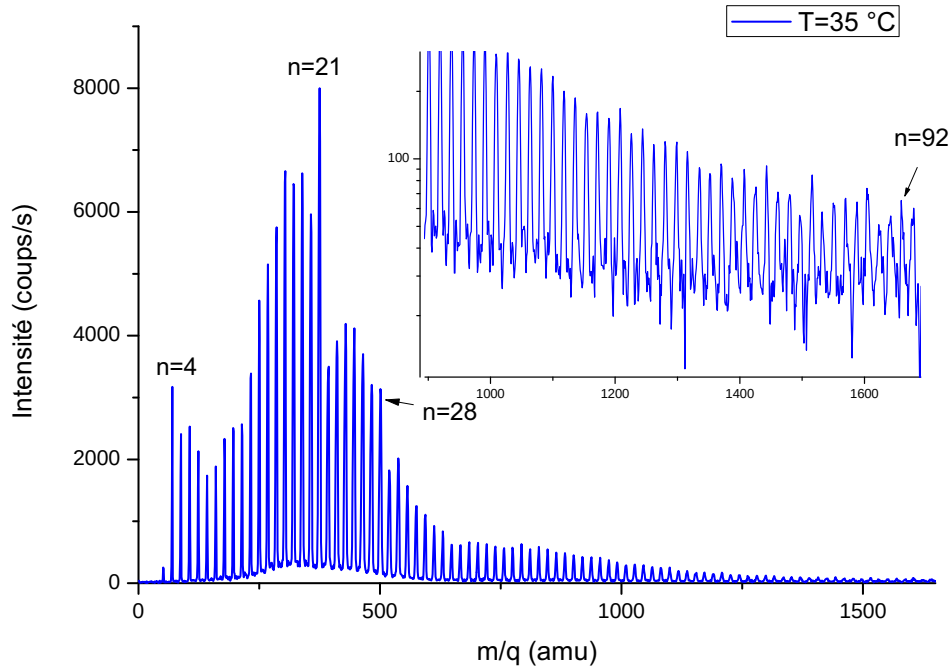


FIGURE 5.9: Spectre de production d'agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ obtenu par décharge couronne à pression atmosphérique à une température du capillaire de 35°C .

du rapport masse sur charge par l'analyseur de masse quadripolaire. L'avantage de cette méthode est double : le faisceau est plus stable et l'autonomie plus importante. Cette méthode devrait donc être préférée dans les futures expériences de collisions entre des ions et des agrégats d'eau sélectionnés en taille.

5.1.2.2.1 Chambre de saturation

Un développement technique a aussi été initié afin de créer une chambre de saturation dans laquelle la décharge pourra avoir lieu. L'idée sous-jacente est de mieux maîtriser le milieu en vue d'introduire des impuretés dans les agrégats d'eau. Ces études sont motivées par le fait que les agrégats d'intérêt atmosphérique sont généralement de type $X\text{-}Y_n$ où X est un ion chargé et Y est le ligand. Dans l'atmosphère terrestre, les X^- typiques sont O_2^- , CO_3^- et NO_3^- tandis que les noyaux de nucléation positifs (X^+) sont H_3O^+ , NO^+ , NO_2^+ et HSO_4^+ . Les ligands quant à eux sont principalement H_2O et NH_3 avec n compris entre 2 et 10 [164]. En 1982, Borucki et collaborateurs ont modélisé les réactions d'agrégation au sein de l'atmosphère dense de Venus et ont suggéré que des agrégats protonés de taille 3 et 4 pouvaient être présents [165]. Notre objectif sera, à terme, de nous intéresser aux agrégats d'intérêt atmosphérique en utilisant cette source. Une premier pas vers ces études a été réalisé en produisant des agrégats mixtes $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ avec

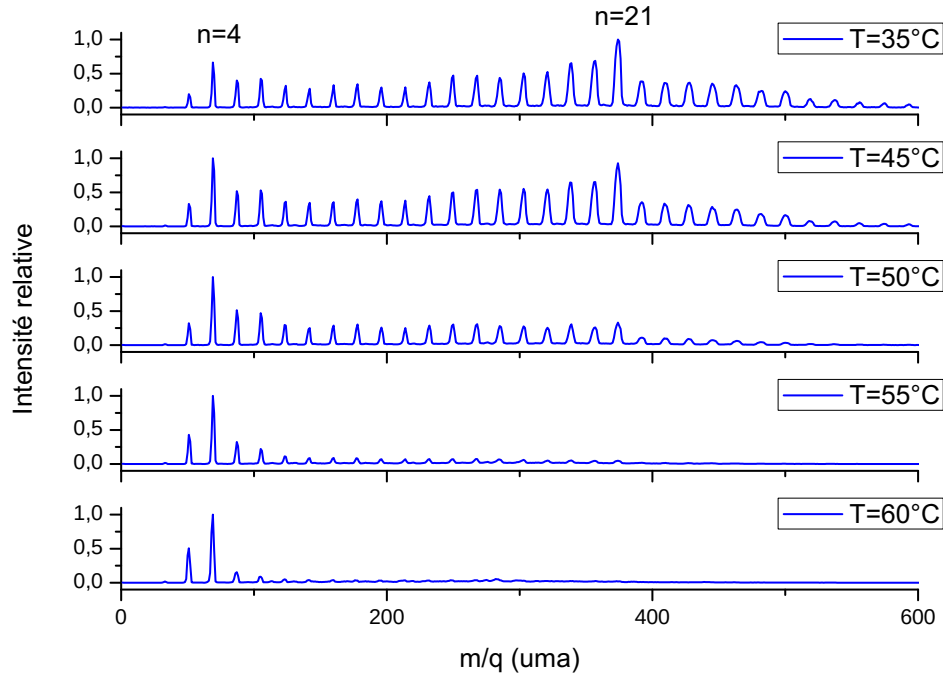


FIGURE 5.10: Spectre de production d'agrégats d'eau protonés présentant l'intensité normalisée en fonction du rapport masse sur charge pour différentes températures. L'influence de la température du capillaire chauffant sur les distributions en taille est mise en évidence.

$n=2$ et $n=3$ à l'aide de la décharge couronne.

5.1.3 Intensités des faisceaux produits

Le détecteur utilisé comme compteur est un assemblage de deux galettes à micro-canaux disposées en chevron. Par construction, la surface « ouverte » de ces galettes microcanaux correspondant à la surface couverte par les capillaires (ou micro-canaux) est limitée entre 50 et 60 % de la surface totale. L'efficacité géométrique est donc définie par cette valeur. En plus de cette dernière, il faut considérer la probabilité de création de l'électron initial. L'efficacité de détection est majoritairement liée à cette probabilité. Cette dernière est déterminée par plusieurs facteurs dont :

- la nature de la particule incidente détectée par ces galettes (électrons, ions, atome) ;
- l'énergie de la particule.

Le cas des ions est celui qui nous intéresse. Dans ce cas, Stephen et Pecko [166], par exemple, ont mesuré que l'efficacité de détection augmentait avec l'énergie de la particule. C'est pour cette raison que les particules sont post-accélérées avant d'atteindre la face avant des galettes microcanaux. En tenant compte des valeurs de post-accélération et de la différence de tension appliquée entre les galettes, nous

avons estimé l'intensité d'un faisceau d'agréats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$ à 0,1 pA.

Dans des expériences de faisceaux croisés, la section efficace pour le transfert de charge peut être déterminée par la formule 5.18 [167] :

$$\sigma = \frac{e^2 R}{I_1 I_2} \frac{v_1 v_2 \sin \theta}{(v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \theta)^{1/2}} F \quad (5.18)$$

où R est le taux de comptage, I_1 , I_2 , v_1 et v_2 sont respectivement les courants et les vitesses des deux faisceaux croisés et θ est l'angle entre les deux faisceaux. Le facteur de forme F tient compte du recouvrement spatial des deux faisceaux. Il est difficile d'estimer précisément le nombre d'événements (R) attendus ne serait ce que par le fait que la section efficace des processus n'est pas bien connue. Un premier calcul peut néanmoins être réalisé en prenant comme valeur de section efficace celle extraite de la référence [168] mesurée pour le transfert de charge dans la collision $\text{He}^{2+} + \text{C}_{60}^+$, c'est à dire $\sigma = 2.10^{-15} \text{ cm}^2$. Dans nos conditions de faisceaux, et avec les valeurs d'intensités typiques obtenues au cours de cette thèse : $I_{Xe^{23+}} = 11 \text{ } \mu\text{A}$ et $I_{agréats} = 0,1 \text{ pA}$; le taux de comptage serait inférieur à 1 coup par seconde réparti sur l'ensemble du spectre. Ce calcul met en avant la nécessité d'utiliser des faisceaux plus intense que ceux disponibles actuellement sur les lignes de faisceaux ARIBE du GANIL.

Deux approches peuvent être alors envisagées : augmenter l'intensité des faisceaux d'ions cibles d'une part et des projectiles d'une autre. L'équipe a choisi de faire les deux. L'optimisation de l'intensité du faisceau issue de la source *electrospray* a été pris en charge par M. Capron lors de sa thèse [169] en développant notamment un entonnoir électrostatique (*funnel*). J'ai pour ma part développé une solution afin d'obtenir un faisceau d'ions projectiles intense. Ce travail est présenté dans la partie suivante.

5.2 Réalisation d'une extraction pour la source d'ions projectiles MONO 1000

5.2.1 Source ECR : MONO 1000

Nous ne détaillerons pas de nouveau le principe des sources à résonance cyclotronique (il peut être trouvé dans le chapitre 3). La source choisie est une source de type MONO 1000 développée par le groupe source du GANIL [170]. C'est une source qui fonctionne à une fréquence de 2,45 GHz. Deux couronnes constituées d'aimants permanents pesant 11 kg chacune créent le champ magnétique nécessaire au confinement. Ces dernières sont distantes de 80 mm et leur rayon intérieur est de 50 mm. Le confinement magnétique possède une symétrie de révolution axiale avec un module de champ pour la dernière surface fermée qui atteint 2300 gauss [171]. La puissance maximum de l'émetteur haute-fréquence (HF) utilisé est de 300 W. L'onde HF est transportée par un câble coaxial et injectée dans la source par

l'intermédiaire d'un passage coaxial étanche. Le couplage de la HF avec le plasma est assuré par une transition coaxiale-guide d'onde sans dispositif d'accord. Enfin, la chambre à vide de la source comporte un circuit de refroidissement et peut être équipée de 5 brides permettant l'injection de gaz, mais aussi la mise en place de sources d'évaporation permettant de produire par exemple des faisceaux de C_{60}^+ [170].

Les raisons qui motivent notre choix de source sont les suivantes :

- les faisceaux produits sont de forte intensité : typiquement 2,9 mA pour des ions $^3\text{He}^+$ extraits à 18,5 kV ;
- la possibilité d'adjoindre un four afin de produire des espèces variées ;
- le faible coût de la source par rapport aux sources ECR classiques (aimants permanents, émetteur à 2,45 GHz...);
- la source intéresse aussi l'équipe ion-surface du laboratoire qui participe à des mesures de rendement de pulvérisation dans le cadre du projet ITER. L'interaction ion-solide présente de nombreuses similarités avec l'interaction plasma-paroi [172]. La source d'ions MONO 1000 de par son flux important de particules (10^{14} - 10^{16} ions/cm²) peut apporter des éléments de réponse par le biais d'expériences contribuant au meilleur choix des matériaux des parois.

Il est important de noter qu'avec une intensité de 2,9 mA pour le faisceau projectile, le même calcul que précédemment indique que le taux de comptage serait aux alentours de 80 coups par seconde. La réalisation d'expériences en faisceaux croisés deviendrait donc possible.

La source de base n'est pas dotée d'un système d'extraction, nous en avons donc conçu et réalisé un. Pour cela, nous avons bénéficié d'une collaboration avec Laurent Maunoury du groupe source du GANIL.

5.2.2 Système d'extraction multiélectrodes

Les systèmes d'extraction sont électrostatiques [173, 174] et composés d'une électrode positionnée entre la valeur de résonance d'un champ magnétique et la valeur maximale (à l'extraction) appelée électrode plasma et d'une autre électrode ou d'un système d'électrodes multiples. Lorsque le système possède une électrode on parle « d'extraction monogap », lorsqu'il est constitué de plusieurs électrodes on parle « d'extraction multigap ». Quelque soit le système choisi, l'accélération des ions se fait en portant l'ensemble de la source à un haut potentiel (plusieurs kV) et en reliant l'électrode d'extraction (ou la dernière électrode dans le cas d'une extraction multigap à la masse).

Dans le cas d'une extraction monogap, les seuls paramètres variables sont le diamètre du trou de l'électrode plasma et la distance (le « gap ») entre cette dernière et l'électrode d'extraction.

Lorsqu'un système d'extraction multiélectrodes est utilisé, ces électrodes sont portées à des potentiels différents ce qui permet de mieux adapter l'extraction aux conditions variables du plasma. C'est sur ce système qui possède plus de degrés de

liberté, et donc plus d'adaptabilité, que notre choix s'est porté. Ce type de système possède cependant un coût plus lourd en développement technique.

La figure 5.11 est un schéma du dispositif conçu. Nous avons validé ce système

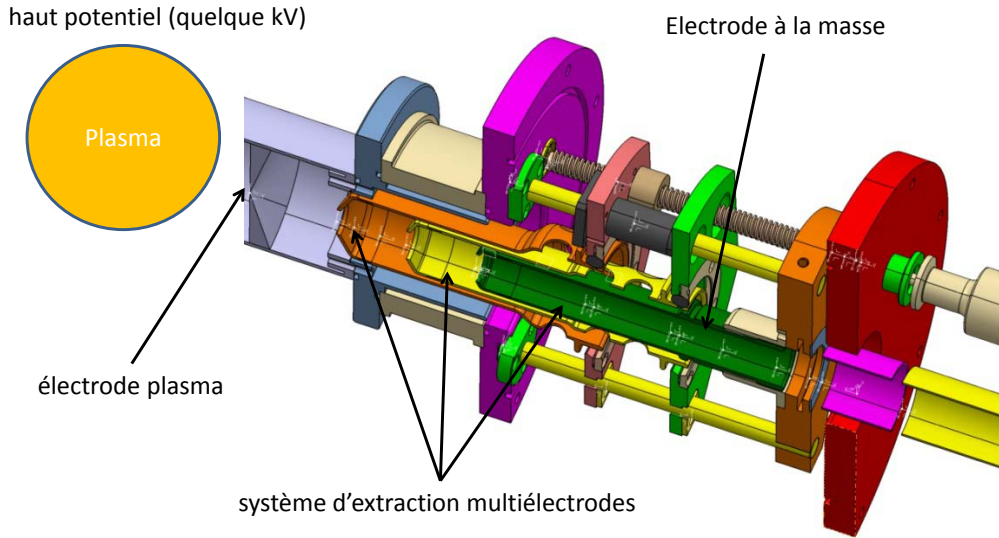


FIGURE 5.11: Schéma du système multiélectrodes conçu. L'ensemble de la source est porté à un haut potentiel. Les ions sont extraits du plasma avec le système de multiélectrodes dont la dernière est à la masse réalisant ainsi l'accélération.

au préalable par des simulations avant de lancer sa réalisation. Un exemple est présenté dans la partie suivante.

5.2.2.1 Simulations du système d'extraction

Afin d'estimer les tensions et les distances interélectrodes (les « gaps ») nécessaires au bon fonctionnement de l'extraction, le système a été simulé à l'aide du logiciel SIMION 8 [126]. Ce dernier permet de calculer les trajectoires de particules chargées évoluant dans des champs électriques et magnétiques. Les simulations ont été réalisées pour différentes tensions d'extractions, différents ions, différentes distances, différentes géométries d'électrode (longueurs, angles...).

5.2.2.1.1 Trajectoires des ions

Un exemple de simulation du trajet des ions $^4\text{He}^+$ extraits à 20 kV est présenté sur la figure 5.12. Sur une simulation de 10000 tirs de particules, la transmission est

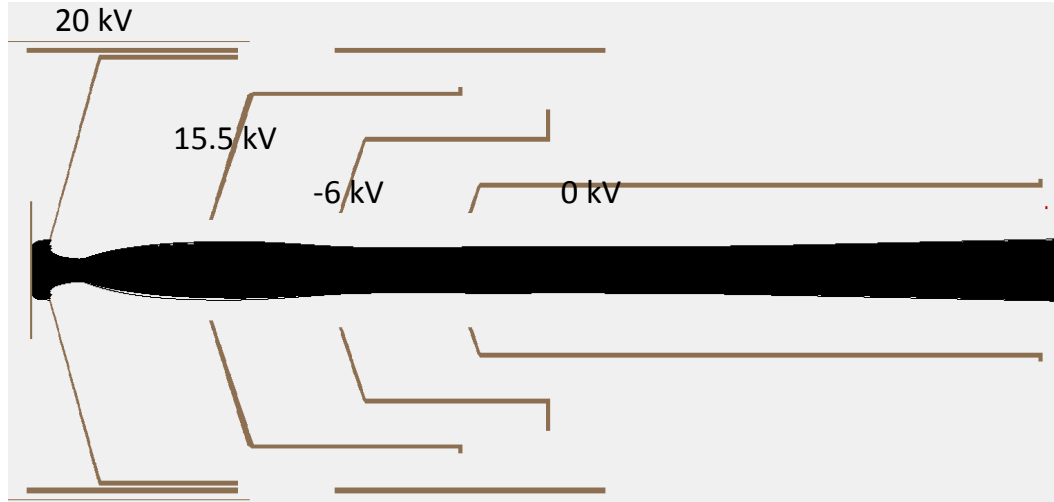


FIGURE 5.12: Simulations de la trajectoire des ions $^4\text{He}^+$ au sein du système multiélectrode conçu. Les trajectoires sont en noire. Les tensions appliquées sur chaque électrode sont précisées.

estimée à 83%, les pertes se localisant au tout début de l'extraction au niveau du trou de l'électrode plasma. Ce système permet donc une très bonne transmission et aucune perte au delà de l'électrode plasma n'intervient.

Sur cette figure, il est possible de visualiser les tensions qui entrent en jeu. En se déplaçant le long de l'extraction, les tensions sur les électrodes diminuent jusqu'à atteindre -6 kV puis augmente pour atteindre 0 V (sur la dernière). C'est un système d'extraction *accél-décel* puisqu'il accélère l'ion fortement puis le décélère entre l'avant-dernière et la dernière électrode. La figure 5.13 l'illustre. Sur cette dernière on peut voir que l'énergie cinétique de l'ion augmente jusqu'à la distance $z=100$ mm environ, ce qui correspond à la position de l'électrode polarisée à -6 kV. C'est la phase d'accélération. Ensuite la particule ralentit, son énergie cinétique chute à 20 keV au niveau de la dernière électrode à la masse. C'est la phase de décélération. L'incertitude sur le calcul de l'énergie est de 0,07% (estimée par SIMION). Tout l'avantage de ce système réside dans la possibilité d'atteindre un champ électrique plus fort en polarisant négativement la deuxième électrode (celle à -6 kV). Expérimentalement cela permet l'extraction de plus forts courants notamment par le fait que cette électrode portée à un potentiel négatif permet de repousser les électrons thermiques [175].

Ces simulations ne se limitent pas à visualiser la trajectoire des ions. Une estimation de la transmission seule n'est pas suffisante et il est nécessaire de prendre en compte la qualité des faisceaux extraits. Pour cela il est possible d'estimer les

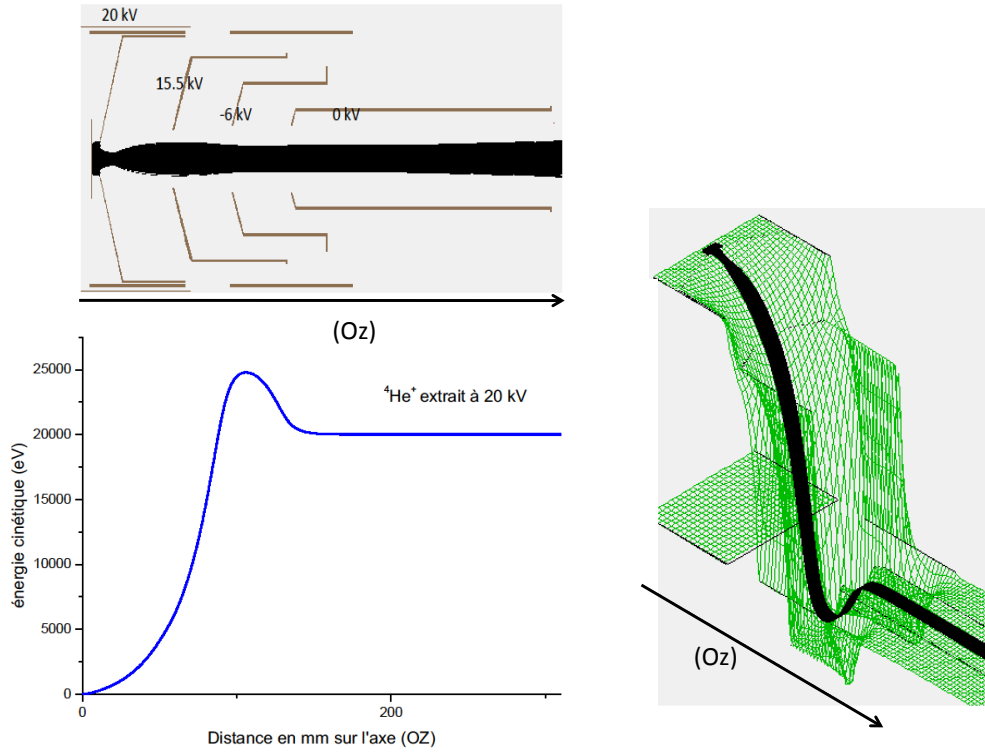


FIGURE 5.13: Illustration du principe de l'extraction *accel-decel*. En haut, simulation du trajet des ions le long de l'axe d'extraction (Oz). À gauche, évolution de l'énergie cinétique d'un ion ${}^4\text{He}^+$ extrait à 20 kV en fonction de la distance parcourue. À droite surface d'énergie potentielle. L'ensemble est issu d'une simulation réalisée à l'aide du logiciel SIMION 8 [126].

émittances des faisceaux.

5.2.2.1.2 Emittances

Les caractéristiques d'un faisceau se trouvent implicitement contenue dans son émittance. Soit un système d'axes orthogonaux dont l'un est parallèle à l'axe du faisceau (Oz) et les deux autres perpendiculaires (Ox et Oy). Le faisceau des particules se propage le long de l'axe (Oz). Chaque particule est caractérisée par ses variables de position (x, y, z). Il est alors possible de décrire n'importe quelle portion du faisceau par sa figure d'émittance. Cette dernière est définie comme la situation de l'ensemble des particules à un instant donné dans l'espace à six dimensions de (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Elle est représentée par une hyperéllipsoïde. Nous pouvons définir deux émittances : l'émittance horizontale et verticale (émittances à deux dimensions). Ces dernières, à une côte z fixée, sont des figures des deux plans

(x, p_x) et (y, p_y) . Cependant les plans (x, x') et (y, y') sont préférés dans lesquels :

$$x' = \frac{p_x}{p_z} = \tan(\alpha_x) \approx \alpha_x \quad (5.19)$$

et

$$y' = \frac{p_y}{p_z} = \tan(\alpha_y) \approx \alpha_y \quad (5.20)$$

La dernière équivalence des équations 5.19 et 5.20 est justifiée par le fait que les angles sont de l'ordre du mrad. x' et y' sont les angles de divergence des différentes particules du faisceau.

La figure d'émittance est une ellipse qui permet de connaître la convergence du

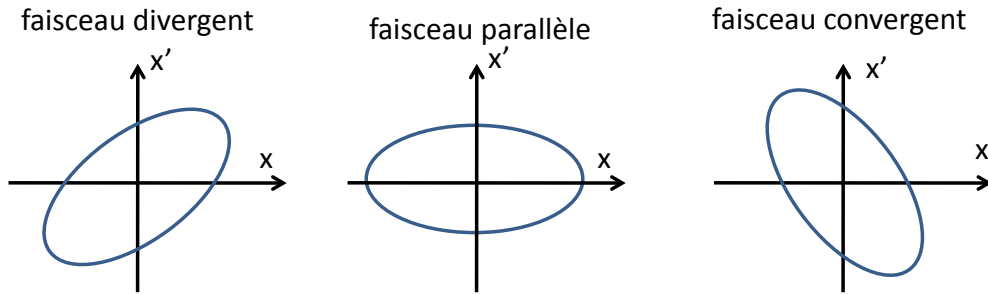


FIGURE 5.14: Différentes figures théoriques de l'émittance d'un faisceau dans l'espace (x, x') .

faisceau. On distingue trois cas selon que la pente du grand axe principal de l'ellipse est :

- positive : le faisceau est alors divergent ;
- nulle : le faisceau est alors parallèle ;
- négative : le faisceau est alors convergent.

La figure 5.14 illustre ces trois cas. Les émittances suivent le théorème de Liouville : « Le mouvement d'un groupe de particules, soumis à des forces conservatives, est tel que sa densité locale, dans l'espace à six dimensions, reste toujours constante ».

Par la suite, nous retiendrons deux types d'émittances. La première correspond à l'aire occupée par la figure d'émittance. C'est l'émittance géométrique. La convention la plus utilisée consiste à diviser cette aire par π donnant alors un résultat en $\pi \cdot \text{mm} \cdot \text{mrad}$. Dans le cas d'une ellipse, l'émittance géométrique est égale à $a \times b$ (a et b sont respectivement le demi-petit et le demi-grand axe de l'ellipse). La seconde émittance correspond à l'émittance dite RMS (*Root Mean Square*). Son calcul est effectué à l'aide de la formule :

$$\epsilon_{rms} = 4 \times (\overline{x^2} \overline{x'^2} - \overline{xx'})^{1/2} \quad (5.21)$$

Il est essentiel de mesurer les émittances des faisceaux car certains dispositifs d'optique ionique possèdent une acceptation qui correspond à l'émittance maximale

d'un faisceau qu'ils peuvent recevoir.

Nos simulations permettent aussi d'estimer les émittances de faisceaux dans la future zone de collision. La figure présente la figure d'émittance obtenus dans le plan (x, x') pour une extraction à 20 kV avec deux jeux de paramètres différents. La

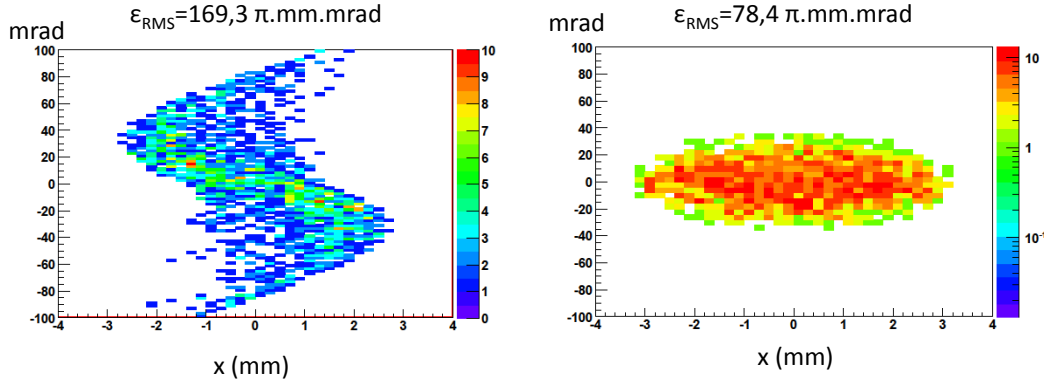


FIGURE 5.15: Emittances d'un faisceau dans l'espace (x, x') . La figure de gauche est caractéristique d'une aberration d'émittance. La figure de droite correspond à l'émittance d'un faisceau parallèle.

figure d'émittance de gauche présente une forme en S . Cette forme est caractéristique d'une aberration d'émittance. Ces effets néfastes peuvent être induits par le passage du faisceau dans des éléments optiques. Au sein de ces éléments, lorsque l'on s'éloigne de son axe, le champ n'est pas constant. Les ions en périphérie du faisceau ne voient pas le même champ que ceux du centre. Nous avons donc été particulièrement vigilants dans le choix des tensions afin d'éviter ces aberrations. La figure de droite présente le résultat obtenu avec un jeu de paramètres plus optimal. Le faisceau est parallèle (cf forme des faisceau figure 5.14), l'émittance RMS calculée selon la formule 5.21 est beaucoup plus faible (réduction de 46%).

En résumé, de nombreuses simulations ont permis de dimensionner notre dispositif pour différentes valeurs d'extraction, pour différents ions, différentes qualités de faisceaux..., notamment :

- les tensions qui doivent être appliquées sur les électrodes ;
- les distances entre les électrodes et donc les courses de chacune ;
- la dimension et la géométrie des électrodes ;
- les matériaux à utiliser afin d'éviter les décharges non désirées.

La source MONO 1000 permet de produire des faisceaux intenses d'ions monochargés. Même si cette source est optimisée pour cet état de charge elle est cependant capable de produire des ions doublement chargés. Dans le cas d'un plasma d' ^3He , après extraction, le faisceau est composé à 97,7 % d'ions monochargés, le reste étant des ions $^3\text{He}^{2+}$. Une sélection des différents états de charge est donc nécessaire, d'autant plus que les intensités mises en jeu sont importantes.

Nous avons donc envisagé l'installation d'un filtre de masse.

5.2.3 Filtre de Wien

La combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique fût pour la première fois utilisée en 1902 par Wien pour ses recherches concernant le rayonnement anodique et cathodique [176]. Le principe du filtre de Wien repose sur l'action conjointe de deux champs croisés : un champ électrique $\vec{E}(0, E, 0)$ et un champ magnétique $\vec{B}(0, 0, B)$. En résolvant les équations du mouvement dans cette zone de champs, on trouve que les trajectoires des particules dépendent de leur masse mais aussi de leur vitesse initiale. Les équations et leurs solutions peuvent être trouvées dans la référence [177] en prenant garde d'échanger les termes V_c et V_y dans l'équation 3. Le filtre de Wien est un dispositif qui, en faisant varier soit le champ $\vec{E}$ soit le champ $\vec{B}$, permet de séparer des particules de vitesses différentes. C'est un filtre en vitesse.

Ce type de filtre est connu pour présenter un faible pouvoir de résolution (typiquement 400) contrairement aux autres méthodes de spectrométrie de masse. D'un autre côté à nos énergies de faisceau (quelques keV), ces filtres fonctionnent très bien et ont l'énorme avantage de posséder une transmission élevée. Dans un plasma d'une source ECR contenant de l'hélium, des ions He^+ et He^{2+} sont extraits par une tension V . Avec notre type d'extraction, les ions de charge q possèdent une énergie cinétique donnée par qV . Les ions He^{2+} possèdent une énergie cinétique deux fois plus importante donc une vitesse $\sqrt{2}$ fois plus grande. Un filtre en vitesse est donc tout adapté pour notre problématique. Notre objectif étant surtout d'avoir le plus d'intensité possible, notre choix s'est logiquement porté sur ce type de filtre.

Le filtre de Wien utilisé est un filtre commercial de la société Peabody Scientific. Il utilise un champ $\vec{B}$ statique produit par des aimants permanents. Le champ $\vec{E}$ est quant à lui variable et est produit par l'application d'une différence de potentiel entre deux plaques situées entre les pôles des aimants. Un programme LABVIEW a été conçu afin de piloter ces tensions.

5.2.4 Ensemble banc source

La source, son système d'extraction ainsi que les dispositifs d'optique seront installés sur un banc source. La figure 5.16 en présente le schéma.

La source sera portée à un potentiel variable allant de quelques volts à 20 kV. Cette dernière sera donc placée dans une cage grillagée faisant à la fois office de cage de Faraday et de protection des personnes. Elle sera isolée du reste de la ligne de faisceau par une alumine. La fréquence HF sera produite par un émetteur 2,45 GHz (monté sur un rack 19 pouces et fourni par la société MUEGGE) de puissance variable jusqu'à 300 W. La source et l'émetteur utilisent des câbles coaxiaux assurant la flexibilité de l'installation. Afin d'isoler l'émetteur du potentiel auquel

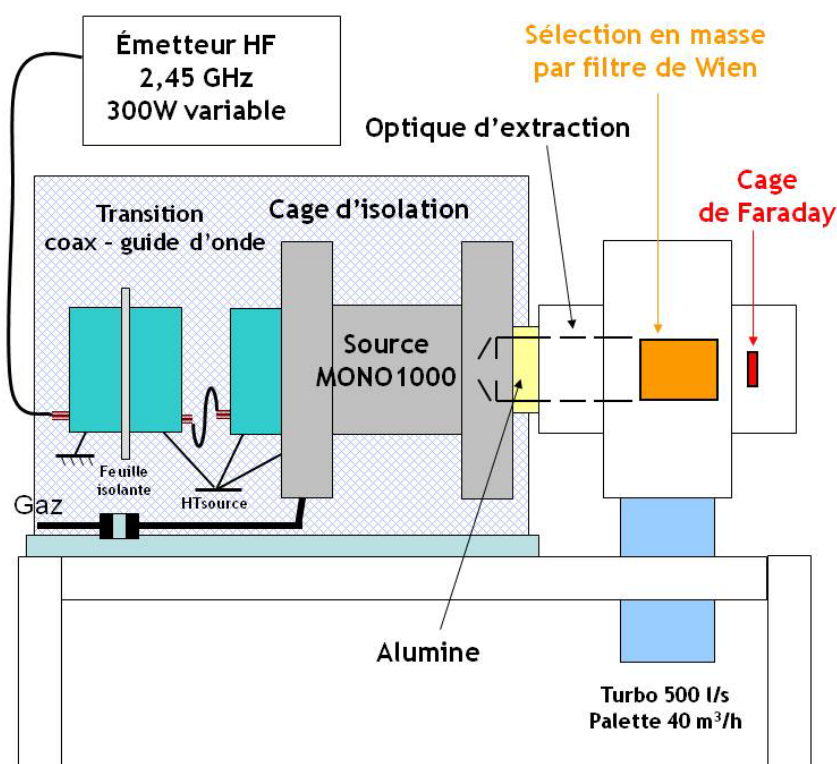


FIGURE 5.16: Schéma du banc source MONO 1000 comprenant, notamment, la source ECR, le système d'extraction multiélectrodes ainsi qu'un filtre de Wien.

est portée la source, une nouvelle transition coaxiale - guide d'onde à la masse et guide d'onde - coaxiale à la haute tension a été développée et testée récemment. L'optique d'extraction multiélectrodes est placée dans une enceinte avec un filtre en vitesse type filtre de Wien qui est placé après l'optique d'extraction. Une cage de Faraday placée après le filtre de Wien permettra de caractériser mais aussi de stopper le faisceau.

Enfin, l'ensemble des tensions nécessaires au fonctionnement du banc source est piloté par un programme LABVIEW que nous avons développé.

5.3 Synthèse

Ce chapitre était dédié aux étapes nécessaires à la réalisation de collisions entre des ions et des agrégats d'eau sélectionnés en taille.

Dans un premier temps, un faisceau d'agrégats d'eau protonés sélectionnés en taille a été produit. Pour cela nous avons utilisé une source d'ionisation par *electrospray* couplée à un analyseur de masse quadripolaire. Un important travail d'optimisation

a été nécessaire devant la complexité de ces dispositifs.

Dans un second temps, et à la vue des intensités mises en jeu, nous avons décidé d'utiliser une source d'ions projectiles intense. La source « MONO 1000 » est la candidate idéale. Il a fallu concevoir tout le banc source de cette source comprenant : l'extraction des ions du plasma, la sélection en masse, l'optique de guidage, le pilotage des différentes tensions... Nous avons simulé le dispositif à l'aide du logiciel de calcul des trajectoires des particules SIMION. De par le nombre élevé de paramètres, ce développement expérimental a nécessité un investissement en temps conséquent. Le dispositif dans son ensemble ainsi que les premières expériences de collision sont désormais programmées pour la fin de l'année 2011 ou le tout début de l'année 2012.

6 Conclusion

Le premier objectif de ce travail de thèse était d'étudier la fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par collisions avec des ions multichargés de basse vitesse. Des mesures en multi-coïncidence ont été réalisées afin d'avoir accès aux différents *patterns* de fragmentation. À l'issue de la collision, des agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ sont systématiquement observés. Nos résultats confortent les calculs théoriques prédisant que les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ne sont pas observés à l'issue de cette ionisation pour des raisons que nous avons largement discutées dans ce travail de thèse. De plus, ils étendent cette conclusion au cas d'agrégats de tailles plus importantes.

Notre étude, réalisée dans le domaine de capture électronique dominant (vitesse de 0,3 u.a.), montre que la distribution des fragments en fonction de leur taille n varie fortement avec la charge du projectile incident. Un décalage de la taille des fragments détectés vers les petites tailles quand la charge du projectile augmente met en évidence une modification de la dynamique de fragmentation de l'agrégat. L'agrégat se dissocie en de nombreux petits fragments chargés lorsque la charge du projectile est grande, tandis que la dissociation n'est observée que « partielle » (émission de plus gros fragments chargés) pour des projectiles de plus petits états de charge. Ce scénario est conforté par des mesures de multiplicité qui démontrent que plus la charge du projectile est élevée, plus l'agrégat explose en de nombreux fragments.

Nous avons observé qu'un chauffage plus important de l'agrégat est obtenu en utilisant des projectiles très multichargés. Nous avons émis et étayer deux hypothèses afin d'expliquer ce phénomène : la possible mise en jeu de la capture d'électrons en couches internes de valence et la conversion d'énergie coulombienne en énergie interne d'excitation. Notons que ces résultats sont à l'opposé de l'idée généralement admise selon laquelle les ions très multichargés sont des outils permettant d'ioniser de façon douce une cible depuis de grands paramètres d'impact et donc sans important transfert d'énergie.

Des nombres magiques d'agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, avec $n = 2, 4, 10$ et 21 ont été observés expérimentalement. Ceux-ci ont été plus ou moins régulièrement observés, leur existence étant probablement fortement corrélée à la température de la cible ou du fragment produit.

Une importante mobilité de la charge a été mise en évidence expérimentalement par les mesures en coïncidence. Les mécanismes de cette mobilité ont été révélés par

des calculs de dynamique moléculaire réalisés sur des agrégats doublement chargés.

Nous avons observé des phénomènes d'évaporation sur des échelles de temps caractéristiques de quelques microsecondes, pouvant avoir lieu même dans la zone d'extraction/accélération du spectromètre utilisé. De par la forme non conventionnelle des pics observés sur les spectres de fragmentation en temps de vol, nous avons émis l'hypothèse qu'une chaîne évaporative pouvait être responsable de cette forme.

Les résultats obtenus avec des ions de haute énergie, *i.e.* dans un régime d'ionisation, avec des ions projectiles Ni^{25+} de 11,7 MeV/u (vitesse de 22 u.a.) sont très similaires à ceux obtenus avec des ions Xe^{20+} dans le régime de capture dominante abordé ici, aussi bien pour ce qui concerne la distribution des fragments en fonction de la taille, les énergies cinétiques ou la multiplicité. Bien que ces deux expériences aient été réalisées avec des dispositifs expérimentaux différents (source d'agrégation gazeuse dans un cas, jet supersonique dans l'autre) et que nous ne soyons donc pas assurés de produire dans les deux cas des distributions en taille initiales rigoureusement identiques, ces résultats renforcent l'hypothèse que la charge est un paramètre important gouvernant l'interaction. Il est probable que dans les deux cas, même si les événements primaires sont différents, les « mêmes » électrons soient mis en jeu et éjectés dans la collision.

En dépit de l'utilisation de mesures en coïncidence, la méconnaissance de la taille initiale de l'agrégat ainsi que l'évaporation d'espèces neutres se traduisent par d'évidentes difficultés dans la réalisation d'un bilan complet de la fragmentation. Le second objectif que nous nous étions fixés dans ce travail de thèse était donc de produire une cible d'agrégats d'eau sélectionnés en taille. Un important travail de développement technique a été initié au cours de cette thèse. Il a permis notamment de produire un faisceau d'agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ sélectionnés en taille en utilisant une source d'ionisation par *electrospray* ainsi qu'un analyseur de masse. Les premières estimations de l'intensité des faisceaux produits ont révélé que la réalisation d'expériences de collisions entre ces cibles sélectionnées en taille et les ions projectiles produits par les lignes de faisceaux d'ions de basse énergie du GANIL étaient difficiles à envisager. Une solution est l'utilisation de faisceaux d'ions projectiles intenses. Dans ce but, la conception d'un banc source a été réalisée au cours de ce travail de thèse. Il permettra de produire des faisceaux intenses d'ions monochargés (quelques mA) sélectionnés en taille. Afin d'extraire et de trier les ions du plasma, nous avons en effet conçu un système d'extraction multiélectrodes que nous avons couplé à un filtre de Wien.

À la lumière de ces travaux, de nombreuses perspectives sont ouvertes. Dans un premier temps, de nouvelles mesures de l'effet de la charge notamment sur la dissociation unimoléculaire des agrégats d'eau pourraient être réalisées. En utilisant des projectiles de charges différentes, la variation du transfert d'énergie dans les agrégats d'eau influera sur les phénomènes de dissociation unimoléculaire qui

peuvent être observés à l'aide d'un spectromètre de type « réflectron ». Il sera alors possible, par exemple, de visualiser ces effets sur les mesures des taux de dissociation et les comparer aux résultats obtenus avec d'autres méthodes d'ionisation. De plus, l'hypothèse d'une chaîne évaporative intense pourra être testée. Le fait de disposer d'une cible d'agrégats d'eau sélectionnés en taille ainsi que d'un banc source de faisceaux intenses d'ions monochargés projectiles devraient permettre la réalisation prochaine de premières expériences de collision. Ces expériences permettront notamment d'affiner la confrontation entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales. Même si le sujet ne rentre pas dans le périmètre de cette thèse à forte dominante expérimentale, il est clair que ces agrégats d'eau sont des cibles faisant également l'objet d'enjeux importants en terme de développement théorique, surtout dans l'objectif d'arriver à des observables expérimentales et théoriques communes, c'est-à-dire en travaillant sur des temps longs.

Une autre perspective intéressante sera d'utiliser une cible légèrement différente, notamment en dopant des agrégats d'eau avec des impuretés qui peuvent être choisies pour être pertinentes dans le domaine de la physique atmosphérique par exemple.

Enfin, s'appuyant sur les faisceaux produits durant cette thèse, des collisions entre des **ions multichargés** et des agrégats sélectionnés en taille pourront être envisagées grâce à l'achèvement du projet PIBALE (Plateforme d'Irradiation de Biomolécules et d'Agrégats Libres et Environnés).

Bibliographie

- [1] Z. Bacic and R. E. Miller. Molecular clusters : Structure and dynamics of weakly bound systems. *Journal of Physical Chemistry*, 100 :12945, 1996.
- [2] I.V. Hertel, C. Huglin, C. Nitsch, and C.P. Schulz. Photoionization of $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ and $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters - a step towards the liquid-phase. *Physical Review Letters*, 67(13) :1767–1770, sep 23 1991.
- [3] F. N. Keutsch and R. J. Saykally. Water clusters : Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98 :10533, 2001.
- [4] A.W. Castleman and K.H. Bowen. Clusters : structure, energetics, and dynamics of intermediate states of matter. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31) :12911–12944, aug 1 1996.
- [5] R.N. Barnett and U. Landman. Hydration of sodium in water clusters. *Physical Review Letters*, 70(12) :1775–1778, mar 22 1993.
- [6] F.H. Stillinger. Water revisited. *Science*, 209(4455) :451–457, 1980.
- [7] F. Dong, S. Heinbuch, J.J. Rocca, and E.R. Bernstein. Dynamics and fragmentation of van der waals clusters : $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_3\text{OH})_n$, and $(\text{NH}_3)_n$ upon ionization by a 26.5 eV soft X-ray laser. *Journal of Chemical Physics*, 124(22), jun 14 2006.
- [8] S. Zamith, P. Feiden, P. Labastie, and J-M. L'Hermite. Sticking properties of water clusters. *Physical Review Letters*, 104(10) :103401, mar 12 2010.
- [9] H. Svensmark, T. Bondo, and J. Svensmark. Cosmic ray decreases affect atmospheric aerosols and clouds. *Geophysical Research Letters*, 36 :15101, 2009.
- [10] P. Hvelplund, U. Kadhane, S. B. Nielsen, S. Panja, and K. Stochkel. On the formation of water-containing negatively charged clusters from atmospheric pressure corona discharge in air. *International Journal of Mass Spectrometry*, 292(1-3) :48–52, may 1 2010.
- [11] P.P. Radi, P. Beaud, D. Franzke, H.M. Frey, T. Gerber, B. Mischler, and A.P. Tzannis. Femtosecond photoionization of $(\text{H}_2\text{O})_n$ and $(\text{D}_2\text{O})_n$ clusters. *Journal of Chemical Physics*, 111(2) :512–518, jul 8 1999.
- [12] Z. Sternovsky, M. Horanyi, and S. Robertson. Collision cross sections of small water clusters. *Physical Review A*, 64(2) :art. no.–023203, aug 2001.
- [13] L. Adoui, A. Cassimi, B. Gervais, J-P. Grandin, I Guillaume, R. Maisonnay, S. Legendre, M. Tariesien, P. López-Tarifa, M-F. Politis, M-A.H. Hervé

- Du Penhoat, R. Vuilleumier, M.P. Gageot, I. Tavernelli, M. Alcamí, and F. Martín. Ionization and fragmentation of water clusters by fast highly charged ions. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42 :075101, 2009.
- [14] V. Kumarappan, M. Krishnamurthy, and D. Mathur. Explosions of water clusters in intense laser fields. *Physical Review A*, 67(6) :063207, jun 2003.
- [15] F Alvarado, R. Hoekstra, and T. Schlathölter. Dissociation of water molecules upon keV H^+ and He^{q+} induced ionization . *Journal of Physics B*, 38 :4085, 2008.
- [16] S Legendre, E. Giglio, M. Tarisien, A. Cassimi, B. Gervais, and L. Adoui. Isotopic effects in water dication fragmentation. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38 :L233, 2008.
- [17] M. Mucke, M. Braune, S. Barth, M. Foerstel, T. Lischke, V. Ulrich, T. Arion, U. Becker, A. Bradshaw, and U. Hergenbahn. A hitherto unrecognized source of low-energy electrons in water. *Nature Physics*, 6(2) :143–146, feb 2010.
- [18] T. Jahnke, H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, A. Malakzadeh, F. Afaneh, Th.Weber, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. Ultrafast energy transfer between water molecules. *Nature Physics*, 6 :139, 2010.
- [19] T. Märk and P. Scheier. Ionization dynamics unexpected electrons. *Nature Physics*, 6(2) :82–83, feb 2010.
- [20] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M.A. Huels, and L. Sanche. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, 287(5458) :1658–1660, 2000.
- [21] G. Bruny. *Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés concernant un nombre donné de molécules d'eau auprès du dispositif DIAM*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2010.
- [22] S. Legendre. *Etude de l'ionisation et de la dissociation d' H_2O induites par collision avec des ions multichargés rapides*. PhD thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2002.
- [23] C. Caraby. *Ionisation et dissociation de la molécule de monoxyde de carbone par impact d'ions lourds rapides multichargés*. PhD thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 1997.
- [24] B. Gervais, M. Beuve, G.H. Olivera, and M.E. Galassi. Numerical simulation of multiple ionization and high LET effects in liquid water radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 75 :493–513, 2006.
- [25] F. Frémont, C. Leclercq, A. Hajaji, A. Naja, P. Lemennais, S. Boulbain, V. Broquin, and J.-Y. Chesnel. Fragment emission following multiple ionization in 20-200 eV $e^- + H_2O$ collisions. *Physical Review A*, 72 :042702, 2005.

- [26] P. Sobocinski, Z. D. Pezic, R. Hellhammer, D. Klein, B. Sulik, J.-Y. Chesnel, and N. Stolterfoht. Anisotropic proton emission after fragmentation of H_2O by multiply charged ions. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39 :927, 2006.
- [27] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami. Infrared spectroscopic evidence for protonated water clusters forming nanoscale cages. *Science*, 304(5674) :1134–1137, may 21 2004.
- [28] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. De Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, and M.I. Cohen. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Physical Review Letters*, 52(24) :2141–2143, jun 1984.
- [29] W. Ekardt. Work function of small metal particles : self-consistent spherical jellium-background model. *Physical Review B*, 29(4) :1558–1564, feb 1984.
- [30] D. Vernhet, J-P. Rozet, K. Wohrer, L. Adoui, C. Stephan, A. Cassimi, and J-M. Ramillon. Excitation in swift heavy ion-atom collisions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 107(1-4) :71–78, feb 1996. 3rd international conference on swift heavy ions in matter (SHIM 95), Caen, France, may 15-19, 1995.
- [31] C. Lifshitz and F. Louage. Theoretical interpretation for magic numbers in kinetic energy releases. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 101 :101–110, 1990.
- [32] J. Adams, H. Strobel, A. Reiter, and M.C Sullards. The importance of charge-separation reactions in tandem mass spectrometry of doubly protonated angiotensin II formed by electrospray ionization : experimental considerations and structural implications. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 7 :30–41, 1996.
- [33] M. Tarisien, L. Adoui, F. Frémont, D. Lelièvre, L. Guillaume, J-Y. Chesnel, H. Zhang, D. Mathur, S. Kumar, M. Krishnamurthy, and A. Cassimi. Ion-induced molecular fragmentation : beyond the Coulomb explosion picture. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33 :11, 2000.
- [34] M. Brack. The physics of simple metal clusters : self-consistent jellium model and simple models. *Review of Modern Physics*, 65 :677, 1993.
- [35] J. Pedersen, S. Bjorneholm, J. Borggreen, K. Hansen, T.P. Martin, and H.D. Rasmussen. Observation of quantum supershells in clusters of sodium atoms. *Nature*, 353 :733–735, 1991.
- [36] U. Näher, S. Bjorneholm, S. Frauendorf, F. Garcias, and C. Guet. Fission of metal clusters. *Physics Reports*, 285 :245, 1997.
- [37] F. Chandezon, H. Lebius, S. Tomita, C. Guet, A. Pesnelle, and B.A. Huber. Energy transfer in multi-ionizing ion/cluster collisions. *Physica Scripta*, T92 :168–170, 2001. 10th international conference on the physics of highly charged ions (HCI 2000), berkeley, california, jul 30-aug 03, 2000.

- [38] I. Plagne and C. Guet. Highly ionized but weakly excited metal clusters in collisions with multicharged ions. *Physical Review A*, 59(6) :4461–4469, jun 1999.
- [39] W. Tappe, R. Flesch, E. Ruhl, R. Hoekstra, and T. Schlathölter. Charge localization in collision-induced multiple ionization of van der Waals clusters with highly charged ions. *Physical Review Letters*, 88(14), apr 8 2002.
- [40] B. Manil, L. Maunoury, B.A. Huber, J. Jensen, HT. Schmidt, H. Zettergren, H. Cederquist, S. Tomita, and P. Hvelplund. Highly charged clusters of fullerenes : charge mobility and appearance sizes. *Physical Review Letters*, 91(21), nov 21 2003.
- [41] I. Michalarias, X.L. Gao, R.C. Ford, and J.C. Li. Recent progress on our understanding of water around biomolecules. *Journal of Molecular Liquids*, 117(1-3, sp. iss. si) :107–116, mar 15 2005. euroconference on molecular liquids - routes from local order to large scale cooperativity, castelvechio pascoli, italy, sep 05-10, 2003.
- [42] S.K. Pal and A.H. Zewail. Dynamics of water in biological recognition. *Chemical Reviews*, 104(4) :2099–2123, apr 2004.
- [43] T. Schlatholter, F. Alvarado, S. Bari, A. Lecointre, R. Hoekstra, V. Bernigaud, B. Manil, J. Rangama, and B.A. Huber. Ion-induced biomolecular radiation damage : from isolated nucleobases to nucleobase clusters. *Chem-PhysChem*, 7(11) :2339–2345, nov 13 2006.
- [44] H.W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgartel, and S. Leach. Photoion mass spectrometry of adenine, thymine and uracil in the 6-22 eV photon energy range. *Chemical Physics*, 314 :263–282, 2005.
- [45] J.M. Rice, G.O. Dudek, and M. Barber. Mass spectra of nucleic acid derivatives .1. pyrimidines. *Journal of the American Chemical Society*, 87(20) :4569–4576, 1965.
- [46] Z.W. Deng, M. Imhoff, and M.A. Huels. Fragmentation dynamics of condensed phase thymine by low-energy (10-200 eV) heavy-ion impact. *Journal of Chemical Physics*, 123(14), 2005.
- [47] A.K. Shukla, C. Moore, and A.J. Stace. Doubly charged ion clusters. *Chemical Physics Letters*, 109(4) :324–326, 1984.
- [48] K. Sattler, J. Muhlbach, O. Echt, P. Pfau, and E. Recknagel. Evidence for coulomb explosion of doubly charged microclusters. *Physical Review Letters*, 47(3) :160–163, 1981.
- [49] P.J. Delange, B.R. Veenstra, and J. Kommandeur. Triply charged water clusters. *Chemical Physics Letters*, 150(3-4) :227–230, sep 16 1988.
- [50] T.D. Märk. *In linking the gaseous and condensed phases of matter*. L.G. Christopherou et al., 1994.
- [51] H. Haberland, C. Ludewigt, H.G. Schindler, and D.R. Worsnop. Clusters of water and ammonia with excess electrons. *Surface Science*, 156(jun) :157–164, 1985.

- [52] C. Bobbert, S. Schutte, C. Steinbach, and U. Buck. Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters. *European Physical Journal D*, 19(2) :183–192, may 2002.
- [53] C.J. Mundy, J. Hutter, and M. Parrinello. Microsolvation and chemical reactivity of sodium and water clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 122(19) :4837–4838, may 17 2000.
- [54] O.F. Hagen. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surface Science*, 106(1-3) :101–116, 1981.
- [55] P. Lohbrandt, R. Galonska, H.J. Kim, M. Schmidt, and U. Buck. *In atomic and molecular beams p623*. 2000.
- [56] C. Prigent. *L'émission X : un outil et une sonde pour l'interaction laser - agrégats*. PhD thesis, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 2004.
- [57] H. Shinohara, N. Nishi, and N. Washida. Photoionization of water clusters at 11.83 eV - observation of unprotonated cluster ions $(\text{H}_2\text{O})_n^+$. *Journal of Chemical Physics*, 84(10) :5561–5567, may 15 1986.
- [58] R.T. Jongma, Y.H. Huang, S.M. Shi, and A.M. Wodtke. Rapid evaporative cooling suppresses fragmentation in mass spectrometry : synthesis of "unprotonated" water cluster ions. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(45) :8847–8854, nov 5 1998.
- [59] Z. Shi, J.V. Ford, S. Wei, and A.W. Castleman. Water clusters - contributions of binding-energy and entropy to stability. *Journal of Chemical Physics*, 99(10) :8009–8015, nov 15 1993.
- [60] S.Q. Wei and A.W. Castleman. Using reflectron time-of-flight mass-spectrometer techniques to investigate cluster dynamics and bonding. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 131 :233–264, feb 24 1994.
- [61] C.E. Klotz. Kinetic methods for quantifying magic. *Zeitschrift für Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, 21(4) :335–342, 1991.
- [62] V. Hermann, B.D. Kay, and A.W. Castleman. Evidence for the existence of structures in gas-phase homomolecular clusters of water. *Chemical Physics*, 72(1-2) :185–200, 1982.
- [63] P.J. Robinson and K.A. Holbrook. *Unimolecular reaction*. 1976.
- [64] J.T. Su, X. Xu, and W.A. Goddard. Accurate energies and structures for large water clusters using the X3LYP hybrid density functional. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(47) :10518–10526, nov 25 2004.
- [65] I.P. Buffey and W.B. Brown. Structure of water clusters computed with the aid of molecular graphics. *Chemical Physics Letters*, 109 :59, 1984.
- [66] L. Belau, K.R. Wilson, S.R. Leone, and M. Ahmed. Vacuum ultraviolet (VUV) photoionization of small water clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(42) :10885–10886, oct 25 2007.

- [67] R.N. Barnett and U. Landman. Structure and energetics of ionized water clusters : $(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $n=2-5$. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(2) :164–169, jan 9 1997.
- [68] I.B. Mueller and L.S. Cederbaum. Ionization and double ionization of small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 125(20), nov 28 2006.
- [69] Y.V. Novakovskaya and N.F. Stepanov. Small charged water clusters : cations. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(17) :3285–3288, apr 29 1999.
- [70] J.T. Su, X. Xu, and W.A. Goddard. Accurate energies and structures for large water clusters using the X3LYP hybrid density functional. *Journal of Chemical Physics A*, 108 :10518–10526, 2004.
- [71] M. Tarisien. *Dynamique de la fragmentation de molécules simples induites par impact d'ion multichargé*. PhD thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2003.
- [72] L. Adoui, T. Muranaka, M. Tarisien, S. Legendre, G. Laurent, A. Cassimi, J-Y Chesnel, X. Flechard, F. Fremont, B. Gervais, E. Giglio, and D. Hennecart. Swift heavy ion-induced small molecule fragmentation dynamics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 245(1) :94–102, apr 2006. 6th international symposium on swift heavy ions in matter, aschaffenburg, germany, may 28-31, 2005.
- [73] M. Tarisien, L. Adoui, F. Fremont, and A. Cassimi. RIMS for electron capture and molecular fragmentation study : He^{2+} (11 keV/u) and O^{7+} (4 keV/u) + CO collisions. *Physica Scripta*, T80B :182–184, 1999. ix international conference on physics of highly charged ions, bensheim, germany, sep 09-14, 1998.
- [74] H. Zhang, X. Fléhard, A. Cassimi, L. Adoui, G. Cremer, F. Frémont, and D. Hennecart. Experimental study of single, double, and multiple electron capture in slow $^{15}\text{N}^{7+} + \text{Ne}$ collisions using recoil-ion momentum spectroscopy. *Physical Review A*, 64 :012715, 2001.
- [75] F. Chandezon, S. Tomita, D. Cormier, P. Grubling, C. Guet, H. Lebius, A. Pesnelle, and B.A. Huber. Rayleigh instabilities in multiply charged sodium clusters. *Physical Review Letters*, 87(15) :153402, oct 8 2001.
- [76] A. Holm, H. Zettergren, H. Johansson, F. Seitz, S. Rosen, H. Schmidt, A. Lawicki, J. Rangama, P. Rousseau, M. Capron, R. Maisonnay, L. Adoui, A. Mery, B. Manil, B.A. Huber, and H. Cederquist. Ions colliding with cold polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *Physical Review Letters*, 105(21), nov 19 2010.
- [77] V. Bernigaud. *Etude de la fragmentation de molécules d'intérêt biologique isolées et nano-solvatées induite par collision avec des ions multichargés et des particules neutres*. PhD thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2009.

- [78] R. Geller. *Electron cyclotron resonance ion sources and ecr plasmas*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1996.
- [79] L. Maunoury, R. Leroy, T. Been, G. Gaubert, L. Guillaume, D. Leclerc, A. Lepoutre, V. Mouton, J-Y. Pacquet, J-M. Ramillon, R. Vicquelin, and Ganil Ion Product GRP. LIMBE : a new facility for low energy beams. *Review of Scientific Instruments*, 73(2, part 2) :561–563, feb 2002. 9th international conference on ion sources (icis), oakland, california, sep 03-07, 2001.
- [80] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. Defrutos, A. Masson, and J-P. Roux. Generation of rare-earth-metal clusters by means of the gas-aggregation technique. *Zeitschrift für Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, 19(1-4) :195–197, 1991. 5th international meeting on small particles and inorganic clusters, constance, fed rep ger, sep 10-14, 1990.
- [81] M. Broyer, B. Cabaud, A. Hoareau, P. Melinon, D. Rayane, and S. Tribollet. Velocity slip measurements of bismuth clusters produced by the inert gas condensation technique. *Molecular Physics*, 62 :559, 1987.
- [82] W.C Wiley and I.H. McLaren. Time of flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26 :1150, 1955.
- [83] F. Chandezon, B.A. Huber, and C. Ristori. A new-regime Wiley-McLaren time-of-flight mass-spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 65(11) :3344–3353, nov 1994.
- [84] N-R. Daly. Scintillation type mass spectrometer ion detector. *Review of Scientific Instruments*, 31(3) :264–267, 1960.
- [85] H. Winter. Collisions of atoms and ions with surfaces under grazing incidence review article. *Physics Reports*, 367 :387–582, 2002.
- [86] W-A. Deheer and P. Milani. Large ion volume time-of-flight mass-spectrometer with position-sensitive and velocity-sensitive detection capabilities for cluster beams. *Review of Scientific Instruments*, 62(3) :670–677, mar 1991.
- [87] WC. Wiley and IH. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12) :1150–1157, 1955.
- [88] K. Schäfer, W.Y. Baek, K. Forster, D. Gassen, and W. Neuwirth. Analysis of initial energies of fragments produced by 65-keV proton-molecule collisions using a time-of-flight mass-spectrometer. *Zeitschrift für Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, 21(2) :137–143, 1991.
- [89] CERN. Root, a data analysis framework, [http ://root.cern.ch/](http://root.cern.ch/).
- [90] H. Tachikawa. Ionization dynamics of the small-sized water clusters : a direct ab initio trajectory study. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(39) :7853–7862, sep 30 2004.
- [91] S.S. Lin. Detection of large water clusters by a low RF-quadrupole mass filter. *Review of Scientific Instruments*, 44(4) :516–517, 1973.

- [92] J.Q. Searcy and J.B. Fenn. Clustering of water on hydrated protons in a supersonic free jet expansion - reply. *Journal of Chemical Physics*, 64(4) :1861–1862, 1976.
- [93] U. Nagashima, H. Shinohara, N. Nishi, and H. Tanaka. Enhanced stability of ion clathrate structures for magic number water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 84(1) :209–214, jan 1 1986.
- [94] A. Khan. Ab initio studies of $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ and $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ prismatic, fused cubic and dodecahedral clusters : can H_3O^+ ion remain in cage cavity? *Chemical Physics letters*, 319(5-6) :440–450, mar 24 2000.
- [95] dj wales and mp hodes. Global minima of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n \leq 21$, described by an empirical potential. *Chemical Physics letters*, 286(1-2) :65–72, apr 3 1998.
- [96] M. Okumura, L.I. Yeh, J.D. Myers, and Y.T. Lee. Infrared-spectra of the cluster ions H_7O_3^+ and H_9O_4^+ . *Journal of Chemical Physics*, 85(4) :2328–2329, aug 15 1986.
- [97] L.I. Yeh, M. Okumura, J.D. Myers, J.M. Price, and Y.T. Lee. Vibrational spectroscopy of the hydrated hydronium cluster ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 2, 3$). *Journal of Chemical Physics*, 91(12) :7319–7330, dec 15 1989.
- [98] T.S. Zwier. The structure of protonated water clusters. *Science*, 304(5674) :1119–1120, may 21 2004.
- [99] Y. Peng, Y. Zhaolian, J. Gongyu, L. Zhou, D. Chuanfan, and H. Huiqi. Water cluster distribution under ambient conditions and dissociation of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=4-16$) using mass spectrometry in atmosphere. *acta chim. sinica*, 67 :2031, 2009.
- [100] U.W. Schmitt and G.A. Voth. The computer simulation of proton transport in water. *Journal of Chemical Physics*, 111 :9361–9381, 1999.
- [101] D Marx, M.E. Tuckerman, J. Hutter, and M. Parrinello. The Nature of the hydrated excess proton in water. *Nature*, 397 :601, 1999.
- [102] E. Wicke, M. Eigen, and Th. Ackermann. Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wässriger Lösung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1 :340, 1954.
- [103] G. Zundel. *The hydrogen bond : recent developments in theory and experiment*, eds. 1976.
- [104] G. Zundel and H. Metzger. Energiebänder der tunnelnden Überschuss-Protonen in flüssigen Säuren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierungen H_5O_2^+ . *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 58 :225, 1968.
- [105] JM. Headrick, EG. Diken, RS. Walters, NI. Hammer, RA Christie, J. Cui, EM. Myshakin, MA Duncan, MA. Johnson, and KD Jordan. Spectral signatures of hydrated proton vibrations in water clusters. *Science*, 308(5729) :1765–1769, 2005.

- [106] G.E. Douberly, R.S. Walters, J. Cui, K.D. Jordan, and M.A. Duncan. Infrared spectroscopy of small protonated water clusters, $H^+(H_2O)_n$ ($n=2-5$) : isomers, argon tagging, and deuteration. *Journal of Physical Chemistry A*, 114 :4570, 2010.
- [107] C-C. Wu, C-K. Lin, H-C. Chang, J-C. Jiang, J-L. Kuo, and M.I. Klein. Protonated clathrate cages enclosing neutral water molecules : $H^+(H_2O)_{21}$ and $H^+(H_2O)_{28}$. *the Journal of Chemical Physics*, 122 :074315, 2005.
- [108] J.W. Shin, N.I. Hammer, E.G. Diken, M.A. Johnson, R.S. Walters, T.D. Jaeger, M.A. Duncan, R.A. Christie, and K.D. Jordan. Infrared sigNature of structures associated with the $H^+(H_2O)_n$ ($n=6$ to 27) clusters. *Science*, 304(5674) :1137–1140, may 21 2004.
- [109] A. Niehaus. A classical model for multiple-electron capture in slow collisions of highly charged ions with atoms. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 19 :2925, 1986.
- [110] J.C. Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36 :57–64, 1930.
- [111] L.D. Landau. Zur Theorie der Energieubertragung. *Physics of the Soviet Union*, 2 :46–51, 1932.
- [112] C. Zener. Non-adiabatic crossing energy levels. *Proceedings of the Royal Society of London*, 137 :692, 1932.
- [113] A. Salop and R.E. Olson. Charge exchange between $H(1s)$ and fully stripped heavy ion at low-keV impact energy. *Physical Review A*, 13 :1312–1320, 1976.
- [114] A. Rentenier, L.F. Ruiz, S. Díaz-Tendero, B. Zarour, P. Moretto-Capelle, D. Bordenave-Montesquieu, A. Bordenave-Montesquieu, P-A. Hervieux, M. Alcamí, M.F. Politis, J. Hanssen, and F. Martín. Absolute charge transfer and fragmentation cross sections in $He^{2+} + C_{60}$ collisions. *Physical Review Letters*, 100(18) :183401, may 2008.
- [115] A. Langereis, J. Jensen, A. Fardi, K. Haghighat, H.T. Schmidt, S.H. Schwartz, H. Zettergren, and H. Cederquist. Stabilization of electrons on Ar^{q+} ions after slow collisions with C_{60} . *Physical Review A*, 63(6) :062725, may 2001.
- [116] H. Zettergren, H.T. Schmidt, P. Reinhed, H. Cederquist, J. Jensen, P. Hvelplund, S. Tomita, B. Manil, J. Rangama, and B-A. Huber. Stabilities of multiply charged dimers and clusters of fullerenes. *Journal of Chemical Physics*, 126 :224303, 2007.
- [117] H. Zettergren, H.T. Schmidt, P. Reinhed, H. Cederquist, J. Jensen, P. Hvelplund, S. Tomita, B. Manil, J. Rangama, and B.A. Huber. Even-odd effects in the ionization cross sections of $[C_{60}]_2$ and $[C_{60} C_{70}]$ dimers. *Physical Review A*, 75(5) :051201, may 2007.
- [118] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55 :2471, 1985.

- [119] CPMD 1997-2004 copyright ibm corp 1990-2001, copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart.
- [120] I. Tavernelli, M-P. Gaigeot, R. Vuilleumier, C. Stia, M-A.H. Du Penhoat, and M-F. Politis. Time-dependent density functional theory molecular dynamics simulations of liquid water radiolysis. *ChemPhysChem*, 9(14) :2099–2103, oct 6 2008.
- [121] M-P. Gaigeot, R. Vuilleumier, C. Stia, ME. Galassi, R. Rivarola, B. Gervais, and M-F. Politis. A multi-scale ab initio theoretical study of the production of free radicals in swift ion tracks in liquid water. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40(1) :1–12, jan 14 2007.
- [122] O. Mo, M. Yanez, and J. Elguero. Cooperative (nonpairwise) effects in water trimers - an ab-initio molecular-orbital study. *Journal of Chemical Physics*, 97(9) :6628–6638, nov 1 1992.
- [123] P. López Tarifa. *Fragmentation dynamics of biomolecules in gas phase and water environment*. PhD thesis, Universidad Autonoma de Madrid, 2011.
- [124] B. Gervais, M. Beuve, G.H. Olivera, M.E. Galassi, and R.D. Rivarola. Production of HO₂ and O₂ by multiple ionization in water radiolysis by swift carbon ions. *Chemical Physics letters*, 410 :330–334, 2005.
- [125] E.R. Williams. Proton transfer reactivity of large multiply charged ions. *Journal of Mass Spectrometry*, 31(8) :831–842, aug 1996.
- [126] Inc. Scientific Instrument Services. Simion 8, ion and electron optics simulator.
- [127] V. Bernigaud, B. Manil, L. Maunoury, J. Rangama, and B.A. Huber. Ionisation and fragmentation of tetraphenyl iron (III) porphyrin chloride induced by slow multiply charged ion impact. *The European Physical Journal D*, 51 :125–130, 2009.
- [128] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, .PH. Dörner R., Schmidt, and H. Schmidt-Böcking. Recoil-ion and electron momentum spectroscopy : reaction-microscopes. *Reports on Progress in Physics*, 66 :1463–1545, 2003.
- [129] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, I. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking. Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy : a momentum microscope to view atomic collision dynamics. *Physics Reports*, 95 :192, 2000.
- [130] G. Laurent. *Etude de l'émission électronique induite par impact d'ion multi-chargé sur la molécule D₂*. PhD thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2008.
- [131] R. Parajuli, S. Matt, O. Echt, A Stamatovic, P. Scheier, and T.D. Märk. Decay reactions of rare gas cluster ions : kinetic energy release distributions and binding energies. *European Physical Journal D*, 16(1-3) :69–72, sep 2001. 10th international symposium on small particles and inorganic clusters (isspic 10), atlanta, georgia, oct 11-15, 2000.

- [132] C. Lifshitz and F. Louage. Magic numbers in kinetic energy releases for unimolecular decompositions of $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$ ion clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 93(15) :5633–5635, jul 27 1989.
- [133] C. Caraby, M. Tarisien, A. Cassimi, L. Adoui, J-P. Grandin, D. Lelievre, and A. Dubois. Fast ion-induced CO molecule fragmentation. *Physica Scripta*, T80B :179–181, 1999. ix international conference on physics of highly charged ions, bensheim, germany, sep 09-14, 1998.
- [134] B. Liu, S.B. Brondsted Nielsen, P. Hvelplund, H. Zettergren, H. Cederquist, B. Manil, and B.A. Huber. Collision-induced dissociation of hydrated adenosine monophosphate nucleotide ions : protection of the ion in water nano-clusters. *Physical Review Letters*, 97, 133401(13), 2006.
- [135] Z.P. Wang, P.M. Dinh, P.G. Reinhard, E. Suraud, G. Bruny, C. Montano, S. Feil, S. Eden, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, and T.D. Märk. Microscopic studies of atom-water collisions. *International Journal of Mass Spectrometry*, 285 :143–148, 2009.
- [136] M. Dole, L.L. Mack, and R.L. Hines. Molecular beams of macroions. *Journal of Chemical Physics*, 49(5) :2240–2249, 1968.
- [137] J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, and C.M. Whitehouse. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science*, 246(4926) :64–71, 1989.
- [138] J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, and C.M. Whitehouse. Electrospray ionization - principles and practice. *Mass Spectrometry Reviews*, 9(1) :37–70, 1990.
- [139] M. Yamashita and J.B. Fenn. Negative-ion production with the electrospray ion-source. *Journal of Physical Chemistry*, 88(20) :4671–4675, 1984.
- [140] M. Yamashita and J.B. Fenn. Electrospray ion-source - another variation on the free-jet theme. *Journal of Physical Chemistry*, 88(20) :4451–4459, 1984.
- [141] C.M. Whitehouse, R.N. Dreyer, M. Yamashita, and J.B. Fenn. Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers. *Analytical Chemistry*, 57(3) :675–679, 1985.
- [142] M. Mann, C.K. Meng, and J.B. Fenn. Interpreting mass-spectra of multiply charged ions. *Analytical Chemistry*, 61(15) :1702–1708, 1989.
- [143] G. Siuzdak, B. Bothner, M. Yeager, C. Brugidou, C.M. Fauquet, K. Hoey, and C.M. Chang. Mass spectrometry and viral analysis. *Chemistry & Biology*, 3(1) :45–48, 1996.
- [144] B. Bothner and G. Siuzdak. Electrospray ionization of a whole virus : analyzing mass, structure, and viability. *ChemBioChem*, 5(3) :258–260, 2004.
- [145] S.D. Fuerstenau, W.H. Benner, J.J. Thomas, C. Brugidou, B. Bothner, and G. Siuzdak. Mass spectrometry of an intact virus. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(3) :542–544, 2001.

- [146] C.J. Hogan, E.M. Kettleson, B. Ramaswami, D.R. Chen, and P. Biswas. Charge reduced electrospray size spectrometry of mega- and gigadalton complexes : whole viruses and virus fragments. *Analytical Chemistry*, 78(3) :844–852, 2006.
- [147] J.B. Fenn. Electrospray wings for molecular elephants (nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition*, 42(33) :3871–3894, 2003.
- [148] G. Taylor. Disintegration of water drops in electric field. *Proceedings of the royal society of london series A-mathematical and physical Sciences*, 280(138) :383–397, 1964.
- [149] L. Rayleigh. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical Magazine*, 14 :184–186, 1882.
- [150] J.V. Iribarne and B.A. Thomson. Evaporation of small ions from charged droplets. *Journal of Chemical Physics*, 64(6) :2287–2294, 1976.
- [151] R.D. Voyksner and H. Lee. Investigating the use of an octupole ion guide for ion storage and high-pass mass filtering to improve the quantitative performance of electrospray ion trap mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13(14) :1427–1437, 1999.
- [152] W. Paul. Electromagnetic traps for charged and neutral particles. *Reviews of Modern Physics*, 62(3) :531–540, 1990.
- [153] S.B. Sample and R. Bollini. *J. cow interface scl.*, 47 :18, 1972.
- [154] V.I. Kozhenkov and N.A. Fuks. Electrodynamic atomisation of liquids. *Russian Chemical Reviews*, 45 :1179, 1976.
- [155] S.K. Chowdhury and B.T. Chait. Method for the electrospray ionization of highly conductive aqueous-solutions. *Analytical Chemistry*, 63(15) :1660–1664, aug 1 1991.
- [156] M. Pavlik and J.D. Skalny. Generation of $[\text{H}_3\text{O}]^+(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters by positive corona discharge in air. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11 :1757, 1997.
- [157] S. Tomita, J.S. Forster, P. Hvelplund, A.S. Jensen, and S.B. Nielsen. High energy collisions of protonated water clusters. *European Physical Journal D*, 16(1-3) :119–122, sep 2001. 10th international symposium on small particles and inorganic clusters (isspic 10), atlanta, ga, oct 11-15, 2000.
- [158] S. Konig and H.M. Fales. Formation and decomposition of water clusters as observed in a triple quadrupole mass spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 9(8) :814–822, aug 1998.
- [159] M.M. Shahin. Mass-spectrometric studies of corona discharges in air at atmospheric pressures. *Journal of Chemical Physics*, 45(7) :2600–2605, 1966.
- [160] K. Drenck, P. Hvelplund, S.B. Nielsen, S. Panja, and K. Stochkel. On the formation and fragmentation of nitrate in mixed clusters using atmospheric pressure corona discharge in air. *International Journal of Mass Spectrometry*, 273(3) :126–131, 2008.

- [161] K. Hansen, P.U. Andersson, and E. Uggerud. Activation energies for evaporation from protonated and deprotonated water clusters from mass spectra. *Journal of Chemical Physics*, 131 :124303, 2009.
- [162] R.J. Colton. *Procedures in scanning probe microscopies*. Wiley New York, 1998.
- [163] R. Maisonnny. *Production d'agrégats d'eau protonés*. 2008.
- [164] R.G. Harrison and K.S. Carslaw. Ion-aerosol-cloud processes in the lower atmosphere. *Reviews of Geophysics*, 41, 2003.
- [165] W.J. Borucki, Z. Levin, R.C. Whitten, R.G. Keesee, L.A. Capone, O.B. Toon, and J. Dubach. Predicted electrical conductivity between 0 and 80 km in the Venusian atmosphere. *Icarus*, 51 :302–321, 1982.
- [166] T.M. Stephen and B.I. Peko. Absolute calibration of a multichannel plate detector for low energy O, O⁻, and O⁺. *Review of Scientific Instruments*, 71 :1355, 2000.
- [167] R.A. Phaneuf, C.C. Havener, G.H. Dunn, and A. Mullerk. Merged-beams experiments in atomic and molecular physics. *Reports on Progress in Physics*, 62 :1143, 1999.
- [168] H. H. Bräuning, A. Diehl, R. Trassl, A. TheiSS, E. Salzborn, A.A. Narits, and L.P. Presnyakov. Charge Transfer in Ion-Ion Collisions Involving Fullerene Ions. *Physica Scripta*, T110 :355–357, 2004.
- [169] M. Capron. *Etude de l'interaction entre ions multichargés et systèmes complexes d'intérêt biologique : effet de l'environnement à l'échelle moléculaire*. PhD thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [170] P. Jardin, C. Barue, C. Canet, M. Dupuis, J-L. Flambard, G. Gaubert, N. Lecesne, P. Leherissier, F. Lemagnen, R. Leroy, J-Y. Pacquet, F. Pellemoine, J-P. Rataud, M.G.S. Laurent, and A.C.C. Villari. MONO 1000 : a simple and efficient 2.45 GHz electron cyclotron resonance ion source using a new magnetic structure concept. *Review of Scientific Instruments*, 73 :789–791, 2002.
- [171] Us patent number .6.194.836, février 2001.
- [172] J. Roth and C. Hopf. Sticking coefficient and surface loss probability of eroded species bombardment of carbon with deuterium. *Journal of Nuclear Materials*, 334 :97, 2004.
- [173] R. Keller. Ion extraction systems : optics and design. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, a298 :247–254, 1990.
- [174] R. Leroy. Extraction studies on ecr ion sources. *Review of Scientific Instruments*, 67 :1350, 1996.
- [175] B. Wolf. *Handbook of ion source*. CRC Press, 1995.
- [176] W. Wien. *Annals of Physics*, 8 :244, 1902.

Bibliographie

- [177] B.U. Wrenger and K.H. Meiwes-Broer. The application of a Wien filter to mass analysis of heavy clusters from a pulsed supersonic nozzle source. *Review of Scientific Instruments*, 68 :2027, 1997.

Étude expérimentale de la fragmentation d'agrégats d'eau induite par impact d'ions multichargés

RÉSUMÉ

Cette thèse présente une étude de la fragmentation d'agrégats d'eau neutres induite par impact d'ions multichargés lents et rapides. L'étude, majoritairement réalisée dans le régime de capture dominant, montre que les *patterns* de fragmentation varient fortement avec la charge du projectile. L'agrégat se dissocie en de nombreux fragments chargés lorsque la charge du projectile est grande ($q=20$), tandis que la dissociation n'est trouvée que « partielle » dans le cas de projectiles de plus petites charges ($q=2$). Un chauffage plus important de l'agrégat est observé dans le cas des projectiles multichargés. Ces résultats sont à l'opposé de l'idée généralement admise selon laquelle ces ions très chargés sont des outils permettant d'ioniser de façon douce une cible depuis de grands paramètres d'impact et donc sans important transfert d'énergie. Ils sont interprétés comme la signature d'une redistribution d'une partie de l'énergie coulombienne sur les modes de liberté interne de ces agrégats moléculaires. Les résultats obtenus avec des ions de haute énergie Ni^{25+} ($v=22$ u.a.), i.e. dans le régime d'ionisation, sont très similaires à ceux obtenus avec des ions Xe^{20+} ($v=0,3$ u.a.) dans le régime de capture électronique. Ces résultats suggèrent que même si les processus primaires sont différents, les « mêmes » électrons sont mis en jeu lors de la collision.

D'importants développements expérimentaux ont par ailleurs permis de produire une cible d'agrégats d'eau protonés sélectionnés en taille à l'aide du couplage d'une source d'ionisation par *electrospray* avec un quadropôle. Dans l'optique de réaliser de futures expériences de collision avec cette nouvelle cible et donc de s'approcher d'un bilan plus complet de la fragmentation, un banc source permettant de produire des faisceaux intenses d'ions monochargés a, par ailleurs, été conçu et réalisé.

Experimental study of the fragmentation of water clusters induced by multiply charged ions.

ABSTRACT

This work deals with the fragmentation of neutral water clusters induced by collisions with slow and swift multiply charged ions. Strong projectile charge dependence is found for all of the fragmentation patterns in the charge transfer regime. When increasing the projectile charge (from $q = 2$ to $q = 20$), we observe a modification of the scenario of the fragmentation dynamics with a transition from a partial dissociation to a full cluster explosion. We observe that water clusters are more strongly heated by Xe^{20+} than by He^{2+} . These results are in contrast to the generally accepted idea that highly charged ions are an efficient tool to ionize the target at large impact parameters without a huge amount of energy transfer. The results obtained with high energy projectiles Ni^{25+} i.e. in the ionization regime, are very similar than those obtained with low velocity Xe^{20+} i.e. in the charge transfer regime. These results suggest that even if the primary mechanism is different, the “same” electrons are into play and ejected from the target.

In this work, we have also produced size-selected protonated water clusters by the coupling of an ElectroSpray Ion source together with a quadrupole mass filter. In order to perform, in the next future, collisions between these size-selected water clusters and projectile ions, we designed and realized a new experimental device which allows us to produce intense singly charged ions beams.

MOTS-CLES

Ions multichargés, fragmentation, ionisation, échange de charge, clusters, eau, spectrométrie de masse.

DISCIPLINE

Milieux dilués et optique fondamentale

LABORATOIRE

CIMAP - GANIL

Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique

Boulevard Henri Becquerel, BP 5133, 14070 Caen, Cedex 05, France