HAL
open science

Etudes de la stabilité de nano-objets complexes chargés : agrégats et systèmes moléculaires d'intérêt biologique

Bruno Manil

To cite this version:

Bruno Manil. Etudes de la stabilité de nano-objets complexes chargés : agrégats et systèmes moléculaires d'intérêt biologique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2007. tel-00192617v1

HAL Id: tel-00192617

https://theses.hal.science/tel-00192617v1

Submitted on 28 Nov 2007 (v1), last revised 15 Sep 2009 (v2)

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

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

UNIVERSITE DE CAEN BASSE-NORMANDIE

UFR des Sciences

Ecole Doctorale SIMEM

Laboratoire CIMAP

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

(spécialité : Milieux Dilués et Optique Fondamentale)

présentée le 23 novembre 2007 par

Bruno Manil

sur le sujet

Etudes de la stabilité de nano-objets complexes chargés : *agrégats et systèmes moléculaires d'intérêt biologique*

Composition du Jury :

Président :
M. Lamri Adoui, *Professeur, UCBN, Caen*

Rapporteurs :
Mme Karine Wohrer-Beroff, *Directrice de Recherche au CNRS, Orsay*
M. Serge Martin, *Directeur de Recherche au CNRS, Lyon*
M. Bernd A. Huber, *Professeur, UCBN, Caen*

Examinateurs :
M. Paul Indelicato, *Directeur de Recherche au CNRS, Paris*
M. Fernando Martín, *Professeur, Universidad Autónoma de Madrid (Espagne)*

A mon Amour et
à ma Bouzouille de fils.

Remerciements :

Ce mémoire résume les thématiques centrales de mon activité scientifique, lors des 6 années qui ont suivi ma thèse de doctorat, au sein du CIRIL (Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers), devenu depuis peu le CIMAP (Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique). Je suis reconnaissant à ses directeurs successifs Jean-Pierre Grandin et Serge Bouffard pour le soutient constant qu'ils ont apporté à mes recherches.

Bernd Huber m'a accueilli au sein de son équipe à la sortie de ma thèse et m'a permis de réussir ma conversion thématique en me guidant de la manière la plus efficace qui soit vers la complexité du monde des systèmes chargés de taille finie. Je ne sais trouver les mots justes pour lui témoigner ma gratitude pour tout ce qu'il m'a appris et aussi pour lui dire à quel point il m'est agréable de collaborer avec lui depuis ses 6 dernières années ; je me contente donc d'un : Vielen dank für alles, « my Grand Chef » !

Je tiens également à remercier Bernd d'avoir soutenu ma candidature pour ce diplôme d'Habilitation auprès de l'UCBN, ainsi que l'ensemble des membres de mon Jury pour le temps qu'ils ont consacré et l'intérêt qu'ils ont porté à ce mémoire ; et tout particulièrement à Karine et Serge pour l'énorme travail de relecture et pour leurs commentaires très pertinents, dont ils m'ont fait part suite à la rédaction de leur rapport.

Je voudrais dire à quel point il est agréable de travailler au sein de notre groupe, grâce bien entendu à la bonne entente qu'il règne entre ces membres et à la convivialité qui s'y est instauré (autour de nos fréquents pots). Merci donc à Lolo (pour les faisceaux « carrés » presque circulaires et focalisés), Virgile, Jimmy, Omar, Fabien et depuis plus récemment à Patrick, Areck et Lamri. Mais aussi aux membres de l'équipe AMA (Atomes, Molécules & Agrégats) pour nos nombreuses discussions et l'aide qu'ils m'ont apportée : Jean-Yves, Amine, François, Medhi, Anas, Tomoko, Sébastien, Guillaume, Jean-Pierre et Xavier.

Une grande partie des travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués dans le cadre de collaborations internationales. Je remercie donc les membres de la GAS collaboration (Henrik, Preben, Steen, Henning Z., Shigeo, Henning S., Jens, Nicole, Bo) et le groupe de physique atomique du KVI (Thomas, Freisia, Sadia, Ronnie, Przemek, Reinhard). J'en profite également pour saluer mes collègues de mes autres collaborations : sur les surfaces avec AODO (Hermann, Philippe, Amine, Henning, Brigitte, Marika) et avec Vienne (Fritz et le feu Hanspeter), sur les gouttelettes avec Ilmenau (Thomas, Denis, Rene), sur les microfaisceaux (Lolo et Tomoko : et de 2 !, Amine : et de 3 !, ainsi que les membres du groupe de Yasunori Yamazaki) et sur les interactions fondamentales (Heinrich, Dieter, Thomas, Fritz, Paul, Martino, EOL et les membres du groupe de physique atomique du GSI).

La vie au CIRIL est également fort agréable grâce à l'ambiance presque familiale, qui règne au laboratoire. Merci à ces membres d'entretenir régulièrement ce mode de fonctionnement. Je voudrais aussi souligner le rôle important qu'ont joué les membres du service technique du laboratoire dans la réussite d'expériences demandant souvent des dispositifs expérimentaux très complexes : merci donc à Jean-Marc, Patrick, Thierry, Daniel et Tom, pour les petits et gros « dépannages », faits souvent au pied levé ! Pour quelqu'un qui voyage fréquemment comme moi (et aussi commande beaucoup, si on lui donne un « peu » d'argent) le secrétariat est un organe stratégique du laboratoire : merci à Linda, Marie, Delphine et surtout Christiane, pour leur efficacité et leur bonne humeur (surtout face à ma gestion « personnalisée » des retours de mission !).

Enfin, je terminerai par mes proches : Cathy, qui en plus de partager ma vie, subit sans (trop) me le reprocher mon (compliqué) emploi du temps : merci beaucoup de toujours palier mes absences si efficacement ainsi que pour ton soutien pendant la rédaction de ce mémoire et pour ta relecture minutieuse afin de débusquer les « quelques » (milliers) de fautes de frappe et d'orthographe qui s'y été immiscées à mon insu ! Merci aussi à ma seconde raison de vivre, mon petit Tristan, pour être un adorable bébé, qui n'a pas tenu rigueur à son papa de préférer écrire ce mémoire plutôt que de jouer avec lui pendant plusieurs week-end ! Je remercie finalement mes parents pour leur présence et leur aide constante durant ces 6 années.

Etudes de la stabilité de nano-objets complexes chargés : *agrégats et systèmes moléculaires d'intérêt biologique*

PREFACE ..... **- 5 -**

AGREGATS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES ..... **- 7 -**

1- Etude de l'instabilité de charge des agrégats de sodium ..... - 7 -
- 1.1 Généralités sur les agrégats ..... - 7 -
- 1.2 Instabilités coulombiennes ..... - 8 -
- 1.3 Description du dispositif expérimental ..... - 15 -
- 1.4 Résultats et discussion ..... - 21 -
- 1.5 Perspectives ..... - 30 -
- 1.6 Bibliographie liée ..... - 32 -

2- Le cas modèle des molécules de fullerène de C_{60} et C_{70} ..... - 33 -
- 2.1 Rappels sur les molécules de fullerènes ..... - 33 -
- 2.2 Limite de stabilité du C_{60} ..... - 37 -
- 2.3 Rôle de la structure moléculaire sur la stabilité : comparaison C_{60} / C_{70} ..... - 41 -
- 2.4 Dynamique de détachement dans les dianions de C_{60} et C_{70} ..... - 44 -
- 2.5 Perspectives ..... - 47 -
- 2.6 Bibliographie liée ..... - 49 -

3- Un pas vers la complexité : les agrégats moléculaires de fullerènes ..... - 52 -
- 3.1 Méthode d'agrégation et propriétés de agrégats formés ..... - 52 -
- 3.2 Limite de stabilité et tailles d'apparition ..... - 56 -
- 3.3 Mobilité des porteurs de charges en fonction du chargement du système ..... - 58 -
- 3.4 Cas particulier de la dissociation du dimères ..... - 63 -
- 3.5 Comparaison des tailles d'apparition avec les valeurs théoriques ..... - 66 -
- 3.6 Perspectives ..... - 67 -
- 3.7 Bibliographie liée ..... - 68 -

EDIFICES MOLECULAIRES D'INTERET BIOLOGIQUE ..... **- 71 -**

1- Généralités radiobiologiques ..... - 71 -

2- Molécules d'intérêt biologique en phase gazeuse ..... - 75 -
- 2.1 Modes de fragmentation ..... - 75 -
- 2.2 Désexcitation et durée de vie ..... - 80 -

3- Effet de l'environnement biochimique ..... - 81 -
- 3.1 Hydratation de molécules d'intérêt biologique ..... - 82 -
- 3.2 Agrégats de bases nucléiques et d'acides aminés ..... - 88 -

4- Perspectives ..... - 96 -

5- Bibliographie liée ..... - 99 -

SYNTHESE ..... **- 102 -**

PREFACE

Après ma thèse de doctorat, effectuée au Laboratoire Kastler Brossel (ENS/Paris 6), sous la direction de Paul Indelicato, sur un sujet expérimental lié à des expériences ayant pour but de tester les théories fondamentales que sont l'électrodynamique quantique (QED) en champ coulombien fort et la chromodynamique quantique (QCD) à basse énergie, j'ai rejoins, à partir de novembre 2001, d'abord en tant que post-doctorant CEA puis comme enseignant-chercheur à partir de septembre 2003, l'équipe de Bernd Huber au sein du CIRIL (devenu depuis CIMAP). Celle-ci étudie la stabilité, la fragmentation et la réactivité de systèmes complexes chargés de taille finie, que sont les agrégats atomiques ou moléculaires, les molécules d'intérêt biologique ou les microgouttelettes.

Mon intégration dans cette équipe a donc correspondu à un choix de conversion thématique à la sortie de ma thèse, quittant le monde de la métrologie des interactions fondamentales pour celui plus complexe (en nombre de degrés de liberté) des nano-objets. Elle fut d'autant « facilitée » par le fait qu'à mon arrivée, cette équipe n'en était pas encore vraiment une ! En effet, Bernd venait d'être muté, suite à la fermeture de l'Accélérateur d'Ions Multichargés (AIM) du CEA-Grenoble (alors en pleine restructuration), se retrouvant seul à travailler sur une multitude de projets. J'ai ainsi eu la chance de prendre conscience de l'importance (en nombre) des dispositifs expérimentaux dont nous disposons, pendant le déménagement à Caen, et de me familiariser avec le fonctionnement de certains d'entre eux, lors de leur remontage ; notamment celui du système de piégeage pour l'étude de la stabilité des microgouttelettes chargées mais surtout celui du dispositif pour l'étude de la stabilité et des voies de fragmentation des agrégats par spectrométrie de masse par temps de vol, sur l'installation LIMBE (Lignes d'Ions Multichargés de Basse Energie) du GANIL, devenue depuis ARIBE (Accélérateur pour les Recherches Interdisciplinaires avec des ions de Basse Energie) avec l'ajout des lignes de faisceau du feu AIM.

Forte heureusement, la situation s'améliora après mon recrutement en 2003, avec d'abord les arrivées en thèse d'Omar Kamalou (« Construction et caractérisation d'une source d'agrégats sélectionnés en masse », septembre 2003-avril 2007) et de Virgile Bernigaud (« Etude de la stabilité, de la fragmentation et de la réactivité de systèmes d'intérêt biologique solvatés ou isolés », depuis septembre 2006), mais surtout par le recrutement, en 2005, de Jimmy Rangama (CR CNRS, après son stage post-doctoral dans notre groupe à partir de janvier 2004), et plus récemment de Patrick Rousseau (MdC, 2007), ainsi que par l'intégration à notre équipe de Lamri Adoui (2007).

Durant ces 6 dernières années, ma thématique principale de recherche a par conséquent évolué en partie en fonction des besoins du groupe ; mon intérêt scientifique restant néanmoins le premier guide de ces orientations. J'ai donc au fil des ans délaissé l'étude de l'instabilité de charge des agrégats métalliques et des microgouttelettes de glycol, au profil d'un investissement plus important et d'une prise de responsabilité d'abord dans l'étude de la stabilité et des processus de fragmentation de fullerènes et des agrégats de fullerènes, puis dans celle de la stabilité et de la réactivité de molécules ou de systèmes d'intérêt biologique.

Dans ce mémoire, j'ai choisi pour des raisons de clarté et de concision de me limiter uniquement à la description de mes travaux sur ces deux derniers sujets, même si sa structure trahie l'évolution de mes recherches depuis 2001, décrite ci-dessus. Je m'appuie en effet, au début de ce manuscrit, sur le cas modèle (pour notre équipe) des agrégats métalliques de sodium pour introduire les concepts de base de la physique des instabilités de charges sur les systèmes de taille

finie, en profitant également pour faire une revue rapide des résultats antérieurs de groupe du Bernd Huber sur ce sujet, ce qui me permet de décrire en détail le dispositif expérimental, qui reste utilisé pour nos études sur les agrégats de fullerènes et pour celles sur les systèmes moléculaires d'intérêt biologique.

Je tiens également à insister sur le fait que nombreuses de ces études ont été permises et/ou enrichies par les collaborations de notre groupe : tout particulièrement avec les groupes de Henrick Cederquist (Stockholm) et de Preben Hvelplund (Aarhus), dans le cadre de la *GAS collaboration* (GAS pour « Grenoble-Aarhus-Stockholm » devenu depuis 2001 « Ganil-Aarhus-Stockholm »), qui fut en effet initiée sur les expériences de stabilité sur les fullerènes (cf. la section 2-) et qui n'a cessée depuis de se fortifier, en diversifiant ces thématiques (cf. la section 3- et la seconde partie de ce mémoire), au fil des ans et des contrats européens obtenus (*Network LEIF* et *I³ ITS-LEIF*) ; mais aussi avec le groupe de Thomas Schalhölter, du KVI, avec lequel nous avons, depuis fin 2003, initié une collaboration sur l'étude des systèmes moléculaires d'intérêt biologique.

Enfin, je vaudrais profiter de cet espace pour m'excuser auprès de mes autres collaborateurs (internationaux, nationaux ou membres d'autres groupes du CIMAP) de ne pas présenter ici les résultats, que nous avons obtenus ensemble. Mais, l'introduction de ces études dans ce mémoire est totalement incompatible avec la nécessité de synthèse d'une rédaction d'Habilitations à Diriger des Recherches, puisque leur compréhension aurait imposé l'explication d'une pléthore d'effets complémentaires, liés à d'autres domaines de la physique (i.e. QED en champ fort ou interaction avec des surfaces).

AGREGATS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES

L'équipe de Bernd Huber a, depuis le début des années 90, centrée ses thématiques de recherche sur l'étude de la stabilité de systèmes de tailles nanométriques possédant un fort excédant de charges. Le but de cette partie de mon mémoire est de montrer où se situait l'état des connaissances de cette équipe, dans ce domaine, fin 2001, et comment je me suis intégré à ses thématiques et quelles furent mes contributions à leur évolution.

1- Etude de l'instabilité de charge des agrégats de sodium

1.1 Généralités sur les agrégats

Les nano-objets sont aujourd'hui au cœur des préoccupations de très nombreux chercheurs en Physique, qu'elles soient fondamentales ou reliées aux innovations technologiques que ces systèmes rendent possibles ou enfin imaginables. Suivant cet effet de mode, de nombreux domaines de recherche ont allègrement intégré le giron de ce que l'on regroupe couramment désormais sous le terme de nanotechnologies, sous le seul prétexte que l'objet de leur étude est de taille nanométrique. Or, si on prenait uniquement le critère de taille pour définir un nano-objet, l'effervescence scientifique et technologique autour de ces systèmes aurait sûrement été bien moins forte !

L'utilisation de nanoparticules est en effet relativement ancienne : dès l'Antiquité, l'utilisation de particules d'or, dont on sait désormais qu'elles ont une taille de quelques dizaines de nanomètres (grâce aux analyses menées sur les découvertes archéologiques), était courante pour teinter le verre en rouge lors de la fabrication d'objets décoratifs. Cette technique s'est également étendue par la suite avec la possibilité d'obtenir d'autres teintes, soit par la diversification des matériaux utilisés (argent, cuivre, zinc, …), par exemple dans la réalisation des vitraux des églises médiévales, soit par variation de la taille des nanograins (avec l'apparition vers le milieu du XVIIe siècle des procédés de synthèse) comme dans les solutions d'or colloïdales employées dans la décoration des objets de porcelaine. Mais, les propriétés optiques, permettant de créer les couleurs, peuvent s'expliquer en considérant ces nanoparticules simplement comme de « petits morceaux de solide » : pour un grain, dont la taille excède la dizaine de nanomètre, le spectre d'absorption peut être reproduit avec une bonne approximation grâce à la fonction diélectrique du matériau massif correspondant, et l'évolution de la teinte en fonction de la taille du grain fut parfaitement expliquée par Mie dès 1908, par une théorie classique de la diffusion qui porte désormais son nom[1].

C'est pour cela qu'il faut inclure, dans une conception moderne d'un nano-objet, la notion de modification de ses propriétés physico-chimiques par rapport à celles intrinsèques du solide massif. Effectivement, lorsque la taille du système devient de l'ordre de quelques nanomètres, c'est-à-dire qu'il est composé de quelques atomes à quelques milliers d'atomes, l'importance de sa surface croît. D'un point de vue électronique, on atteint un régime où la diffusion des électrons de valence en surface est dominante par rapport aux collisions entre électrons : les bandes d'énergie, permettant de représenter l'état électronique dans le solide, laisse place à une description en niveaux discrets dont l'écart est d'autant plus grand que la taille du système diminue. Les propriétés physiques dévient donc de façon significative de celles du solide massif

[1] *G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig)* ***25*** *(1908) 377.*

puisque les effets quantiques peuvent jouer un rôle important voir prédominant. Cette gamme de tailles, entre celles de la physique atomique (ou/et moléculaire) et de la physique du solide, offre évidemment la possibilité de mettre à jour de nouveaux effets physico-chimiques, expliquant ainsi le fort engouement pour le domaine des nano-objets.

Bien entendu, même après ces précisions, la notion de nano-objet reste encore floue et surtout extrêmement vaste ; bien trop vaste en tout cas pour pouvoir être englobée de façon exhaustive dans ce mémoire. C'est pour cette raison que je vais me concentrer ici que sur un seul type de nano-objets : les agrégats atomiques et moléculaires ; et en tout premier lieu, uniquement sur les agrégats métalliques de sodium, pour les deux raisons suivantes :

- Primo, ce fut en effet sur ces derniers que l'on pris conscience pour la première fois de l'évolution des propriétés physiques en fonction du nombre d'atomes, grâce aux expériences[2] du groupe de W.D. Knight, en 1984. Celles-ci montrent des surabondances pour des nombres bien précis d'atomes dans le spectre d'abondances, en forme de dent de scie, d'agrégats de sodium Na_n $(n \leq 100)$. Cette première preuve expérimentale de l'organisation des électrons de valence en couches électroniques, confirmée quasi-simultanément par les calculs théoriques de W. Ekardt dans le cadre du modèle du *jellium*[3], furent à l'origine de l'essor, dans les années 90, des études sur les agrégats « libres » (afin de s'affranchir des perturbations que pourraient engendrer la présence d'un substrat).
- Secundo, ce choix est également guidé par une raison bien plus terre à terre, puisque les agrégats de sodium sont ceux choisis, par l'équipe de Bernd Huber, pour étudier les instabilités coulombiennes de systèmes finis de taille nanométrique et les phénomènes de fragmentation qui leurs sont associés.

1.2 Instabilités coulombiennes

Les instabilités de charges dans les systèmes finis résultent d'une compétition entre forces de surface (cohésives) et forces coulombiennes (répulsives). Ainsi pour une taille donnée, il existe toujours une charge (limite) au-dessus de laquelle le système devient instable vis-à-vis de la charge.

a - Modèle de Rayleigh

Ce sujet est relativement ancien puisque le premier à s'intéresser à ce problème fut Lord Rayleigh[4], en 1882. Via une argumentation basée sur l'influence de la charge sur les modes de vibrations capillaires, il conclut qu'une gouttelette chargée de liquide conducteur et incompressible devient instable lorsque :

$$E_{\mathrm{coul}}^{\mathrm{sphère}} \geq 2E_{\mathrm{surf}}^{\mathrm{sphère}},$$

où $E_{\mathrm{coul}}^{\mathrm{sphère}}$ et $E_{\mathrm{surf}}^{\mathrm{sphère}}$ représentent respectivement l'énergie coulombienne et surfacique de la gouttelette à son état d'équilibre (sphère).

Afin de quantifier la compétition entre forces cohésives et répulsives, on introduit usuellement un paramètre adimensionnel X (nommé *fissilité*) à partir du rapport des énergies mis en jeu, comme suit :

---

[2] *W.D. Knight et al., Phys. Rev. Lett.* ***52*** *(1984) 2141.*

[3] *W. Ekardt, Phys. Rev. Lett* ***52*** *(1984) 2141 ; Phys. Rev. B* ***29*** *(1984) 1558.*

[4] *L. Rayleigh, Phil Mag.* ***14*** *(1882) 185.*

$$X = \frac{E_{\text{coul}}^{\text{sphère}}}{2E_{\text{surf}}^{\text{sphère}}}.$$

Une gouttelette neutre est caractérisée par $X = 0$; alors que le seuil d'instabilité correspond à $X = 1$ (appelé également *limite de Rayleigh*). De plus, pour $X > 1$, Rayleigh avait prédit que le système évacue la partie excédentaire de sa charge sous forme de fins jets de liquide chargé, avec une faible perte de masse.

Expérimentalement, la vérification de ces prédictions a donné lieu à de nombreuses études depuis la fin du XIXe siècle, soit directement sur des gouttelettes de tailles microscopiques, soit sur des interfaces liquides chargées[5]. Toutefois, ce ne fut que très récemment que le critère de stabilité fut validé[6] et les jets observés lors de l'explosion coulombienne[7], sur des microgouttelettes de glycol d'un diamètre d'une cinquantaine de micromètres (voir la section 1.5a - ci-dessous).

Parallèlement, la découverte de la fission nucléaire, dont l'explication peut être faite dans le cadre du modèle de la *goutte liquide*, a permis d'étendre le champ d'applications du modèle de Rayleigh vers des systèmes ayant une autre échelle de grandeur (sub-atomique). En effet, même si les gouttelettes sont chargées en surface dans le modèle de Rayleigh, une balance énergétique identique peut être appliquée aux noyaux atomiques, où la charge est distribuée en volume. Dans ce cas, moyennant une quantification de la charge et de la masse, le modèle reste valable dans ses grandes lignes[8]. Avec le perfectionnement des techniques de jets moléculaires au début des années 80, les études se sont alors étendues aux agrégats et notamment à ceux métalliques. Ces derniers, plus proches des systèmes étudiés par Rayleigh, présentent une plus grande flexibilité par rapport aux noyaux atomiques au niveau des tailles et des charges accessibles, afin de tester la validité du critère de Rayleigh pour des systèmes de taille nanométrique. Si on prend, par exemple, un agrégat libre de sodium, on peut alors appliquer le modèle de Rayleigh, comme suit[9]. Considérons que cet agrégat, supposé sphérique, est constitué de *n* atomes et que sa charge totale soit $Q = q \times e$ (*e* étant la charge élémentaire). Son énergie coulombienne est alors donnée par :

$$E_{\text{coul}}^{\text{sphere}} = \frac{Q^2}{2C},$$

où *C* représente la capacité de l'agrégat isolé dans le vide. Et en introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_{ws} (3,96 u.m.a. pour le sodium), on arrive à :

$$E_{\text{coul}}^{\text{sphere}} = \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0 \mathrm{R}} = \frac{q^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{ws} n^{1/3}}.$$

L'énergie de surface de l'agrégat vaut quant à elle :

$$E_{\text{surf}}^{\text{sphere}} = 4\pi \mathrm{R}^2 \sigma = 4\pi\varepsilon_0 r_{ws}^2 \sigma n^{2/3},$$

[5] *G.I. Taylor, Proc. R. Soc. London A* ***280*** *(1964) 383 ; A. Gomez and K. Tang, Phys. Fluids* ***6*** *(1994) 404.*

[6] *D. Duft et al., Phys. Rev. Lett.* ***89*** *(2002) 084503.*

[7] *D. Duft et al., Nature* ***143*** *(2003) 239.*

[8] *N. Bohr and J.A. Wheeler, Phys. Rev.* ***56*** *(1939) 426.*

[9] *Pour un calcul détaillé, voir U. Näher et al., Phys. Rep.* ***285*** *(1997) 245.*

avec σ ($\approx 0,18$ - $0,20$ $\mathrm{J/m^2}$ pour le sodium) la tension de surface.

La fissilité de l'agrégat peut alors s'écrire :

$$X = \frac{q^2 e^2}{64\pi^2 \varepsilon_0 r_{ws}{}^3 \sigma n} \approx 2,5 \frac{q^2}{n}.$$

On peut également introduire la notion de taille critique (selon le critère de Rayleigh) :

$$n_c(q) \approx 2,5 q^2 .$$

Pour une charge q donnée, les agrégats de taille $n \leq n_c(q)$ – c'est-à-dire $X \geq 1$ – sont donc instables vis-à-vis de la charge, quelque soit leur température. Alors que les agrégats de taille $n > n_c(q)$ sont en revanche métastables ; il existe par conséquent une barrière de fission $B_f(n,q)$, qui doit être « franchie », par activation thermique, pour évacuer la charge excédentaire, comme le montre la Figure 1.

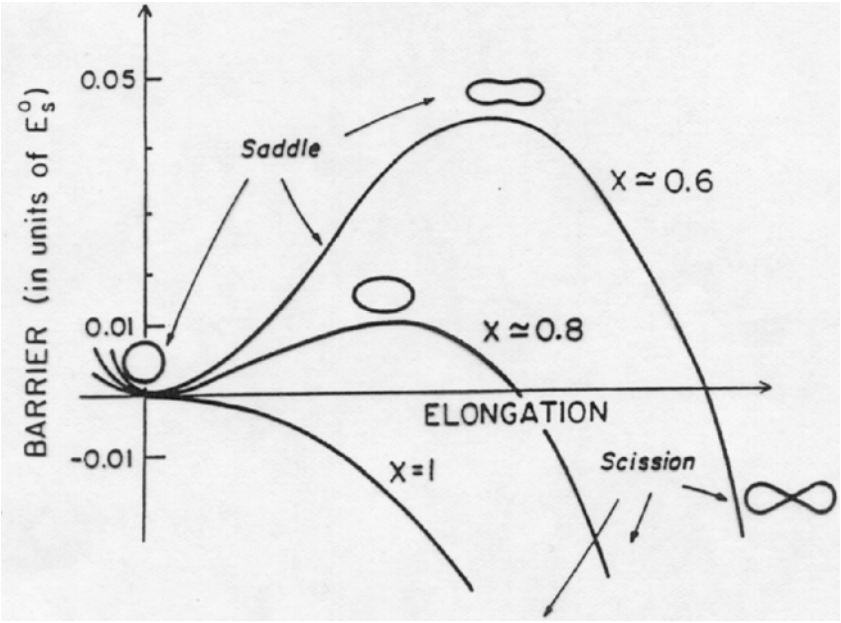

Figure 1 : Barrière de fission pour une gouttelette métallique chargée. La barrière sépare l'état d'équilibre (sphère) d'un état énergétique plus stable (plus bas) où l'agrégat a évacué son excédant de charges. La hauteur de la barrière est liée à la fissilité. Elle s'annule à la limite de Rayleigh (X=1) et le maximum de barrière est nommé « point selle » (saddle) – cf. la référence de la note 9, page - 9 -.

Il est toutefois nécessaire de noter que l'approche de Rayleigh, évoquée ici, est purement classique et ne prend donc pas en compte la structure en couches électroniques des agrégats de sodium, dont nous avons parlé précédemment. Or, ces dernières n'ont une influence visible (sur les hauteurs des barrières de fission et donc sur l'importance des différents canaux de dissociation) que pour les agrégats de petites tailles ($n < 20$), puisque leur origine est quantique[10]. Par la suite, puisque nous ne nous intéressons qu'aux agrégats de grande taille ($n > 50$), je n'introduirai pas les calculs liés à ces effets fins. Je vais maintenant continuer en précisant

[10] *C. Yannouleas et U. Landmann, J. Phys. Chem.* ***99*** *(1995) 14577.*

quelques termes associés aux modes de fragmentation de l'agrégat ; ces rappels sont utiles à la compréhension de la suite de ce mémoire.

Pour $X < 1$, on utilise le terme de *fission* pour désigner l'émission d'un (ou plusieurs) fragment(s) chargé(s) avec existence d'une barrière de fission $B_f(n,q)$ non nulle (cf. Figure 1). Alors que l'émission d'une (ou plusieurs) particule(s) neutre(s) est qualifiée d'*évaporation*, qui est liée à un seuil : *énergie d'activation*. Pour les agrégats de sodium multiplement chargés, la *fission binaire* est dominante ; ce processus correspond à la réaction suivante :

$$\mathrm{Na}_n^{q+} \rightarrow \mathrm{Na}_{(n-p)}^{(q-r)+} + \mathrm{Na}_p^{r+} ,$$

où Na_n^{q+} est l'agrégat parent et Na_n^{q+} l'agrégat fragment[11] (on le nomme parfois agrégat résiduel ou simplement résidu). La fission est dite asymétrique ou quasi-symétrique selon les taille/charge des fragments par rapport à celles du parent. S'il on détecte plusieurs fragments dans ces conditions de fissilité, cela implique donc un processus séquentiel dans la fission de l'agrégat. L'échelle de la fission, qui est tributaire de la hauteur de la barrière de fission $B_f(n,q)$ et de la température (énergie interne) de l'agrégat parent, est généralement dans le cas de la fission binaire plusieurs ordres de grandeur supérieurs au temps caractéristique du mouvement ionique dans l'agrégat (qui est de l'ordre de la ps).

Lorsque l'on est au-dessus de la limite de Rayleigh ($X > 1$), on parle alors *d'explosion coulombienne* ou de *multi-fragmentation*. Dans ce cas, la réaction devient :

$$\mathrm{Na}_n^{q+} \rightarrow \mathrm{Na}_{\left(n-\sum_i p_i - \sum_j p_j\right)}^{\left(q-\sum_i r_i\right)+} + \sum_i \mathrm{Na}_{p_i}^{r_i+} + \sum_j \mathrm{Na}_{p_j} .$$

Contrairement au processus de fission, l'émission des différents fragments est quasi-simultanée et extrêmement rapide, pouvant atteindre des temps inférieurs à la ps.

D'autre part, à l'instar des processus observés en physique nucléaire pour la fission des noyaux atomiques[12], un agrégat hautement chargé (excité) peut subir une succession de fragmentations différentes (explosion coulombienne, fission, évaporation) avant d'atteindre un état (méta)stable (sur un échelle de temps accessible à son observation expérimentale).

En toute rigueur, il est également nécessaire de préciser que l'étude fine de la dynamique de la fission ou de l'explosion coulombienne impose une connaissance des surfaces de potentiel, de la hauteur de la barrière de fission et de son évolution en fonction de la masse et de la charge (c'est-à-dire en fonction de la fissilité), ainsi que de la dépendance des taux de fission avec $B_f(n,q)$. Si des études théoriques de ce type ont pu être menées sur des petits agrégats (autour de la dizaine d'atomes) incluant les effets de couches électroniques[13], aucune étude systématique sur des grandes gammes de tailles et de charges n'existe. On peut juste signaler que l'utilisation d'un modèle classique permet d'obtenir de bons résultats sur la fission binaire[14].

Celui-ci consiste, par un raisonnement inverse, à calculer le potentiel d'interaction de deux agrégats, modélisés par des sphères métalliques, depuis l'infini jusqu'au point de contact avec une prise en compte des effets de charge image ; l'énergie de cohésion des agrégats étant estimée dans

---

[11] *F. Chandezon et al., Phys. Rev. A* ***63*** *(2001) 051201.*

[12] *J.R. Huizenga and R. Vandenbosch, « Nuclear fission in nuclear reactions », North-Holland, Amsterdam, 1962.*

[13] *A. Vieira and C. Fiolhais, Phys. Rev. B* ***57*** *(1998) 7352 ; P. Blaise et al., Phys. Rev. Lett.* ***87*** *(2001) 063401.*

[14] *cf. note 9, page - 9 -.*

le cadre du modèle de la goutte liquide. Bien entendu, ce modèle sous-entend l'existence d'un point selle, où les deux fragments sont formés ; c'est-à-dire qu'il ne fonctionne que pour les faibles fissilités ($X \leq 0,5$). Dans ce cas, la barrière de fission s'exprime généralement comme une fonction quadratique de la fissilité. Il est alors intéressant de noter que les constantes de cette fonction sont calculées afin que son extrapolation à $X = 1$ l'annule, comme attendu. Toutefois, près de la limite de Rayleigh, une autre approximation de $B_f(n,q)$ est donnée par la formule de Bohr et Wheeler[15] :

$$B_f(n,q) = B_f(n,X) \propto n^{2/3}\left(1-X\right)^3,$$

établie pour des sphères chargées en volume (noyaux atomique) mais qui reste valable dans le cas d'un chargement surfacique (agrégats métalliques).

Enfin, puisque l'importance relative des différents canaux de fission peut être quantifiée par la détermination la comparaison des taux de fission $k_f(n,q)$ (comme nous le verrons plus loin dans ce mémoire), il est utile de rappeler que ceux-ci s'écrivent en première approximation par une loi de type Arrhenius faisant intervenir la barrière de fission :

$$k_f(n,q) = \xi(n,q,T)\exp\left(-\frac{B_f(n,q)}{k_B T(n,q)}\right),$$

où le préfacteur $\xi(n,q,T)$ dépend de manière générale du canal de fission et de la température (énergie interne) du système de taille finie.

b - Etat des lieux sur les études expérimentales de la fission des agrégats métalliques

Plusieurs groupes ont expérimentalement étudié la fission des agrégats métalliques dans le but pour la plupart d'entre eux de comprendre, via l'étude de leurs voies de fragmentations (évaporation, fission symétrique ou asymétrique, multi-fragmentation), les similitudes et les différences avec les noyaux atomiques, mais aussi d'obtenir des informations sur les différentes propriétés (énergiques, structurelles, électroniques, …) de ces nano-objets. Je me limite ici à quelques résultats de certains de ces groupes, choisis uniquement parce qu'ils permettent d'étayer les résultats que je présente dans la suite de mon propos (cf. section 1.4b - ci-dessous).

Le groupe de C. Bréchignac s'est, depuis le milieu des années 80, intéressé aux propriétés électroniques (mobilité des porteurs, influence des effets quantiques, …) et à la stabilité d'agrégats d'alcalins doublement chargés obtenus par ionisation laser et sélectionnés en masse. Cette technique ne permet cependant d'obtenir que des espèces thermiquement excitées avec des fissilités inférieures à 0,4. Dans ce cas, les expériences montrent qu'il existe une taille au-dessus de laquelle l'évaporation domine alors qu'en dessous, la fission binaire devient le canal de désexcitation prépondérant avec une préférence pour l'émission du trimère *magique* A_3^+, qui possède 2 électrons de valence[16]. Par ailleurs, ce groupe a également étudié l'évolution des canaux de fission avec la taille et la température pour des fissilités comprises entre 0,2 et 0,4. Lorsque la température diminue, l'émission de petits fragments monochargés devient compétitive avec celle du trimère monochargé. Ce résultat peut s'interpréter par l'évolution de l'entropie électronique,

---

[15] *cf. note 8, page - 9 -.*

[16] *C. Bréchignac et al., Phys. Rev. Lett.* ***64*** *(1990) 2893 ; C. Bréchigniac et al., Phys. Rev. Lett.* ***72*** *(1994) 1637.*

qui tend à « gommer » les effets de couches aux températures élevées, favorisant ainsi l'émission de trimères monochargés au détriment des fragments plus lourds[17]. De plus, il démontre que une simple discussion en terme énergétique (barrière de fission) ne permet pas toujours une description correcte de la fission, qui nécessite parfois d'inclure les effets entropiques, c'est-à-dire la dépendance en température du préfacteur $\xi(n,q,T)$.

D'autre part, le groupe de T.P. Martin a réalisé des spectres d'abondance d'agrégats d'alcalin fortement chargés ($q \leq 7$) pour des tailles très élevées ($n \sim 4500$)[18], grâce à l'utilisation d'un laser impulsionnel de type excimère ($h\nu = 7,9\,\text{eV}$). En effet, le potentiel d'ionisation[19] d'un agrégat, bien qu'augmentant quadratiquement avec la charge, diminue avec la taille en $1/n^{1/3}$. Dans ces expériences, les agrégats sont multi-ionisés séquentiellement jusqu'à une charge limite pour laquelle le potentiel d'ionisation devient supérieur à l'énergie du photon. Leur fissilité est par conséquent faible ne permettant pas d'activer la fission, puisque la barrière de fission $B_f(n,q)$ est dans ce cas bien supérieure à l'énergie d'activation du processus d'évaporation $D(n)$. Néanmoins, les agrégats continuent à absorber des photons ce qui se traduit par l'existence d'un fort processus évaporatif, permettant d'évacuer l'excédant d'énergie interne engendré. La taille de l'agrégat se réduisant par ce biais, il se rapproche de la zone où la fission entre en compétition avec l'évaporation. Expérimentalement, on observe alors la disparition des agrégats de charge q en dessous d'une taille limite $n_{\text{app}}(q)$, appelée *taille d'apparition*. Pour tous les systèmes étudiés ici, ce seuil se situe bien en dessous de la limite de Rayleigh, à une fissilité d'environ 0,3 quelque soit la charge. Ceci s'explique en comparant la hauteur de la barrière de fission, estimée grâce au modèle classique utilisant une modélisation en sphères métalliques (comme nous l'avons décrit au paragraphe précédant) et l'énergie d'activation, calculée dans le cadre du modèle de la goutte liquide. On trouve ainsi que les tailles d'apparition mesurées sont proches de la taille pour laquelle $B_f(n,q)$ devient inférieure à $D(n)$, rendant donc la fission énergétiquement favorable.

En résumé, d'après ces résultats expérimentaux et selon les prédictions du modèle de Rayleigh, on peut définir *trois zones de stabilité* pour les agrégats métalliques de sodium Na_n^{q+}, en fonction de leur taille pour une charge q donnée :

- $n \geq 8q^2\,(X \leq 0,3)$: l'agrégat est stable vis-à-vis de la charge et évacue un excédant d'énergie interne par évaporation,
- $2,5q^2 < n < 8q^2\,(1 > X > 0,3)$: l'agrégat est métastable vis-à-vis de la charge et évacue un excédant d'énergie interne par fission binaire,
- $n \leq 2,5q^2\,(X > 1)$: l'agrégat est instable vis-à-vis de la charge et multi-fragmente instantanément, quelque soit sa température.

Toutefois, toutes ces expériences reposent sur des ionisations séquentielles, impliquant un fort « *chauffage* » des agrégats, qui limite la fissilité à des valeurs faibles. Il en résulte que seuls les phénomènes, liés à l'émission de fragments neutres ou simplement chargés (fission asymétrique), sont expérimentalement accessibles ; rendant impossible la vérification du critère de Rayleigh et l'étude du comportement des agrégats pour X proche de 1.

C'est pour cette raison que, dès le début des années 90, le groupe de Claude Guet et Bernd Huber a mis au point un dispositif expérimental original, à Grenoble (CEA-DRFMC), permettant l'étude de la stabilité et des processus de fragmentation, grâce à une spectroscopie de

---

[17] *C. Bréchignac et al., Phys. Rev. Lett.* ***77*** *(1996) 251 ; C. Yannouleas et al., Phys. Rev. Lett.* ***89*** *(2002) 173403.*

[18] *T.P. Martin et al., Chem. Phys. Lett.* ***196*** *(1992) 113 ; U. Näher et al., Z. Phys. D* ***31*** *(1994) 191.*

[19] *J. Daligault et al., Phys. Rev. A* ***66*** *(2002) 033205.*

masse par temps de vol, d'agrégats de sodium multi-ionisés par collisions avec des ions multichargés de basse énergie. Effectivement, lors de la collision d'un ion multichargé de charge z et de basse énergie ($z \times 3$ keV $\leq E_c \leq z \times 20$ keV ; ce qui correspond à des vitesses inférieures à l'unité atomique, soit $c/137$), le temps d'interaction de l'ion avec l'agrégat est seulement de quelques fs. A cette échelle de temps, la perturbation induite par le passage de l'ion induit donc une réponse purement électronique ; le réseau ionique est considéré comme « gelé ».

Selon le paramètre d'impact b de la collision, deux régimes vont alors se distinguer : si b est plus petit ou de l'ordre de R (le rayon de l'agrégat), l'ion interagit directement avec les électrons de valence en traversant l'agrégat, le laissant fortement (vibrationnellement) excité, tout comme dans une ionisation via un pulse laser (on parle de *collisions centrales*), sinon l'ion « arrache » des électrons à l'agrégat par attraction coulombienne lors de son passage (on parle de *collisions périphériques*) dans un régime de capture, aux vues des énergies considérées. Dans ce dernier cas, des agrégats multiplement chargés ($q \leq 10$), de faible énergie interne et avec des fissilités proches de l'unité, peuvent être obtenus, puisque on est dans un processus à très faible transfert d'énergie ; surtout si la charge du projectile est très élevée ($z \geq 20$), permettant ainsi des captures à très grands paramètres d'impact. L'énergie interne de l'agrégat ionisé est alors principalement (impossible d'obtenir des collisions avec un transfert d'excitation nul) limitée par la température initiale de l'agrégat neutre avant collision.

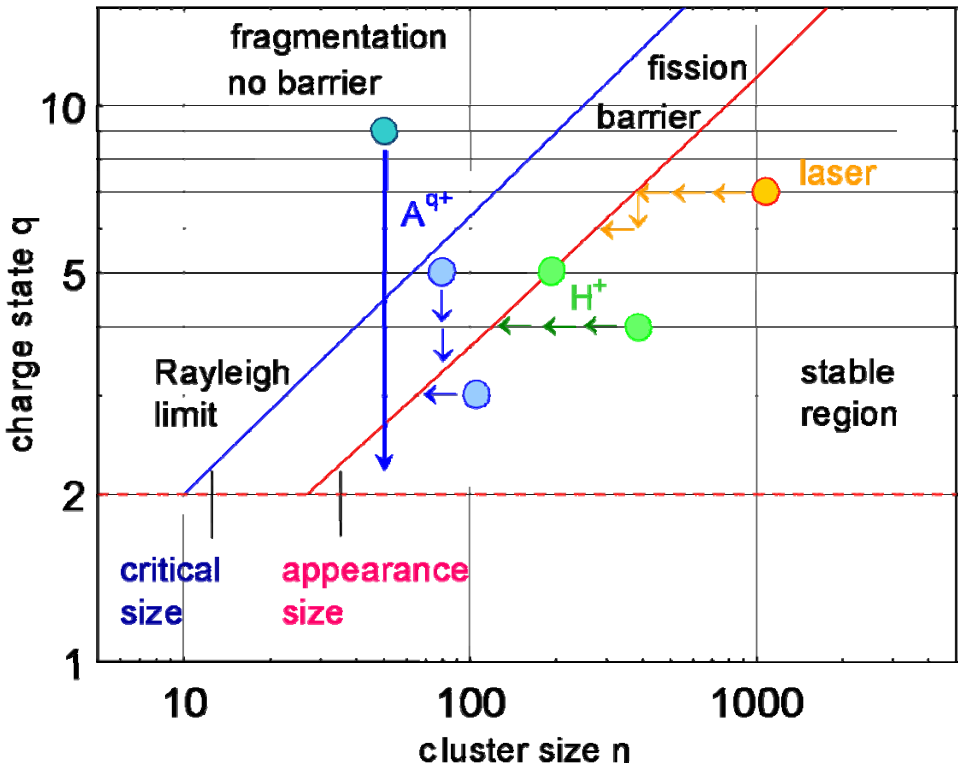

Figure 2 : Diagramme de stabilité des agrégats de sodium. Les différentes zones de stabilité sont présentées : la zone stable, où l'évaporation domine (au-dessus de la taille d'apparition), la zone de métastabilité, où la fission binaire devient compétitive (entre la taille critique et la taille d'apparition) et la zone d'instabilité où l'agrégat multi-fragmente instantanément (en dessous de la taille critique). Les possibilités d'ionisation de ces agrégats sont également schématisées : soit par pulses laser ou par collisions avec des ions monochargés ne permettant d'explorer que la zone stable, où on obtient un fort taux d'évaporation jusqu'à la taille d'apparition (l'agrégat perd alors ses charges séquentiellement par fission asymétrique), soit par collisions avec des ions multichargés A^{q+}, où selon le type de collisions (centrales ou périphériques) l'ensemble du diagramme sera accessible, ainsi que l'ensemble des processus de fragmentation (évaporation, fission, multi-fragmentation).

L'étude de la limite de stabilité d'espèces possédant un fort excédant de charges en fonction de leur température initiale devient ainsi envisageable ; tout comme la possibilité d'observer des processus de multi-fragmentation ou d'émission de fragments multiplement chargés. L'ensemble du diagramme de stabilité peut alors être exploré, comme le schématise la Figure 2.

1.3 Description du dispositif expérimental

D'un point de vue pratique, les expériences font interagir un jet d'agrégats neutres issus d'une source d'agrégation gazeuse avec des faisceaux d'ions de basse énergie, produit par une source d'ions de type ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) ; l'analyse des produits de la réaction étant faite par une spectrométrie de masse par temps de vol de haute résolution.

Dans cette section, je m'attache à décrire le dispositif expérimental[20] (dont le schéma général est fourni sur la Figure 3) dans l'état dans lequel il se trouvait lors de son fonctionnement à l'AIM au CEA-Grenoble, où les expériences sur les agrégats de sodium ont été réalisées. Les modifications, que je lui ai fait subir à la suite de son remontage à Caen, réalisé fin 2001 au début de mon stage post-doctoral dans l'équipe de Bernd Huber, sont décrites dans la suite de ce manuscrit, lorsque leur description est la plus pertinente (cf. les sections 3.1a - et 3.2a -).

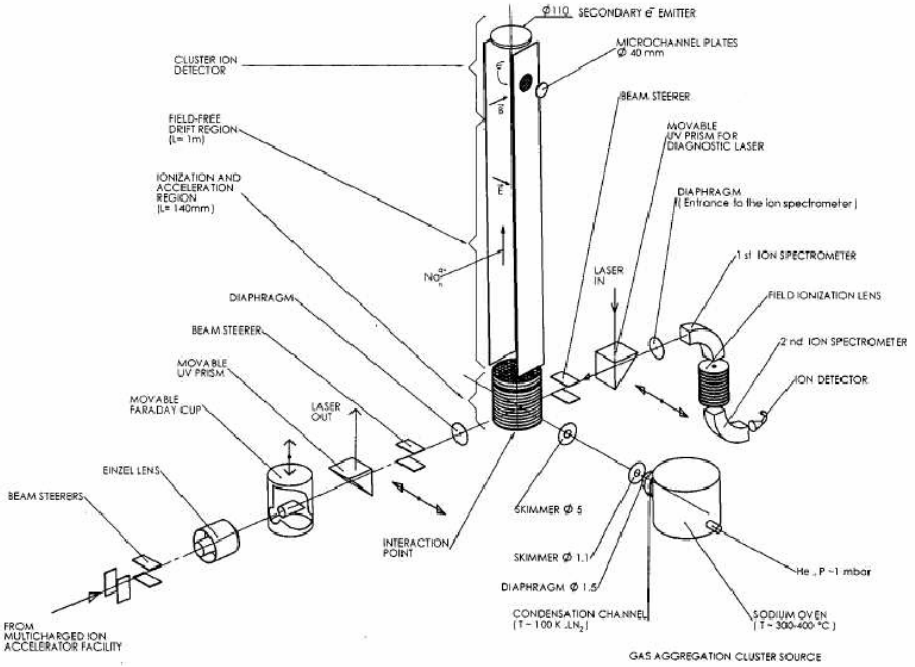

Figure 3 : Schéma d'ensemble du dispositif expérimental permettant d'étudier la stabilité des agrégats de sodium chargés

[20] *T. Bergen et al., Rev. Sci. Instrum.* ***70*** *(1999) 3244.*

a - Source d'agrégation gazeuse

Il existe deux méthodes « classiques » pour former des agrégats. En partant d'un solide ou d'un liquide, on peut « arracher » des fragments de taille nanométrique. L'autre solution consiste à stopper la nucléation d'une vapeur en sursaturation après un temps contrôlé. Sur ces deux principes de base se déclinent de nombreux types de sources, selon le type de matériaux, ainsi que la gamme de taille et/ou l'énergie interne (température) souhaitées. La description exhaustive de ces techniques[21] n'apportant pour la compréhension de ce manuscrit que peu de choses, je me contente seulement de décrire ici la source, que nous utilisons.

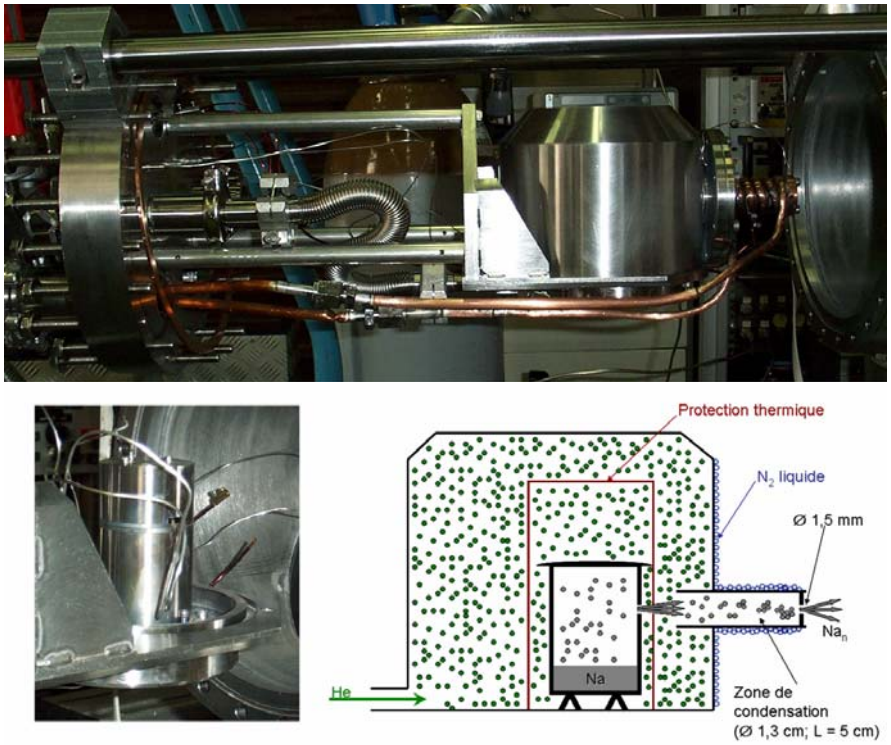

Figure 4 : En haut, une vue globale de la source d'agrégation est présentée. En bas : à gauche, une vue du four, qui est scindé en deux parties, afin d'appliquer une différence de température (environ une trentaine de degrés), par un chauffage plus important du couvercle, dans le but d'accroître la pression de vapeur saturante de sodium ; à droite, un schéma de fonctionnement de la source, lorsque l'on n'utilise pas de bain thermique (voir texte).

Le sodium étant un métal, dont le point de vaporisation est relativement bas ($T_{vap} = 883$ °C), on forme généralement les agrégats de sodium à partir d'une vapeur, grâce à l'utilisation d'un four. Plus précisément, nous utilisons une source d'agrégation[22], dite à *thermalisation gazeuse* : une vapeur de sodium (environ 0,1 mbar soit une température du four comprise entre environ 330 et 400 °C) entre dans un canal de condensation de 5 cm de long et de 2 cm de diamètre (voir la Figure 4), où elle est thermalisée dans une atmosphère de quelques mbars d'un gaz inerte (He, Ar, …) refroidi à la température de l'azote liquide. La sursaturation entraîne alors la formation et la croissance des germes. Cette dernière s'arrête lorsque le mélange gaz/agrégats sort de la zone de condensation vers le vide (de l'ordre de 10^{-3} mbar), permettant

[21] *Pour plus de détails, une description de la plus part de ces sources peut être trouvée dans, par exemple, « Cluster of Atoms and Molecules » (vol. I and II), H. Haberland (éd.), vol. 56, Springer-Verlag, Berlin, 1994.*

[22] *Basée sur un modèle développé par le groupe de C. Bréghignac : C. Bréchignac et al, J. Chem. Phys.* ***90*** *(1989) 1492.*

ainsi de produire une large distribution en masse d'agrégats, qui varient de la dizaine à quelques centaines d'atomes de sodium.

L'avantage de cette technique est de produire des agrégats « froids » (avec un température de l'ordre de 77 K), puisque, pour l'étude des instabilités de charge, on souhaite se rapprocher le plus possible du cas idéal ($T = 0$ K) afin de limiter les effets thermiques et d'obtenir une instabilité purement coulombienne. Toutefois, une étude en fonction de la température initiale de l'agrégat reste possible par l'ajout d'un bain thermique[23]. En pratique, on isole (thermiquement grâce à un anneau de téflon) la seconde moitié du canal de condensation, dans le but de le chauffer à une température pouvant excéder environ 250 degrés celle de la zone de condensation (température de l'azote liquide). On peut ainsi varier la température initiale (énergie interne) des agrégats produits entre 77 K et 350 K. En effet, même avec l'ajout du bain thermique, le temps de résidence des agrégats dans les deux zones du canal de sortie reste de l'ordre de plusieurs ms dans chacune d'elles, puisque la vitesse donnée par le flux du gaz porteur est typiquement de l'ordre de 5 m.s^{-1}. Ce temps reste très largement supérieur au temps caractéristique de thermalisation ($t_{\text{therm}} \sim 10^{-7} \times n^{1/3}$ en seconde) pour les tailles d'agrégats formés. L'ensemble de la distribution est donc uniformément thermalisée à une température correspondant à celle du gaz porteur en sortie de la source.

Enfin, les agrégats passent à travers une buse dans le vide (pression résiduelle de l'ordre de 10^{-6} mbar), afin de former un jet moléculaire, qui interagit avec le faisceau d'ions multichargés, après avoir passé au travers d'un étage de pompage différentiel, au centre d'une zone d'extraction qui est le point focal objet d'un spectromètre de masse par temps de vol.

b - Spectromètres de masse par temps de vol

La spectrométrie de masse par temps de vol permet d'analyser quantitativement un ensemble de particules ioniques (atomes, molécules, agrégats, …) en fonction de leur rapport masse sur charge. Dans le domaine des agrégats libres (jet moléculaire sous vide), cette technique s'avère extrêmement standard[24] pour mesurer une multitude de grandeurs (stabilité, rapports de branchement, potentiel d'ionisation, …).

D'un point de vue général, le principe d'un spectromètre de masse repose sur la présence d'une *zone d'extraction*, où se produit aussi généralement le processus d'ionisation, à partir de laquelle un fragment chargé (produit) issu de la réaction d'ionisation est accéléré via un champ électrique $\vec{E}$. Ce fragment, de masse m et de charge q, se voit ainsi conférer une vitesse en fin d'accélération valant :

$$\frac{1}{2}mv^2 = qEL_{\text{ext}} \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2qEL_{\text{ext}}}{m}},$$

où L_{ext} est la longueur sur laquelle s'applique le champ $\vec{E}$. Ensuite, on le laisse dériver librement (sa vitesse v n'est pas modifiée) dans une *zone de temps de vol libre* (de longueur L_{TOF}), afin qu'il atteigne le détecteur en un temps t :

$$t = \frac{L_{\text{TOF}}}{v} = \left(\frac{L_{\text{TOF}}}{\sqrt{2EL_{\text{ext}}}}\right) \times \sqrt{\frac{m}{q}}.$$

[23] *C. Ellert et al., Phys. Rev. Lett.* ***75*** *(1995) 1371.*

[24] *W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys.* ***65*** *(1993) 611.*

Le spectre du nombre de fragments détectés en fonction du temps représente alors une succession de pics correspondant à des fragments de rapports m/q croissants. Ici, nous avons effectué un raisonnement simplifié, sans tenir compte du temps d'accélération des fragments. Mais, il est aisé de montrer[25] que ce dernier est également proportionnel à $\sqrt{m/q}$. Le temps de vol total, entre le début de l'extraction et l'impact sur le détecteur, est donc également proportionnel à la racine de m/q, et la séparation des différents pics ne dépend uniquement que des paramètres d'extraction (tension, longueur) ainsi que de la longueur de temps de vol libre.

Toutefois, la capacité d'un spectromètre à séparer deux pics proches en m/q est limitée. On quantifie cette aptitude via une grandeur, appelée *la résolution*. Elle est définie sur le pic d'un fragment mesuré dans les conditions standard d'utilisation du spectromètre. On parle alors de résolution en temps $t/\delta t$ et en masse $m/\delta m$, les deux étant reliées comme suit :

$$t/\delta t = 2(m/\delta m),$$

où t et m caractérisent la position du pic dans le spectre de temps de vol calibré respectivement en temps et en masse, et δt et δm sa largueur à mi-hauteur en temps et en masse. Les dépendances de la résolution sont en réalité plus complexes et liées à de multiples facteurs[26] : configuration géométrique du spectromètre, extension temporelle et spatiale du paquet d'ions utilisé pour ioniser les agrégats, homogénéité des champs électriques, temps d'établissement des tensions lors de l'utilisation d'extraction pulsée, … Toutefois, le facteur, dégradant le plus la résolution, est l'extension spatiale le long de l'axe d'extraction du paquet de fragments produits. Par ailleurs, la résolution dépend également de m/q, traduisant le fait que la largeur temporelle d'un pic δt varie de façon non linéaire avec $\sqrt{m/q}$, contrairement à t. Par conséquent, la valeur optimale de la résolution est uniquement valable sur une gamme de masses restreinte autour de celle qui a permis son calcul.

Par ailleurs, puisque les exigences en matière de résolution dépendent fortement du type d'expériences, l'utilisation de deux spectromètres de masse différents s'est avérée nécessaire pour les études décrites dans la section 1.4.

Les spectres d'abondance d'agrégats multichargés Na_n^{q+} selon leur charge q montrent en effet des distributions, correspondantes à chaque état de charge, qui se superposent. Entre les pics correspondants aux contributions des agrégats simplement chargés s'intercalent ceux liés aux agrégats multichargés à des intervalles se réduisant d'autant plus que la charge croît ; ce rapprochement est proportionnel à $1/q$. Pour analyser ces spectres, il faut par conséquent une résolution très élevée, puisque la valeur théorique[27] nécessaire pour résoudre ces spectres jusqu'à une charge $q_{\max}$ est donnée par la formule suivante :

$$\frac{m}{\delta m} = \left(\frac{n}{q}\right)\left[q_{\max}(q_{\max}-1)\right].$$

[25] *F. Chandezon et al., Rev. Sci. Instrum.* ***65*** *(1995) 3344.*

[26] *W.C. Wiley et I.H. McLaren, Rev. Sci. Instrum.* ***41*** *(1970) 741.*

[27] *F. Chandezon, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (Grenoble, 1994).*

On voit alors immédiatement que pour étudier la stabilité des agrégats jusqu'à une charge 10 dans une gamme de taille de l'ordre $n/q \approx 50$ (si on calibre les spectres de masse en nombre d'atomes de sodium), il faut une résolution en masse de l'ordre de 4500. Pour atteindre un tel pouvoir résolvant, il est indispensable d'utiliser un spectromètre à 2 étages de type « reflectron »[28]. Optiquement, la zone d'extraction donne une première image des fragments dans le plan objet du « reflecteur » (miroir électrostatique) qui en fait à son tour une image sur le détecteur sans affecter la dispersion temporelle δt (focalisation en temps grâce à l'utilisation de deux champs électriques au niveau du « reflecteur »), tout en augmentant significativement le temps de vol total *t*. Il en résulte ainsi un fort accroissement de la résolution.

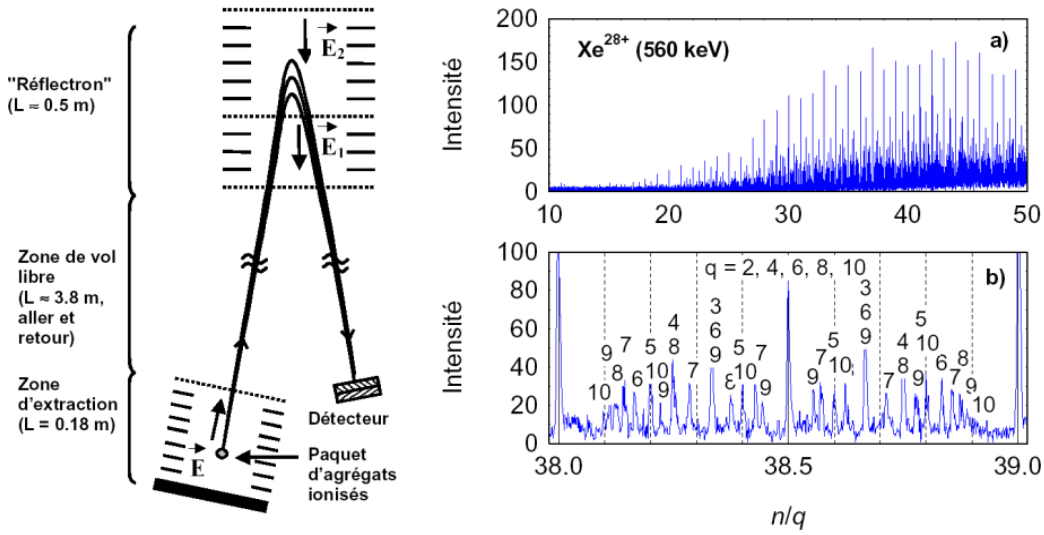

Figure 5 : A gauche : Schéma de principe du spectromètre de masse par temps de vol de type « reflectron ». A droite : a) Exemple d'un spectre de masse[29] obtenu avec ce spectromètre après la collision du jet d'agrégats neutres de sodium avec un faisceau d'ions lents de Xe^{28+} @ 560 keV ; b) détail du spectre a) mettant en évidence le pouvoir résolvant du spectromètre, qui permet d'identifier des agrégats multichargés jusqu'à un état de charge égal à 10.

L'équipe de Bernd Huber a donc développé un spectromètre de ce type possédant une résolution temporelle de l'ordre de 14000 (pour Na^{+}_{100}), ce qui permet de résoudre les distributions d'agrégats de sodium jusqu'à des charges de 10 (voir la Figure 5). En revanche, dû au très grand « bras de levier » de l'appareil (temps de vol libre de 3,8 m), la transmittance de ce spectromètre est relativement faible, le rendant totalement inadapté à la collection de fragments de faible masse (mono ou multichargés) issus des processus de fission ou de multi-fragmentation d'agrégats de sodium hautement chargés (instables). C'est pour cela que l'équipe a également construit un spectromètre de masse linéaire à un seul étage de type Wiley-McLaren, afin de réaliser les études sur les processus de fragmentation des agrégats de sodium multiplement chargés.

Ce spectromètre, à la résolution moindre (valeur optimale de 1000 pour un n/q d'environ 50), offre toutefois l'avantage de pouvoir collecter de façon résolue la quasi-totalité des fragments, dont la vitesse transverse reste inférieure à quelques eV, sur une gamme de masse s'étendant jusqu'à un rapport m/q inférieur à 4600 (soit un agrégat simplement chargé de 200 atomes de sodium). Son principe de fonctionnement est basé sur l'utilisation d'une double zone de champs électriques au niveau de la zone d'extraction (comme dans le second étage du

[28] *B. A Mamyrin et al., Sov. Phys. JETP* ***37*** *(1973) 45.*

[29] *F. Chandezon et al., Phys. Rev. Lett.* ***87*** *(2001) 153402.*

« reflectron ») permettant d'obtenir une image focalisée en temps sur le détecteur du paquet de fragments, si on parle en termes optiques.

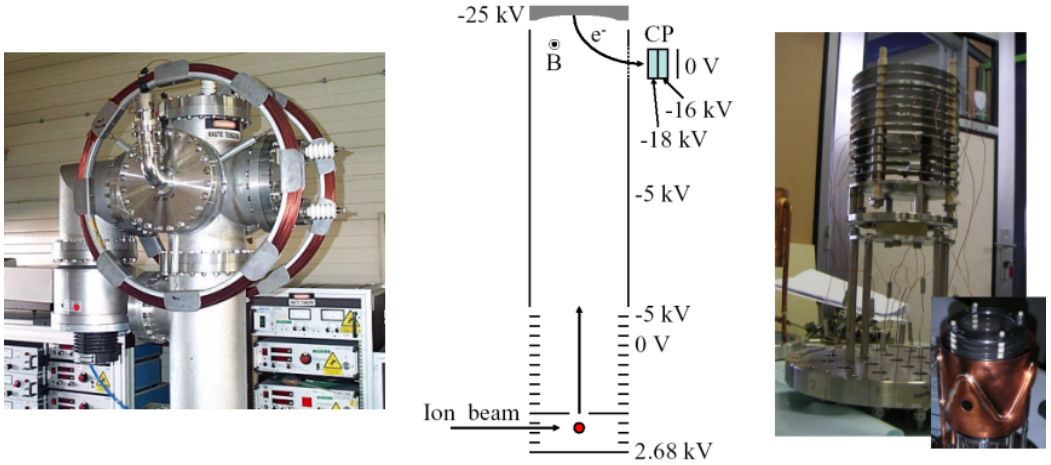

Figure 6 : Au centre : Schéma de principe du spectromètre de masse par temps de vol linéaire de type Wiley-McLaren, avec la zone de post-accélération, où sont créés les électrons secondaires suite aux collisions des fragments sur la plaque de « conversion ». A gauche : photographie des bobines d'Helmholtz permettant de produire le faible champ magnétique, qui courbe la trajectoire des électrons secondaires, émis depuis la plaque de « conversion », vers le détecteur à galettes à microcanaux. A droite : photographie de la zone d'extraction ; en insert, avec le piège à azote liquide, qui entoure l'empilement d'électrodes, permettant de réduire l'importance de l'effet parasitaire du gaz résiduel.

De plus, ce spectromètre a été modifié afin d'obtenir une efficacité de détection quasi-constante sur l'ensemble de la gamme de masses accessibles ; un second avantage faisant toute son originalité !

Effectivement, dans un spectromètre linéaire classique, les fragments chargés extraits entrent directement en collision avec le détecteur de particules ; que ce soit un *channeltron* ou un détecteur à galettes de microcanaux, l'efficacité de détection varie ainsi fortement en fonction de la masse et de la charge de la particule incidente. La détection de particules « lourdes » faiblement chargées peut alors poser problème.

Afin de palier ce défaut, on a ajouté en sortie de la zone de temps de vol libre de ce spectromètre, une zone de post-accélération. Dans celle-ci, le paquet de fragments positivement chargés, extrait de la zone d'extraction et focalisé en temps, est alors accéléré vers une plaque dite de « conversion » portée à un fort potentiel électronégatif ($-20 < U_{\text{post}} < -30$ kV). La collision des fragments, avec la surface de la plaque, produit pour chacun d'eux l'émission d'un ou de plusieurs électrons, puisque la vitesse est suffisante pour qu'indépendamment de leur masse, tous les fragments soient au-dessus du seuil d'émission cinétique[30]. Ces électrons, rétrodiffusés sous l'action de l'électronégativité de la plaque, sont ensuite déviés par un faible champ magnétique vers un détecteur de galettes à microcanaux (voir la Figure 6) portées aussi à des hautes tensions, afin de ralentir électrostatiquement les électrons, pour optimiser au maximum l'efficacité de détection. Les différents paquets d'électrons sont alors détectés à des temps correspondant aux différents rapports masse sur charge des fragments qui les ont générés ; les temps de vol se trouvent donc juste tous allongés d'une durée commune, n'introduisant par le fait aucune distorsion dans le spectre de masse.

[30] *H. Winter, Phys. Rep.* ***367*** *(2002) 387.*

c - Modes de fonctionnement et système d'acquisition

La conception du dispositif expérimental permet de fonctionner soit en *mode pulsé*, soit en *mode continu*[31]. Dans le premier, le faisceau d'ions multichargés et la zone d'extraction sont pulsés avec un taux de répétition de l'ordre du kHz. La synchronisation et le délais entre les deux pulses sont assurés par une électronique basée sur le standard NIM. Ainsi, un paquet d'ions multichargés, dont la durée peut être variée entre quelques centaines de ns et 10 µs, interagit avec le jet d'agrégats au centre de la zone d'interaction à champ d'extraction nul. Puis, l'on applique une tension d'extraction positive, après un retard qui est au minimum égal au temps permettant au paquet d'ion de sortir de la zone d'extraction, et pendant une durée de quelques dizaines de µs. Celle-ci enclenche alors l'analyse, par le spectromètre de masse, des produits de la collision chargés positivement. D'un point de vue électronique, on utilise le signal de début d'extraction comme « start » de notre temps de vol ; les « stops » étant les signaux générés par le détecteur suite aux impacts des électrons secondaires dus aux différents fragments, lors de leur collision avec la plaque de conversion. Un « start » et l'ensemble des « stops » correspondants forment ainsi un *événement* de collision, dont la *multiplicité* est quantifiée par le nombre de « stops ». L'ensemble de ces signaux est ensuite envoyé vers un système d'acquisition, qui peut enregistrer pour chaque « start », l'ensemble des « stops » en mode « événement-par-événement », afin de traiter à posteriori les corrélations entre les différents fragments. Bien évidemment, l'intensité du faisceau d'ion est réglée de telle sorte que l'on soit dans un *régime de simple collision* ; dans le cas contraire, le traitement des corrélations devient impossible puisque l'on ne peut pas définir le système parent de manière univoque.

A contrario, en mode continu, le faisceau d'ion est délivré continûment et on applique la tension d'extraction dans la zone d'ionisation de façon permanente. Dans ce cas, grâce à un analyseur électrostatique en aval de la zone d'extraction sur le parcouru des ions multichargés, on peut sélectionner des projectiles $A^{(z-s)+}$, ayant capturés et stabilisés s électrons suite à leur interaction avec les agrégats. La détection d'un tel ion projectile constitue alors le « start » de l'acquisition « start-multistops » ; les « stops » détectés étant, dans ce cas, à la fois les fragments corrélés au « start », qui généreront des pics dans le spectre de masses, mais aussi ceux non corrélés, qui constitueront le (important) bruit de fond. Même si ce mode de fonctionnement dégrade fortement le rapport signal sur bruit et encore davantage la résolution en masse, il permet une sélection partielle en paramètres d'impact, ce qui s'avère être cruciale pour sélectionner des systèmes avec une grande fissilité, comme nous le verrons dans la section 1.4b - ci-dessous.

On notera, enfin, qu'avec les intensités des faisceaux d'ions multichargés disponibles, l'enregistrement d'un spectre de masse peut prendre plusieurs heures. Sachant que le type d'expériences réalisées nécessite le réglage et le contrôle d'un grand nombre de paramètres (faisceau d'ions, source d'agrégats, synchronisation et définition des pulses, …), une campagne de mesures nécessitent généralement une bonne dizaine de jours (et souvent de nuits aussi !).

1.4 Résultats et discussion

Dans cette partie, je vais d'abord réaliser une synthèse des principaux résultats obtenus, par l'équipe de Bernd Huber à Grenoble, sur les expériences liées à la stabilité des agrégats de sodium multiplement chargés. Même si je n'ai pas pris part à ces études (excepté pour l'analyse des résultats présentés dans le seconde moitié de la section 1.4b -), celle-ci me permettra

[31] *cf. la note 20, page - 15 -.*

d'introduire plus clairement les choix de notre équipe vis-à-vis de la suite à donner à ce type d'études, depuis que je l'ai rejointe fin 2001.

a - Limite de stabilité et tailles d'apparition : rôle de l'énergie interne

Une série d'expériences[32] a été réalisée dans le but de mesurer les tailles d'apparition n_{app} (la plus petit taille d'agrégat stable mesurée dans le spectre de masse pour une charge donnée) d'agrégats de sodium multiplement chargés, formés lors de collisions avec des ions multichargés de basse énergie. L'utilisation du spectromètre de masse par temps de vol de type « reflectron » est nécessaire, puisqu'il faut séparer le plus efficacement possible les pics dus à la contribution de chaque état de charge. Le spectre, présenté sur la Figure 7 (sur la partie de gauche) et obtenu pour des agrégats de sodium multi-ionisés par collision avec des ions Ar^{11+} de 220 keV d'énergie cinétique, montre la partie du spectre de masse proche du seuil d'apparition pour les agrégats de charge 5. Les flèches rouges indiquent les positions des pics correspondants purement à des Na_n^{5+}. En relevant les intensités de ces pics et en estimant la contribution des agrégats de charge 5 dans les pics du spectres de masse où se superposent plusieurs état de charge, par déconvolution, il est alors possible d'obtenir l'évolution de l'intensité des pics liés aux Na_n^{5+} en fonction de la taille n (nombre d'atomes de sodium présents dans l'agrégat), ce qui permet d'obtenir la taille d'apparition de l'état de charge 5 et de l'ensemble des états de charge (par réitérations de la méthode), comme tracé sur la Figure 7 (partie de droite).

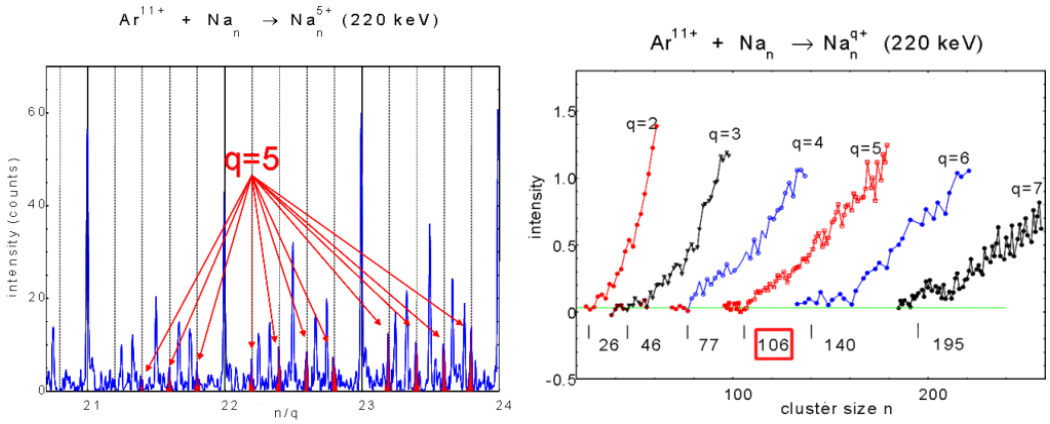

Figure 7 : A gauche, partie du spectre de temps de vol (calibré en unité de masse d'atomes de sodium) d'agrégats de sodium multichargés obtenus dans des collisions avec des ions Ar^{11+}@ 20 kV/q ($v_{\text{ion}} \approx 0,47$ u.a.). Les flèches rouges identifient les positions des pics correspondant uniquement à des agrégats de charge $q = 5$. A droite : Distributions d'intensité, obtenues après intégration des pics du spectre de gauche, pour les agrégats d'états de charge compris entre 2 et 7.

On trouve alors, pour la charge 5, $n_{\text{app}}(q=5) \simeq 106$ soit $X \simeq 0,59$; valeur supérieure à celle mesurée par photo-ionisation[33] (environ 206 pour une fissilité de 0,303). Cette différence s'explique par le fait que le seuil d'appariation, dans ce dernier cas, est limité par la compétition entre voies d'évaporation et de fission, et illustre donc la plus faible énergie interne des agrégats produits par ionisation avec des ions multichargés.

---

[32] *L'ensemble de ces résultats est discuté dans la publication de la note 29, page - 19 -.*

[33] *cf. la note 18, page - 13 -.*

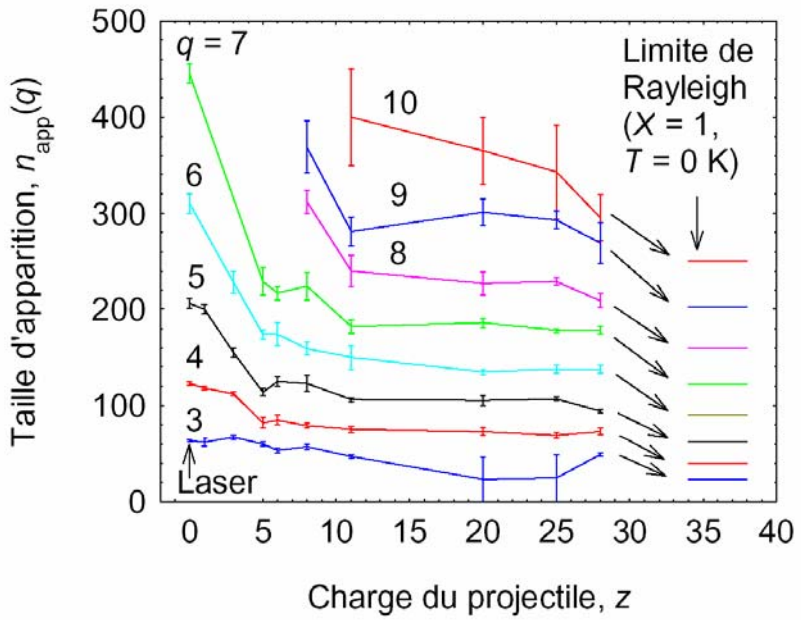

Figure 8 : Tailles d'apparition $n_{app}(q)$ des agrégats Na_n^{q+} en fonction de la charge z de l'ion projectile A^{z+}. Les données indexées « Laser » (z = 0) correspondent aux résultats obtenus par photo-ionisation (référence de la note 18, page - 13 -). Les valeurs limites de Rayleigh sont données par le modèle présenté dans la section 1.2a - (référence de la note 29, page - 19 -).

Des mesures similaires ont été réalisées pour des ions projectiles de charge z variant de 2 à 28, avec une énergie cinétique de $E_c = 20 \times z$ keV. L'ensemble des résultats est rapporté sur la Figure 8. On observe que pour les projectiles de faible état de charge (z= 1 et 2), la taille d'apparition mesurée est sensiblement identique de celle obtenue par photo-ionisation, ce qui indique que les agrégats sont vibrationnellement excités et que l'on est limité par la compétition entre fission et évaporation. Ceci est tout à fait logique puisque les collisions centrales prédominent[34] pour ces états de charge du projectile, laissant les agrégats multiplement chargés extrêmement « chaud ». Pour des projectiles de charge plus élevée ($z \geq 3$), la taille d'apparition diminue fortement puis se stabilise à une valeur située juste au-dessus de la limite de Rayleigh. En effet, dans ce cas, les collisions périphériques deviennent de plus en plus majoritaires, déposant de moins en moins d'énergie d'excitation dans l'agrégats, puisque la capture électronique à lieu pour des paramètres d'impact de plus en plus larges. Au final, pour la charge d'ions projectiles maximale utilisée $z = 28$, les tailles d'apparition sont essentiellement limitées par l'énergie interne initiale de l'agrégat, puisque l'énergie transférée durant la collision est plus petite.

Tableau 1 : Evolution de la taille d'apparition n_{app} d'agrégats Na_n^{4+} obtenus dans des collisions avec des ions O^{5+} @ 100 keV. L'énergie interne initiale des agrégats est variée par l'utilisation d'un bain thermique permettant de modifier la température du jet d'agrégats entre 100 et 400 K La valeur à 0 K est extrapolée et correspond à une fissilité de X = 0,5.

$T_{baintherm}$ (K)	**0**	100	223	272	326	373
n_{app}	**80**	82	99	104	118	117

[34] *cf. la note 11, page - 11 -.*

Pour conforter cette observation, un bain thermique en sortie de la source a été utilisé afin de modifier la température initiale du jet d'agrégats (donc leur énergie interne initiale). Les tailles d'apparition obtenues pour des agrégats 4 fois chargés dans des collisions avec des ions O^{5+}, de 100 keV d'énergie cinétique, et pour des températures du bain thermique $T_{\text{baintherm}}$ variant de 100 à 373 K, sont présentées dans le Tableau 1. La dépendance de la taille d'apparition en fonction de la température initiale est clairement visible puisque n_{app} passe de 117 pour 373 K à 82 pour 100 K.

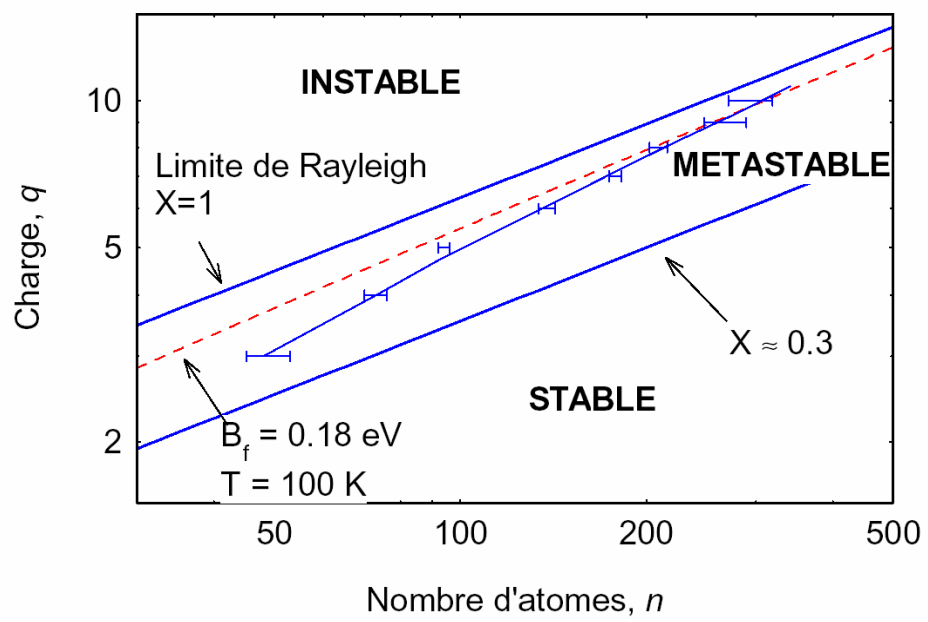

Figure 9 : Diagramme de stabilité (log-log) charge/taille des agrégats de Na_n^{q+} avec les tailles d'apparition $n_{\text{app}}(q)$ mesurées dans des collisions avec des ions Xe^{28+} @ 560 keV. La ligne est un simple guide pour l'œil. Les deux lignes continues épaisses montrent les limites données par le modèle de Rayleigh (X=1) et par les expériences de photo-ionisation (X=0,3). La courbe hachurée donne les tailles d'apparition calculées avec le modèle, présenté dans la section 1.2a - , pour une barrière de fission $B_f \approx 180$ meV (référence de la note 29, page 17).

L'ensemble de ces résultats peut être résumé sur un diagramme de stabilité charge-taille (voir la Figure 9), par analogie à ceux utilisés en physique nucléaire pour la stabilité des noyaux atomiques. Sur ce diagramme sont présentées les tailles d'apparition mesurées dans des collisions avec des ions Xe^{28+}. La taille d'apparition se rapproche de celle prédite par le modèle de Rayleigh lorsque la masse de l'agrégat augmente. Pour la plus grande de ces tailles, qui correspond à la charge maximum observable dans le spectre de temps de vol $q = 10$, la fissilité atteint la valeur de $X = 0{,}85$. Sur la figure, la courbe hachurée correspond aux tailles d'apparition attendues pour des agrégats thermalisés à $T = 100\,\text{K}$ (température de notre canal de condensation) ; elle correspond dans nos conditions expérimentales à une hauteur de barrière de fission de $B_f = 180\,\text{meV}$, dans l'hypothèse de la formule de Bohr et Wheeler (cf. section1.2a -). Les données expérimentales se rapprochent de cette ligne avec l'accroissement de la masse de l'agrégat *m*, avant d'être en accord total avec les valeurs théoriques pour les masses les plus élevées.

Ce résultat indique que l'augmentation de température (énergie transférée) liée à la collision est plus faible pour les hautes masses, donc les plus grands états de charge. Ceci semble assez surprenant aux premiers abords puisque, pour obtenir des agrégats plus chargés, il est

nécessaire d'avoir une capture électronique à plus petit paramètre d'impact, ce qui entraîne un « chauffage » de l'agrégat plus important. Cependant, les agrégats les plus chargés ayant les tailles plus importantes (sinon ils ne seraient pas stables dans le spectre de masse), l'augmentation de l'énergie transférée est alors contrebalancée par l'importance du nombre de degrés de liberté internes disponibles pour stocker un surplus d'énergie. Au final, l'énergie interne des agrégats les plus chargés (mais les plus « gros » aussi) est la plus proche de celle du jet d'agrégats neutre. Cette explication est en parfait accord avec la théorie[35].

En conclusion, l'utilisation d'ions multichargés de basse énergie, pour ioniser des agrégats, permet de former des agrégats fortement chargés, mais faiblement excités vibrationnellement. Toutefois, ces mesures ne permettent pas de vérifier explicitement le critère de Rayleigh, puisque l'influence de l'énergie interne initiale ne peut être négligée dans le cas de ces systèmes de taille finie. Par conséquent, comme une étude sur des agrégats à 0 K s'avère impossible à concevoir, il serait intéressant d'utiliser des systèmes de taille plus importante, dans lesquels les effets thermiques sont décorrélés des phénomènes d'instabilité coulombienne (cf. la section 1.5a - ci-dessous).

b - Fission près et au-delà de la limite de Rayleigh

Les collisions des agrégats avec des ions multichargés génèrent des agrégats multiplement chargés Na_n^{q+} instables vis-à-vis de la charge, qui fissionnent ou multi-fragmentent, selon les cas (en fonction de leur fissilité X). L'étude de ces processus de désexcitation a été réalisée par une spectrométrie de masse utilisant le spectromètre linéaire de temps de vol de type Wiley-McLaren, adapté à la collection des petits fragments énergétiques issus de ces processus. Puisque la charge moyenne q (et X) augmente avec celle du projectile z, les ions de faible charge (H^+, He^{2+}, ...) sont les mieux adaptés si on s'intéresse à la fission binaire ($X<1$). A contrario, les ions multichargés (Xe^{z+} avec z élevé) permettent d'étudier les phénomènes liés à l'explosion coulombienne ($X>1$).

Pour un proton de 20 keV d'énergie cinétique[36], comme projectile, les événements de fragmentation avec une multiplicité $m=2$ prédominent (90 %) sur tous les autres ($m>2$). Ils correspondent à des processus de fission binaire asymétrique, où un petit fragment simplement chargé est émis en corrélation avec un agrégat résiduel multiplement chargé de taille plus importante :

$$\mathrm{Na}_n^{q+} \rightarrow \mathrm{Na}_{n-p}^{(q-1)+} + \mathrm{Na}_p^{+} \text{ avec } p = 1, 2, 3, 4 \text{ ou } 5.$$

En intégrant sur tous les événements correspondant à $m=2$, la distribution de fragments légers montre que le canal de fission avec $p=3$ représente environ 70 % ; le trimère monochargé est extrêmement stable grâce à sa couche électronique fermée. De plus, par déconvolution des spectres de temps de vol des fragments « lourds » $\mathrm{Na}_{n-p}^{(q-1)+}$ mesurés en corrélation avec les différents fragments légers Na_p^{+}, on peut estimer les rapports de branchement (relatifs) entre les canaux de fission. Par exemple, l'évolution en fonction de la taille de l'agrégat parent Na_n^{q+} du rapport de branchement $I^3(n,q)$ entre l'émission d'un trimère et

[35] *J. Daligault et al., Phys. Rev. A* ***66*** *(2002) 033205.*

[36] *cf. la note 11, page - 11 -.*

d'un monomère simplement chargés, pour deux charges q = 3 et 4, est représentée sur la Figure 10. Pour les tailles les plus élevées (les fissilités les plus faibles), $I^3(n,q)$ est en faveur de l'émission du trimère. Au contraire, lorsque n diminue (X augmente), le rapport tend vers 1.

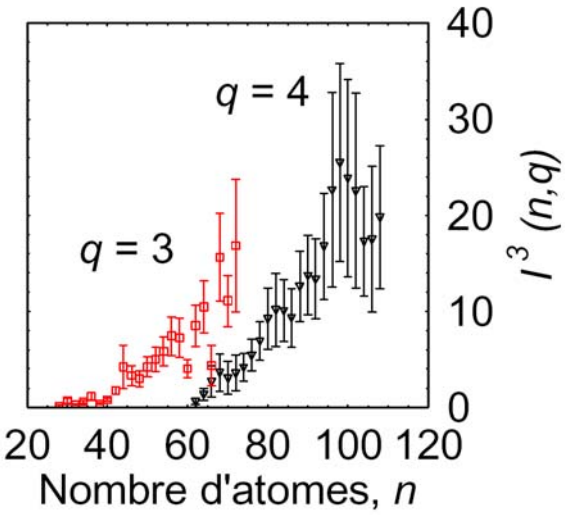

Figure 10 : Evolution en fonction de la taille de l'agrégat parent du rapport de branchement entre l'émission d'un trimère et d'un monomère de sodium simplement chargé. Les tailles correspondent à des fissilités allant de 0,3 à 0,8 (référence de la note 11, page - 11 -).

Si on se réfère aux taux de fission donnés par le modèle décrit à la section 1.2a - , le rapport $I^3(n,q)$ s'écrit :

$$I^3(n,q) = \frac{\xi^3(n,q,T)}{\xi^1(n,q,T)} \exp\left(-\frac{B_f^3(n,q) - B_f^1(n,q)}{k_B T(n,q)}\right),$$

où la température est celle de l'agrégat parent. Or, selon le modèle, la différence de hauteur de barrière est en faveur du canal $p = 3$ et quasi-constante en fonction de n pour une charge q donnée. L'évolution de $I^3(n,q)$ en fonction de n ne peut donc être liée qu'à l'évolution de la température de l'agrégat parent quand n diminue, permettant ainsi d'activer les canaux $p \neq 3$ énergétiquement moins favorables. Cette différence de température ne peut s'expliquer que par la dynamique de l'interaction avec le proton[37]. Celui-ci interagit avec l'agrégat, via une collision centrale, qui excite fortement l'agrégat multichargé créé, dont on peut montrer, en utilisant un modèle de type Vlasov, que sa température diminue (n croît) pour une charge q fixée.

Maintenant, si on augmente la charge z du projectile, on peut obtenir des événements, dont la fissilité dépasse 1 ; domaine de la multifragmentation, qui est un processus de fragmentation sans barrière. On attend donc une modification de la distribution des fragments légers émis. Cette modification est illustrée sur la Figure 11, où la distribution de ces fragments, intégrée sur tous les événements avec $m \geq 2$ pour différents types de projectiles, est représentée[38]. On voit alors, que lorsque z croît, la prédominance du trimère laisse place à celle du

[37] *X. Briquard et al. Rev. Sci. Instrum.* ***71*** *(2000) 2041.*

[38] *C. Guet et al., Z. Phys. D* ***40*** *(1997) 317.*

monomère. De plus, pour Ar^{3+} et O^{5+}, les événements de fragmentation binaire ($m = 2$) restent majoritaires, alors que pour le Xe^{20+}, les multiplicités 3 et 4 sont les plus importantes, traduisant une émission simultanée de plusieurs Na^{+}. Dans ce dernier cas, les événements d'explosion coulombienne ($X > 1$) sont dominants ; les agrégats Na_n^{q+} se débarrassent de leur excédant de charges par émission simultanée de plusieurs monomères simplement chargés, donc avec une perte de masse minimale.

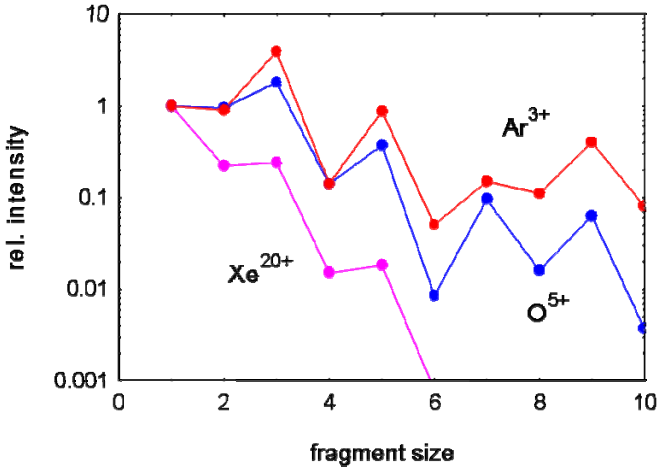

Figure 11 : Distribution des fragments légers intégrée sur tous les événements avec $m \geq 2$ pour différents types de projectiles (référence de la note 37, page - 26 -).

Une observation similaire peut être extraite de la mesure de la distribution des petits fragments en corrélation avec le nombre d'électrons stabilisés sur le projectile après collision. Dans ces expériences, on utilise le spectromètre de type Wiley-McLaren dans un mode de fonctionnement continu, comme décrit dans la section 1.3c - ci-dessus. Les résultats sont présentés sur la Figure 12. Pour $s = 2$, le monomère et le trimère ont des intensités analogues, alors que pour $s = 3$ et 4, où la fissilité moyenne est attendue plus élevée, le monomère simplement chargé devient le fragment dominant.

L'interprétation des résultats pour $X > 1$ ne peut plus être faite par un modèle faisant intervenir des barrières de fission, puisque pour de telles fissilités, elles sont nulles. Toutefois, on peut estimer certaines grandeurs caractéristiques de ces systèmes, par des considérations de balance énergétique, basées sur le modèle de la goutte liquide. En effet, dans le cas d'une réaction de multi-fragmentation :

$$\mathrm{Na}_n^{q+} \rightarrow \mathrm{Na}_{(n-m\times p)}^{(q-m)+} + m \times \mathrm{Na}_p^{+} \text{ avec m>1 et 1<p<5,}$$

on peut définir la différence d'énergie interne par le Q_r de réaction, définit par :

$$Q_r = E\left[(n - m\times p),(q-m)\right] + m \times E(\mathrm{Na}_p^{+}) - E(n,q),$$

où les énergies internes des petits fragments $E(\mathrm{Na}_p^{+})$ sont extraites de la littérature[39] et celles des agrégats parent et résiduel calculées dans le cadre du modèle de Rayleigh. Par suite, on peut

[39] *Voir les détails dans la référence de la note 9 (page - 9 -) ainsi que dans les références liées.*

définir les rapports de branchement comme de simple fonction de la charge, de la taille et de la température de l'ion parent. Ainsi, en fixant une gamme de taille (par exemple, ici, on prend un n moyen de 150), l'étude de deux rapports de branchement permet donc d'estimer la charge et l'énergie interne moyenne. On étudie, dans notre cas, les rapports $I^3(n,q)$ et $I^2(n,q)$ entre les trimères, respectivement les dimères, et les monomères simplement chargés de sodium.

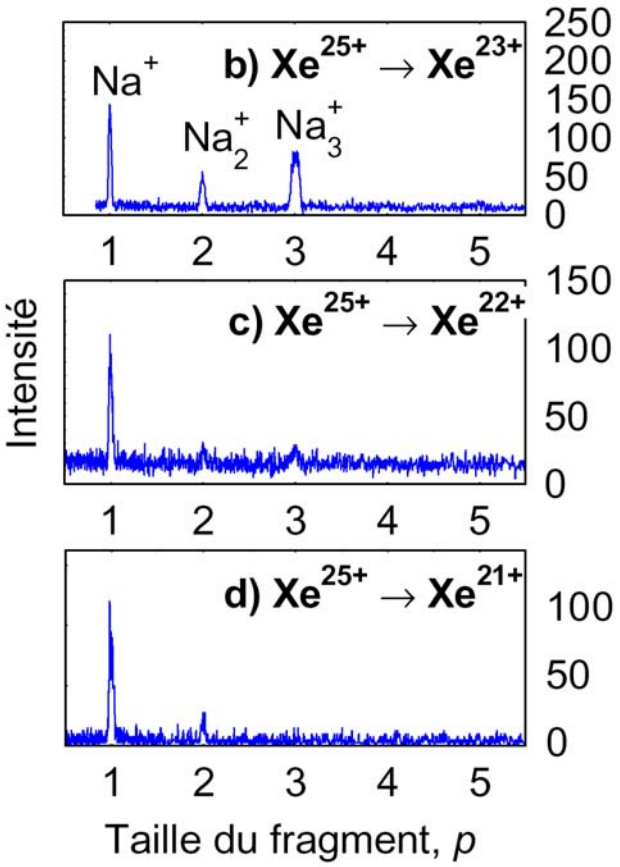

Figure 12 (données non publiées) : Spectres de masse des fragments légers mesurés en coïncidence avec un projectile Xe^{25+} @ 500 keV, ayant stabilisé $s = 2$ (b), 3 (c) ou 4 (d) électrons.

Les résultats de cette estimation sont synthétisés sur la Figure 13. Ils montrent que les agrégats peuvent être très fortement chargés jusqu'à $q \approx 45$ pour des agrégats d'une taille d'environ 150 atomes multi-ionisés par des ions Xe^{25+}, dans des collisions ayant permises de stabiliser 4 électrons sur le projectile. Ils confirment également que la charge croît fortement en fonction du nombre d'électrons stabilisés, avec des taux de stabilisation q/s variant de 5 à 10, puisque le nombre q d'électrons arrachés à l'agrégat est bien supérieur à celui qui peut être stabilisé dans des états excités du projectile après collision, comme cela a aussi été montré pour d'autres types d'agrégats[40].

Par ailleurs, via les considérations énergétiques liées au Q_r de réaction, on peut estimer que l'énergie cinétique des petits fragments est de l'ordre de plusieurs dizaines d'eV. Or, les mesures de l'énergie cinétique de ces fragments, présentées sur la Figure 14, montrent que les plus énergétiques font en moyenne moins de 10 eV ; valeur bien en dessous de celles estimées.

[40] *Par exemple, le groupe de S. Martin a trouvé des rapports q/s variant de 1 à environ 6, pour des collisions C_{60} / Xe^{25+} @ 475 keV (S. Martin et al., Phys. Rev. A **59** (1999) R1734).*

Ces derniers résultats sont donc en faveur d'un large transfert dans les modes vibrationnels de l'agrégat résiduel, causé par la déformation de l'agrégat parent durant le processus de fragmentation.

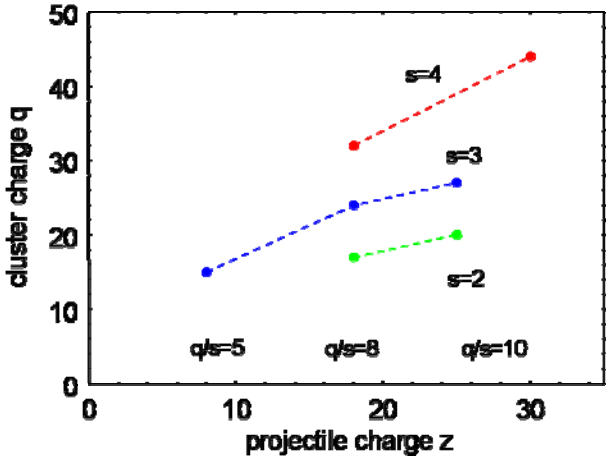

Figure 13 (données non publiées) : Estimation de la charge de l'agrégat parent en fonction de la charge du projectile et du nombre d'électrons stabilisés sur ce dernier.

On peut finir en résumant l'ensemble de ces résultats. D'une part, pour la fission binaire, liée à l'existence d'une barrière de fission de taille finie, on observe l'émission d'un seul (ou d'une séquence) fragment léger simplement chargé, qui est préférentiellement le trimère de sodium « magique » (couche électronique fermée). A fortiori, la compétition entre les différents canaux de fission peut être expliquée par la différence entre les hauteurs de barrières de fission et la température (énergie interne) de l'agrégat parent.

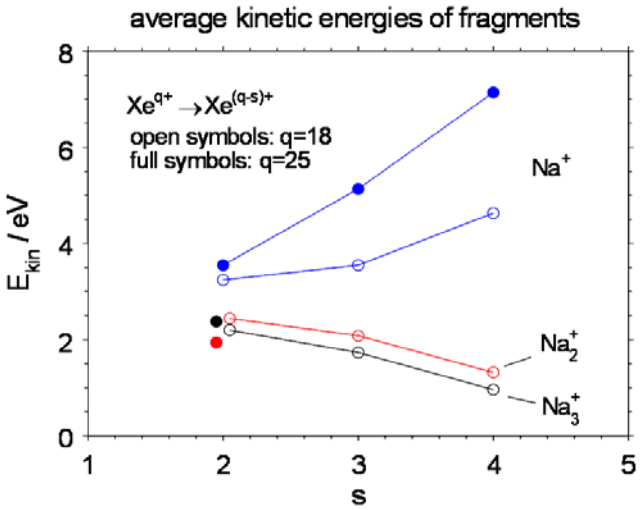

Figure 14 (données non publiées) : Mesures de l'énergie cinétique, en fonction du nombre d'électrons stabilisés sur le projectile, des fragments légers et monochargés émis lors de la multi-ionisation d'agrégats de sodium par des ions de xénon chargés 18 et 25 fois, de basse énergie.

D'autre part, pour des systèmes de fissilité supérieure à 1, où la désexcitation se fait via un processus d'explosion coulombienne ne faisant pas intervenir de barrière de fission, on mesure l'émission simultanée de plusieurs fragments légers et d'un agrégat résiduel. Les estimations, données par un modèle simple basé sur des considérations purement énergétiques, montrent que

le système tend à minimiser sa perte de masse, lors de l'éjection de ses charges excédentaires, en favorisant l'émission de monomères simplement chargés de sodium, comme prédit dans le modèle de Rayleigh. Il serait intéressant de voir si ces émissions se font sous forme de jets de matière chargée, également une prédiction de Lord Rayleigh, qui vient d'être confirmée expérimentalement sur des microgouttelettes de glycol[41], ce qui expliquerait la forte déformation de l'agrégat parent, qui laisse l'agrégat résiduel vibrationnellement très excité.

Néanmoins, ce type d'études est extrêmement difficile à analyser et à interpréter par le fait de méconnaissance de la taille réelle de l'agrégat parent, rendant tout bilan de masse impossible et interdisant la détermination précise des grandeurs caractéristiques liées à la collision (charge initiale, fissilité, contribution des fragments neutres, …). In fine, il serait donc judicieux de réaliser ces expériences sur des agrégats dont on pourrait contrôler le paramètre de taille initiale (cf. la section 1.5b -).

1.5 Perspectives

Nous venons de voir que les études réalisées par le groupe de Bernd Huber, au CEA-Grenoble, sur la stabilité et les modes de fragmentation d'agrégats de sodium fortement chargés, même si elles ont permises de nombreuses avancées significatives dans la compréhension de la physique sous-jacente et données des résultats originaux et reconnus, souffraient de ne pas répondre sans ambiguïté à leur questionnement primaire.

Primo, le critère de Rayleigh n'a pu être pleinement validé sur ces systèmes, où les effets thermiques ne peuvent être occultés. Secundo, l'étude quantitative des processus d'explosion coulombienne reste hasardeuse et surtout limitée par la méconnaissance de caractéristiques initiales de l'agrégat, qui se fragmente.

Pour palier ces problèmes, nous avons fait évoluer, depuis 2001, cette thématique en délaissant les agrégats de sodium au profit d'autres systèmes plus adaptés.

a - Extension vers des systèmes de taille microscopique

L'équipe de Bernd Huber a, depuis le milieu des années 90, en collaboration avec le groupe de Thomas Leisner (Université d'Ilmenau, Allemagne), effectué des études sur la stabilité et la dynamique de fragmentation de gouttelettes chargées de tailles micrométriques de glycol. Celles-ci ont permis de valider expérimentalement, pour la toute première fois, le critère de Rayleigh et ses prédictions sur l'existence d'une émission sous forme de jets de matière chargée, lorsque le système éjecte son excédant de charge à $X = 1$, comme je l'ai déjà rappelé dans ce manuscrit. Notre équipe a donc décidé de focaliser nos études sur les instabilités de charge de ce type de système, où l'importance de nombre de degrés de liberté permet enfin de négliger les effets thermiques, en regardant la dynamique de l'instabilité sur des microgouttelettes métalliques.

Ces expériences, envisagées dès la seconde année de mon stage post-doctoral en 2003, ont eu du mal à être lancées. Le manque de moyen humain dans l'équipe les a reléguées au second plan, dans un premier temps, derrière d'autres thématiques de notre groupe, notamment les études sur les agrégats de fullerènes (cf. la section 3-) et sur les systèmes d'intérêt biologique (voir la seconde partie de ce mémoire), dans lesquelles je me suis davantage investi. Toutefois,

[41] *cf. la note 7, page - 9 -.*

cette situation changea ensuite, à partir de 2005, avec le plein investissement de Jimmy Rangama dans cette thématique, suite à son recrutement dans notre groupe. Et, elle devrait encore s'améliorer grâce à l'attribution d'un financement ANR « jeune chercheur » sur ce projet, pour 2008-2009, dans lequel j'épaulerai Jimmy Rangama, d'une part dans le développement d'un système permettant d'imager la gouttelette durant la phase d'émission des charges, dans le but d'étudier l'influence de la mobilité de charge sur la dynamique de fragmentation, et d'autre part dans la réalisation d'un dispositif permettant de charger en un temps très bref une gouttelette au-dessus de la limite de Rayleigh, sous vide, grâce à l'utilisation d'un faisceau d'ions multichargés, afin d'étudier son comportement dans cette zone de forte instabilité.

b - Etude plus fine des processus de fragmentation : sélection en masse des agrégats

En parallèle, dès 2001, nous avons également décidé de construire une nouvelle source d'agrégats permettant de les sélectionner en taille avant leurs collisions avec des ions multichargés. Cette source, développée par Omar Kamalou, durant sa thèse de doctorat[42], est basée sur les principes de la pulvérisation cathodique, assistée par un champs magnétique (effet magnétron), et de l'agrégation gazeuse. Elle permet de produire un faisceau très intense d'agrégats métalliques ou semi-conducteurs simplement chargés, qui sont ensuite sélectionnés en taille primaire par un système de temps de vol.

Les études, réalisées sur ces agrégats triés en masse, seront essentiellement axées sur l'importance de la mobilité des porteurs de charge sur les voies de fragmentation, notamment une signature claire d'un processus de fission symétrique, en utilisant des agrégats semi-conducteurs, peut être envisagée. Cette nouvelle source permettra aussi une étude approfondie de la capture électronique (multiple) en fonction de la taille de l'agrégat parent ; une expérience de ce type est prévue en novembre 2007, en collaboration avec le groupe de Preben Hvelplund de l'Université d'Aarhus, dans le cadre de la GAS collaboration.

Par ailleurs, puisque les résultats, décrits dans la section 1.4b - ci-dessus, montrent qu'un agrégat avec $X > 1$ minimise, sous certaines conditions, sa perte de masse, lors de l'éjection de ses charges excédentaires. Il est prévu de réaliser une expérience de collision entre un faisceau d'agrégats triés en masse et un faisceau d'ions multichargés de basse énergie, en utilisant un détecteur à localisation spatiale en sortie du spectromètre par temps de vol. Un choix judicieux de l'ion et de la taille de l'agrégat permettra de former des systèmes, assimilables à une *nanogoutte liquide*, ayant une fissilité $X > 1$, avec comme objectif, par l'étude des corrélations spatiales dans le processus de multi-fragmentation, de signer une émission de fragments sous forme de jets, comme prédite par le modèle de Rayleigh et déjà observée sur les gouttelettes microscopiques.

[42] *O. Kamalou, thèse de doctorat, UCBN (Caen, 2007).*

1.6 Bibliographie liée

Eur. Phys. J. D **24**, 153–156 (2003)
DOI: 10.1140/epjd/e2003-00140-7

THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D

Stability and fragmentation processes of highly charged sodium clusters

G.E. Ntamack, F. Chandezon[a], B. Manil[b], H. Lebius, S. Tomita[c], C. Guet[d], M.G. Kwato Njock[e], and B.A. Huber

CIRIL, CEA-CNRS-ISMRA, Rue C. Bloch, B.P. 5133, 14070 Caen Cedex 05, France

Received 10 September 2002
Published online 3 July 2003 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2003

Abstract. Highly charged sodium clusters produced in collisions between neutral clusters and multiply charged ions are formed within a large range of temperatures and fissilities, and identified by means of a high-resolution reflectron-type time-of-flight mass spectrometer ($m/\delta m \approx 14\,000$). The limit of stability of these charged clusters is experimentally investigated, and the time-of-flight spectra are compared with theoretical spectra based on Monte-Carlo simulations. The results indicate that the maximum fissility (X) of stable clusters is approaching the Rayleigh limit ($X = 1$) for larger clusters sizes. It is mainly limited by the initial neutral cluster temperature ($T \approx 100$ K) and the energy transfer in the ionizing collision. In addition, the comparison between the measured and simulated spectra suggests for high cluster charges a multi-fragmentation process, in which most of charge is emitted, creating low charged residual cluster ions.

PACS. 36.40.Wa Charged clusters – 34.70.+e Charge transfer – 36.40.Qv Stability and fragmentation of clusters – 61.46.+w Nanoscale materials: clusters, nanoparticles, nanotubes, and nanocrystals

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 205 (2003) 684–689

NIM B
Beam Interactions with Materials & Atoms

www.elsevier.com/locate/nimb

Charge emission and decay dynamics of highly charged clusters and micro-droplets

B. Manil [a], G.E. Ntamack [a], H. Lebius [a], B.A. Huber [a,*], D. Duft [b], T. Leisner [b], F. Chandezon [c], C. Guet [d]

[a] *Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers, CIRIL, CEA-CNRS-ISMRA, UMR6673, BP 5133 rue Claude Bloch, F-14070 Caen Cedex 5, France*
[b] *Institut für Physik, Technische Universität Ilmenau, Postfach 100556, D-98684 Ilmenau, Germany*
[c] *Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, SCIB, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France*
[d] *Département de Physique Théorique et Appliquée, CEA-Ile de France, BP 12, F-91680 Bruyères le Châtel, France*

Abstract

In the present contribution we discuss the charge emission, the limit of stability as well as the role of quadrupole deformations in coulomb instabilities occurring in small charged objects. These are nano-systems, like highly charged sodium clusters with a diameter of about 50 nm, containing around 250 atoms as well as micro-systems, like micro-droplets of ethylene glycol with a diameter of 50 μm, containing of the order of 10^{12} glycol molecules. The experiments show that in the first case the internal energy limits the region of stability due to thermally activated fission processes, whereas it is unimportant for micro-droplets. In the latter case, the validity of the Rayleigh limit could be established for the first time experimentally. Furthermore, the different decay processes are discussed.
© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 36.40.Wa; 67.40.Yv; 47.55.Dz; 73.20.−r
Keywords: Highly charged clusters; Oscillating micro-droplets; Rayleigh instability; Fission processes

2- Le cas modèle des molécules de fullerène de C_{60} et C_{70}

Comme nous venons de le voir, une limitation majeure pour l'étude de la limite de stabilité et des modes de fragmentation, dans les agrégats métalliques, est imposée par la méconnaissance de la taille initiale de l'agrégat. Bien avant la décision de construire une source permettant une sélection en taille primaire des agrégats, l'équipe a également réalisé des études de ce type sur une autre « espèce » de nano-objet, naturellement sélectionné en masse : les fullerènes et notamment le plus populaire d'entre eux, le fullerène de C_{60}.

Je n'ai pas pris part aux études sur les C_{60}, réalisées à Grenoble (avant mon arrivée dans le groupe) avec le spectromètre de masse de type Wiley-Mclaren (totalement adapté à ce type d'études puisque la masse du C_{60} est de 720 u.m.a. ; le situant dans la zone de résolution optimale de ce spectromètre – cf. la section 1.3b - ci-dessus). Mais, j'ai participé aux expériences effectuées sur cette thématique, à Stockholm (groupe de Henrick Cederquist) et à Aarhus (groupe de Preben Hvelplund), avec nos collègues de la GAS collaboration. Ce sont les résultats de ces expériences que je présente dans cette partie de mon mémoire, après avoir fait bien entendu quelques succincts rappels sur les objets de ces études : les fullerènes.

2.1 Rappels sur les molécules de fullerènes

Les fullerènes de C_{60} ont été fortement étudiés ces dernières années. L'attrait de cette molécule pour la communauté scientifique ne repose pas simplement sur ses propriétés physiques uniques : son très fort degré de symétrie, sa grande stabilité ou bien encore sa structure moléculaire en forme de « sphère » creuse. Cet intérêt repose surtout sur le fait que le C_{60} représente un cas model pour les études des systèmes moléculaires complexes, mais aussi qu'il a été et est encore utilisé pour des applications variées dans de nombreux domaines scientifiques ; de la physique des matériaux à la médecine, en passant par l'optique[43]. De plus, lors de la dernière décade, l'intérêt de nombreuses équipes scientifiques s'est focalisé sur les espèces chargées des fullerènes.

a - Propriétés structurelles

La notion de perfection, associée aux structures hautement géométriques, a depuis longtemps obsédée les scientifiques, influencés inconsciemment (ou non) par la vision des philosophes de la Grèce Antique du notre Univers. Il n'est alors pas étonnant de noter que l'invention de l'icosaèdre régulier, qui dans sa version tronquée est la seule structure géométrique permettant de placer l'ensemble de ses *vertex* sur une sphère géodésique, revient à Leonardo di Vinci, en pleine Renaissance, où les idées des philosophes grecs étaient en pleine résurgence. Mais, cette obsession ne se limita pas à la Renaissance, perdurant dans le temps. Plus récemment, dans les années 1930, ces concepts resurgirent en physique moléculaire, où un nombre important d'études théoriques portaient sur l'existence de molécules icosaédriques (groupe moléculaire de symétrie la plus élevée), alors qu'aucune donnée expérimentale ne permettait d'étayer cette

[43] *Une revue intéressante peut être trouvée dans l'introduction de la thèse de doctorat d'Arnaud Rentenier (Université Paul Sabatier de Toulouse, 2004).*

existence ! Il n'est donc pas non plus surprenant que la découverte de la molécule de C_{60}, avec sa structure d'icosaèdre tronquée[44] ait provoqué l'enthousiasme que l'on connaît.

Vu le grand nombre d'études théoriques et expérimentales dédiées depuis plus de vingt ans aux fullerènes, qui ont mérités de nombreux livres[45] et articles de revue[46] (trop nombreux pour être détaillés), je me limite ici a faire une synthèse succincte visant simplement à mettre en lumière les quelques aspects structurels sur lesquels je m'appuie dans la suite de ce manuscrit.

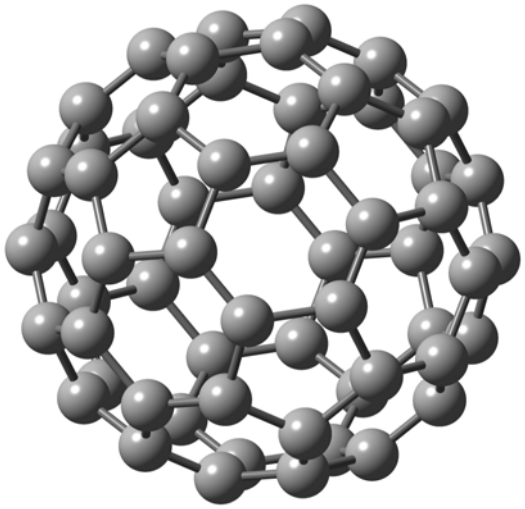

Figure 15 : Le fullerène de C_{60}, également appelé buckminsterfullerene, en hommage aux constructions, réalisées par l'architecte Buckminster Fuller, inventeur du dôme géodésique.

Par définition, un fullerène classique est une cage fermée et formée seulement de faces hexagonales et pentagonales. Sa structure d'icosaèdre tronqué requière exactement 12 faces pentagonales, le nombre d'hexagones variant selon le nombre de vertex (atomes) présents. Ce résultat, qui s'obtient en appliquant le théorème d'Euler pour les polyèdres, montre que le plus petit fullerène possible est le C_{20}, qui est un dodécaèdre avec 12 faces pentagonales et aucune hexagonale. Le C_{60} est ainsi constitué de 12 pentagones et de 20 hexagones (voir Figure 15).

Il existe en fait 1812 isomères possibles de fullerène de 60 atomes de carbone[47], qui sont dus à la position et à l'orientation des pentagones et des hexagones en surface du fullerène. Le passage d'un isomère à l'autre est connecté à un mécanisme simple, nommé la *transformation de Stone-Wales*[48]. Celle-ci consiste dans une rotation de 90° d'une liaison C – C pour que les positions d'un hexagone et d'un pentagone aient été permutées dans la nouvelle structure.

Puisque la position relative des hexagones et des pentagones détermine les contraintes sur les anneaux de la cage du fullerène (donc leur stabilité), la structure la plus stable est celle où tous

---

[44] *Cette structure fut proposée pour la première fois par H.W. Kroto (H.W. Kroto et al., Nature **318** (1885) 162.), qui a étudié la formation des grands agrégats carbonés dans les nuages de gaz des géantes rouges, et qui fut à l'initiative, via l'intermédiaire de son ami R.F. Curl, de l'expérience liée à la découverte du C_{60}, réalisée par l'équipe de R. E. Smalley. Tous trois ont obtenu le prix Nobel de Chimie pour cette découverte en 1996.*

[45] *Pour ne citer qu'eux : H.W. Kroto, J.E. Fischer and D.E. Cox, The fullerenes (Permagon, Oxford, 1993) et R. Taylor, Lecture Notes on Fullerene Chemistry (Imperial College Press, London, 1999).*

[46] *Par exemple : E.E.B. Campbell, Carbon Cluster in Clusters of Atoms and Molecules (Springer, ed. H. Haberland, Berlin, 1992) et R. Deng, and O. Echt, Int. Mass. Spectrom. **233** (2004) 1.*

[47] *P. W. Fowler et al., Les cahiers du GERARD **G-2002-34** (2002) 1.*

[48] *A.J. Stone and D.J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128** (1986) 501.*

les pentagones se retrouvent isolés les uns des autres ; respectant par conséquent une règle connue sous le nom de *Isolated Pentagone Rule (IPR)*, proposée en premier par H.W. Kroto[49]. Celle-ci explique donc l'extraordinaire stabilité du C_{60}, qui est le plus petit fullerène dans lequel tous les pentagones sont isolés. Ensuite, seuls les fullerènes avec un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 70 respectent l'IPR, permettant ainsi la forte surabondance des C_{60} et celles moindres des C_{70}, C_{84}, … dans les spectres de masse des agrégats de carbone.

Bien entendu, cette grande stabilité de C_{60} s'explique également (électroniquement) grâce aux notions d'orbitale moléculaire. Les deux électrons $1s$ de chaque atome de carbone sont fortement liés à leur noyau et donc les 240 électrons restants contribuent (principalement) aux liaisons intramoléculaires de type covalente. La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de la molécule est par conséquent une orbitale π délocalisée (contenant 10 électrons) qui se trouve à 2 eV en dessous de la plus basse des orbitales moléculaires inoccupées (LUMO). La largeur de cette bande électronique symbolise la grande stabilité du C_{60}. Par ailleurs, l'importance des électrons faiblement liés implique que la molécule de C_{60} possède une très large polarisabilité[50] $\alpha = (76,5 \pm 8,0)\,\text{Å}^3$.

En conclusion, pour nos études décrites dans ce manuscrit, le C_{60} est considéré comme un agrégat covalent de carbone très stable vis-à-vis de l'instabilité de charge, dont la structure sphérique à un diamètre de 7,09 Å. Ses caractéristiques énergétiques peuvent être synthétisées comme suit : son potentiel de première ionisation[51] vaut 7,56 eV, alors que son énergie d'activation est à environ 10 eV et son affinité électronique de 2,7 eV.

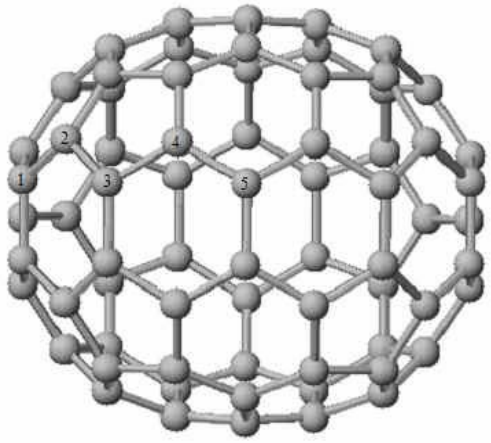

Figure 16 : La molécule de C_{70} ; l'axe principal est défini comme le plus grand diamètre (environ 10 Å).

Enfin, puisque nous l'utilisons également dans les expériences décrites aux sections 2.3 et 2.4, ainsi qu'au chapitre 3-, je vais également dire quelques mots sur le fullerène de C_{70}. Dans celui-ci, les 70 atomes de carbone sont répartis à la surface d'une ellipsoïde[52] (assimilable à un ballon de rugby, où le C_{60} est le ballon de football de la science !), dont le groupe ponctuel est D_{5h}. La molécule, qui est constituée de 12 pentagones et 25 hexagones, possède cinq atomes de carbone chimiquement non équivalents, numéroté de 1 à 5 sur la Figure 16.

---

[49] *H. W. Kroto, Nature* ***329*** *(1987) 529.*

[50] *R. Antoine et al., J. Cme. Phys.* ***110*** *(1999) 9771.*

[51] *cf. voir un des ouvrages de la note 45, page - 34 -.*

[52] *D.R. McKenzy et al., Nature* ***355*** *(1992) 622.*

b - Modes de dissociation des espèces chargées

Concernant les espèces chargées des fullerènes (qui sont, s'il est encore besoin de la rappeler, de très bons conducteurs électriques), plusieurs techniques peuvent être appliquées pour les obtenir (irradiation par des photons[53], collisions avec des électrons[54] ou avec des ions de basse[55] et haute[56] énergies), la description exhaustive de ces expériences serait fastidieuse et n'apporterait que peu de choses à ce propos. Je me contente par le fait de faire une synthèse des résultats les plus intéressants pour la compréhension de la suite de ce mémoire.

On peut d'une part remarquer que quelque soit la technique d'excitation usitée, un schéma identique explique certains processus de désexcitation. Si un fullerène chargé possédant *n* atomes de carbones et une faible énergie interne, l'émission séquentielle de petits fragments neutres ou chargés (en fonction de sa charge) conduit à la formation d'un fullerène comprenant $(n-2m)$ atomes de carbones. Ces fragments sont en fait des dimères neutres ou simplement chargés de carbone. Pour expliquer cette émission préférentielle d'un dimère par rapport à celle d'un monomère, il faut prendre en compte certaines données de stabilité moléculaire.

En premier lieu, l'énergie de dissociation d'une molécule[57] de C_2, présente dans un C_{60} neutre, est de l'ordre de 10 eV (équivalente à celle de l'énergie d'activation du C_{60}). Ensuite, les configurations les plus stables énergétiquement des $C^{r+}_{(60-2m)}$ (m = 0 à 5 et r= 0 à 2) ont été estimées par DFT (*Density Fonctionnel Theory*). Ces calculs montrent que les géométries les plus stables sont celles qui minimisent le nombre de pentagones adjacents[58].

Ainsi, les mécanismes, impliqués dans l'évaporation d'un C_2 ou liés à l'émission d'un C_2^+ dans un processus de fission asymétrique (selon la charge initiale du C_{60}), font intervenir une transformation de Stone-Wales. Effectivement, l'émission d'une molécule C_2 implique, dans le fullerène résiduel, la présence que de deux pentagones contigus, puisque le fullerène parent passe par un état intermédiaire formant deux paires de pentagones contigus, qui lors de l'émission du C_2, se transforment en un hexagone, séparant les deux pentagones restants. In fine, le C_{58} formé conserve ses vingt hexagones (topologiquement nécessaires à la fermeture de la cage), dont deux adjacents, et possède un pentagone de moins.

D'autre part, on peut aussi interpréter la compétition entre les différents processus de fragmentation des fullerènes possédant un excédant de charges C^{r+}_{60}, comme suit :

- Si $r \leq 4$, le processus d'évaporation d'un C_2 ou d'une séquence de C_2 est dominant tel que : $C^{r+}_{60} \rightarrow C^{r+}_{58} + C_2 \rightarrow ...$
- Si $r \geq 5$, l'émission d'un C_2^+ ou d'une séquence de C_2^+ (ou d'une combinaison de C_2 et C_2^+) due à un processus de fragmentation asymétrique, devient dominante tel que : $C^{r+}_{60} \rightarrow C^{(r-1)+}_{58} + C_2^+ \rightarrow ...$

Bien sûr, si la charge excédentaire rend le C^{r+}_{60} instable vis-à-vis de la charge (au-dessus de la limite de stabilité) ou si le processus d'ionisation provoque une forte excitation (vibrationnelle) en plus

---

[53] *Voir par exemple : S.C. O'Brien et al., J. Chem. Phys.* ***88*** *(1988) 220.*

[54] *Voir par exemple : P. Scheier et al., Phys. Rev. Lett.* ***77*** *(1996) 2654 ou B. Dunser et al., Phys. Rev. Lett.* ***79*** *(1997) 3861.*

[55] *Voir par exemple : S. Martin et al., Phys. Rev. Lett* ***89*** *(2002) 183401, J. Opitz et al., Phys. Rev.* ***A****. 62 (2000) 022705 ou O. Hadjar et al., Phys. Rev. A* ***63*** *(2001).*

[56] *Voir par exemple : A. Rentenier et al., J. Phys. B* ***38*** *(2005) 38 ou T. Le Brun et al, Phys. Rev. Lett.* ***72*** *(1994) 3965.*

[57] *S. Tomita et al., Phys. Rev. Lett.* ***87*** *(2001) 073401.*

[58] *S. Diaz-Tendero et al., J. Chem. Phys.* ***119*** *(2003) 5545.*

du chargement de la molécule, le fullerène explose (multi-fragmentation) sous l'effet de la répulsion coulombienne en de multiples petits fragments simplement chargés (petits agrégats constitués d'un nombre pair ou impair d'atomes de carbones). De plus, dans le cas d'une ionisation via un ion multichargé, la formation de C_{60}^{+} et C_{60}^{2+} est exsangue d'évaporation, puisque ces formations sont dues à des collisions périphériques, n'induisant quasiment aucun « chauffage » du système.

2.2 Limite de stabilité du C_{60}

a - Motivations et méthodologie

Il est généralement difficile de contrôler l'énergie interne de la molécule de C_{60} que l'on désire ioniser puisque la poudre de fullerène, utilisée pour créer une cible en phase gazeuse, doit être chauffée à une température de l'ordre de 500 °C avant qu'une sublimation suffisante se produise. De plus, un « chauffage » supplémentaire, plus ou moins important, peut être ajouté lors du processus de collision ou d'irradiation. Néanmoins, l'utilisation d'ions lents multichargés permet, grâce à des ionisations dans des collisions à larges paramètres d'impact (comme nous l'avons déjà rappelé dans le cas des agrégats de sodium, cf. section 1.4), d' « arracher » un ou plusieurs électrons à la molécule avec une perturbation minime du réseau ionique et une excitation (électronique) négligeable du système.

Concernant la stabilité des fullerènes de C_{60}, il a donc été montré[59] que cette molécule peut survivre, sur une échelle de temps de l'ordre de la μs, à une collision avec un ion fortement multichargé (Xe^{28+}) jusqu'à un état de charge égal à 10. Par ailleurs, une expérience récente[60], utilisant un laser fs dans l'infrarouge sur un mode résonnant, a permis de repousser cette limite jusqu'à une charge égale à q = 12. Ces valeurs restent malgré tout en deçà des toutes dernières prédictions théoriques[61] (q = 14).

Par ailleurs, une limite expérimentale peut être obtenue par une mesure de l'énergie cinétique (KER) des fragments émis lors du processus de fission asymétrique d'un C_{60} multiplement chargés par collision avec un ion multichargé :

$$C_{60}^{r+} \rightarrow C_{58}^{(r-1)+} + C_2^{+}.$$

Nous avons réalisé une expérience de ce type au Manne Siegbahn Laboratory (MSL), à Stockholm (avant sa fermeture en 2005), dans le cadre de la GAS collaboration.

b - Descriptif du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au MSL, est représenté sur la Figure 17. Un faisceau d'ions multiplement chargés, produit par une source de type ECR, est accéléré à une énergie cinétique de l'ordre de $3 \times q$ keV et croise, au centre d'une zone d'interaction un jet effusif collimaté de C_{60}, produit par un four (chauffé à environ 600 °C). Ce jet est dirigé selon l'axe d'un spectromètre de masse par temps de vol, utilisé pour analyser la distribution des ions formés lors de la collision. Ces ions sont détectés par un détecteur à localisation (PSD2), permettant de caractériser leur KER via leur distribution spatiale.

---

[59] A. Brenac, et al., *Physica Scripta* **T80** (1999) 195.
[60] V. R. Bardwaj et al., *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 203004.
[61] S. Diaz-Tendero et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 013401 (2005).

Un analyseur (en énergie) électrostatique cylindrique de 180° permet de séparer les différents états de charge finaux des ions projectiles De plus, grâce à l'utilisation d'un second détecteur à localisation (PSD1), puisque l'analyseur électrostatique ne focalise que dans son plan horizontal, il est possible d'observer les distributions de dispersion angulaire des projectiles. Toutefois, dans la présente expérience, nous nous sommes simplement intéressés à la possibilité d'enregistrer (en mode « événement-par-événement ») en coïncidence la charge finale du projectile et le rapport masse sur charge des fragments moléculaires produits lors de la collision, ainsi que leur distribution en KER.

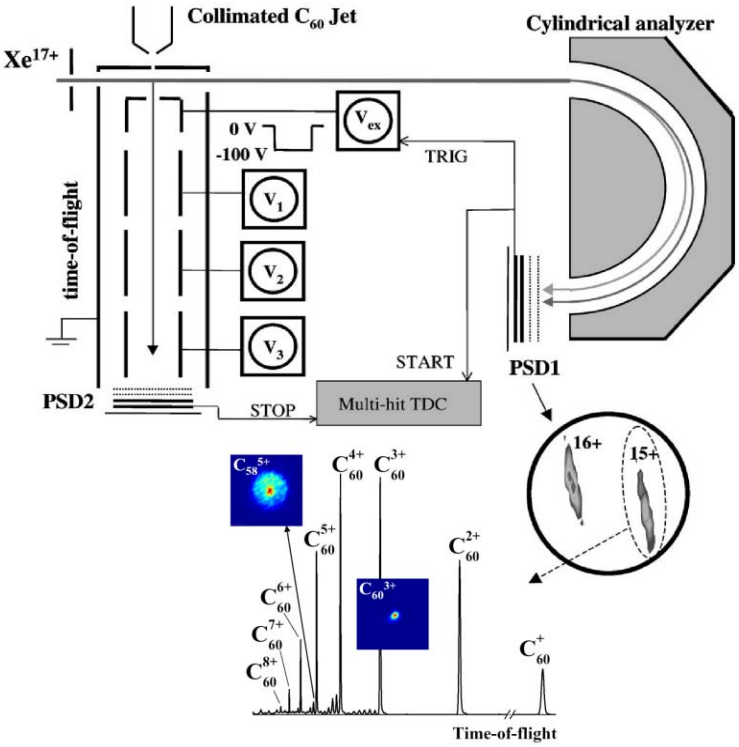

Figure 17 : En haut, schéma du dispositif expérimental présent au MSL. En bas, exemple de spectre obtenu suite à la collision de C_{60} avec des ions Xe^{17+} @ 50 keV où deux électrons ont été stabilisés sur le projectile (pour les détails voir texte).

Sur la Figure 17 est aussi représenté un exemple de spectre de masse typique, obtenu dans des collisions :

$$C_{60} + Xe^{17+} \rightarrow \left(C_{60}^{r+}\right)^{*} + Xe^{(17-s)+} + (r-s)e^{-} \rightarrow ..., \text{ avec } s = 2.$$

Dans ce cas, on produit essentiellement des ions intacts de C_{60}^{r+} avec $r = 1-9$, l'état de charge 9 n'est pas visible sur le spectre aux vues des intensités relatives des pics. Mais on mesure aussi, en moindre quantité, des grands fragments de fullerène C_{60-2m}^{r+} (avec $m \geq 1$), pour les états de charge $r \geq 3$. Puisqu'on associe les pics du spectre de temps de vol aux distributions en position, une caractérisation du KER des différents processus est possible; un KER important étant lié au C_{58}^{5+} (dû à l'émission d'un C_2^{+} par fission asymétrique) alors qu'il est bien plus faible pour le C_{60}^{3+} (dû à une triple ionisation du C_{60}).

c - Résultats et discussion

Nous avons mesuré les KER dans le processus de fission asymétrique :

$$C_{60}^{r+} \rightarrow C_{58}^{(r-1)+} + C_2^+ \text{ avec } r = 5-9,$$

et dans celui d'évaporation :

$$C_{60}^{r+} \rightarrow C_{58}^{r+} + C_2 \text{ avec } r = (2,3),$$

suite à une multi-ionisation d'un C_{60} soit par un Xe^{17+}, soit par un He^{2+} de $3 \times q$ keV d'énergie cinétique (q = 17, 2). Les distributions en position sur le détecteur de ions de recul (fragments) montrent une augmentation de l'énergie cinétique des fragment, avec l'accroissement de la charge initiale (r allant de 4 à 9) du C_{60}^{r+}, lors du processus de fission asymétrique, qui se traduit par une croissance de l'extension spatiale de l'enveloppe du pics C_{58}^{r+} (voir la Figure 18).

Les valeurs de KER correspondantes peuvent être alors obtenues avec une relativement bonne précision, grâce à la très bon résolution du détecteur d'environ 3 meV (suite à une calibration via l'étude du processus de simple capture électronique sur un jet de xénon, introduit au niveau de la zone d'interaction). On trouve ainsi des valeurs variant de $(7,4 \pm 0,4)$ eV pour r = 6 à $(15,0 \pm 1,1)$ eV pour r =9, qui sont en parfait accord (et une meilleure précision) avec les résultats antérieurs[62].

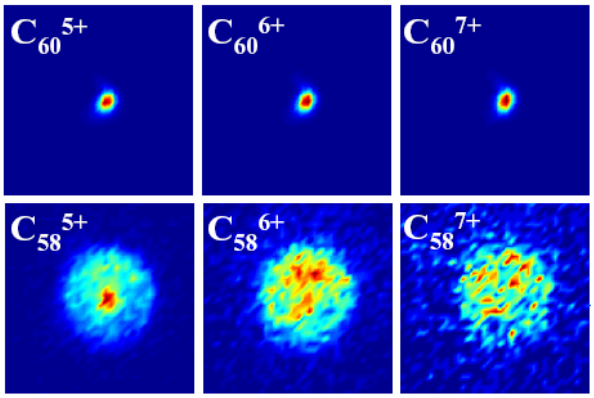

Figure 18 : Distributions en position des impacts C_{60}^{r+} (haut) et C_{58}^{r+} (bas) pour r = 5-7. L'évolution de la distribution des C_{58}^{r+} en fonction de la charge montre l'influence du KER dans la fragmentation post-collisionelle d'un C_{60} interagissant avec un Xe^{17+}de 50 keV.

A partir de ces mesures de KER, on peut déterminer la hauteur de barrière de fission B_f^r, entrant en jeu dans le processus de fission asymétrique des C_{60}^{r+}. De façon synthétique, on peut dire que la relation, qui lie ces 2 grandeurs (schématisées sur la partie gauche de la Figure 19), est la suivante :

[62] *P. Scheier et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* ***172*** *(1998) L1 ; S. Tomita et al., Phys. Rev. A* ***65*** *(2002) 063204.*

$$B_f^r = E_{\mathrm{KER}} + E_a^r + I_1(\mathrm{C}_2) - I_r(\mathrm{C}_{58}),$$

où $I_1(\mathrm{C}_2)$ et $I_r(\mathrm{C}_{58})$ sont respectivement le premier et le r-ième potentiels d'ionisation du C_2 et du C_{58}, et où l'énergie d'activation liée à l'émission d'un C_2 depuis C_{60}^{r+} est notée E_a^r, qui peut être déduite de l'énergie d'activation du C_{60} et des potentiels d'ionisation successifs du C_{60} et du C_{58}, via la relation :

$$E_a^r = E_a(\mathrm{C}_{60}) + \sum_{k=1}^{r}\left[I_k(\mathrm{C}_{58}) - I_k(\mathrm{C}_{60})\right].$$

Malheureusement, seul le premier[63] et les 4 premiers potentiels[64] d'ionisation respectivement du C_{58} et du C_{60} ont été mesurés. Nous nous sommes donc basés sur nos mesures ainsi que sur les résultats existant dans la littérature[65] pour estimer une limite inférieure de la barrière de fission en fonction de la charge, via un calcul semi-empirique.

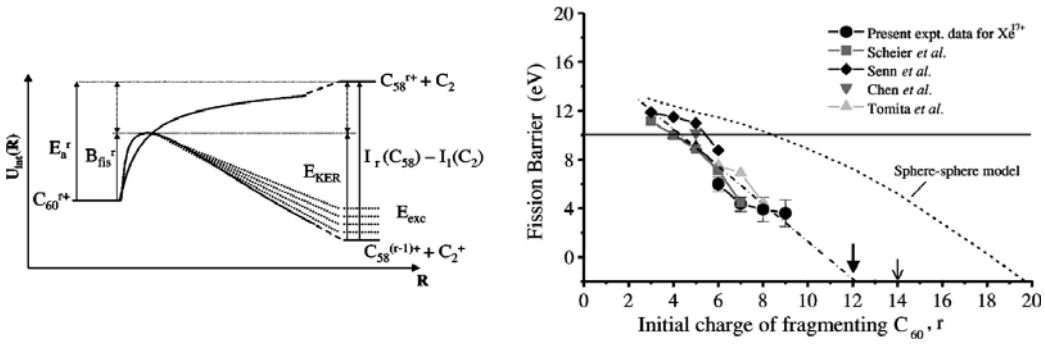

Figure 19 : Sur la gauche, schéma énergétique permettant de relier la barrière de fission asymétrique à la mesure du KER. Sur la droite, présentation des différentes mesures existantes de la barrière de fission en fonction de la charge (voir texte pour les références), ce qui permet d'extrapoler une borne inférieure de la limite de stabilité du C_{60} par un calcul semi-empirique ; la borne supérieure étant donnée par un « over-the-barrier model ». Les flèches dénotent la prédiction théorique (flèche normale) et la valeur expérimentale (flèche grasse) de référence actuellement.

Une modélisation via un modèle COB (*classical static over-the-barrier electron-transfert model*) du C_2 et du C_{60} en sphère métallique conductrice[66] (modèle similaire à celui exposé dans la section 1.2a -), permet également d'obtenir une limite supérieure des B_f^r, puisque dans celui-ci ont considère que les fragments sont produits dans leur état fondamental (énergie d'excitation nulle ; expérimentalement faux bien entendu).

Ce calcul semi-empirique et ce modèle permet donc d'obtenir les bornes inférieure (r = 11) et supérieure (r = 18) pour la limite de stabilité du C_{60}^{r+} (cf. la partie droite de Figure 19). Cet intervalle est en bon accord avec la toute dernière prédiction théorique (r = 14)[67].

---

[63] *J.A. Zimmermann et al., J. Chem. Phys.* ***94*** *(1991) 3356.*

[64] *C. Javahery et al., Chem. Phys. Lett.* ***204*** *(1993) 467.*

[65] *Voir les références de la note 62, page - 39 -, ainsi que L. Chen et al., Phys. Scr. T* ***92*** *(2001) 138 et G. Senn et al. J. Chem. Phys.* ***108*** *(1998) 990.*

[66] *Détails du modèle dans H. Zettergren et al., Phys. Rev. A* ***66*** *(2002) 032710.*

[67] *cf. la note 61, page - 37 -.*

2.3 Rôle de la structure moléculaire sur la stabilité : comparaison C_{60} / C_{70}

a - Motivations

Dans le but de tester l'influence de la structure moléculaire de la cible vis-à-vis de sa stabilité, nous avons également mené des expériences similaires sur la multi-ionisation de fullerènes de C_{70} par collision avec des ions multichargés lents. Il est en effet intéressant de voir :

1. ce qui se produit pour ces agrégats covalents de carbone lorsque le nombre d'atomes augmente, c'est-à-dire quand le nombre de degrés de liberté disponibles, sur lesquels l'énergie interne du système peut être distribuée, croît,
2. et comment la réponse du système moléculaire à la perturbation extérieure évolue sous l'effet de la variation de taille.

Ces expériences, qui sont les toutes premières à notre connaissance à étudier les collisions entre des ions lents multichargés et un jet de C_{70} pur (comme cible), se sont également déroulées au MLS (avec le dispositif expérimental décrit dans la section précédente), dans le cadre de la GAS collaboration.

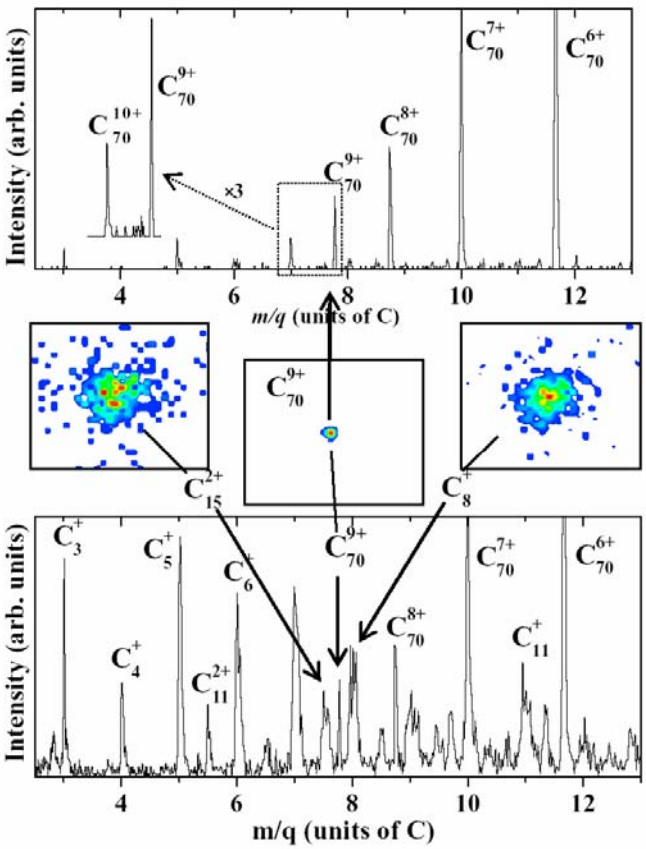

Figure 20 : En bas, partie d'un spectre de masse autour de la zone centrée sur le C_{70}^{9+}, l'on voit que les pics correspondants à la multi-ionisation sont mélangés avec la distribution de petits fragments (petits agrégats de carbone) monochargés. En haut, la même partie pour le spectre de masse « nettoyé » grâce à l'utilisation d'un filtre dans l'analyse ne tenant compte que des impacts enregistrés sur la partie centrale du détecteur à localisation d'ions de recul, en sortie du spectromètre de temps de vol.

b - Limites de stabilité

Ces expériences nous ont permis de détecter le plus haut (et de loin[68]) état de charge (q = 10) d'un ion de C_{70} intact dans une échelle de temps de l'ordre de la microseconde. De plus, la comparaison avec le spectre de masse obtenu avec une cible de C_{60} sous les mêmes conditions (Xe^{23+} @ 69 keV) indique que les ions de C_{70} sont naturellement plus stable vis-à-vis de la charge que ceux de C_{60}, comme le met en évidence la proéminence du pic correspondant au C_{70}^{10+} dans le spectre de masse (cf. Figure 2), alors que celui du C_{60}^{10+} est insignifiant dans le même cas.

Cette observation d'un accroissement de la stabilité pour les ions de C_{70} peut assurément s'expliquer par le plus grand nombre de degrés de liberté internes disponibles pour stocker l'énergie déposée par le projectile lors de la collision. Toutefois, les mesures de KER, liées au processus de fission asymétrique, sur ces molécules de C_{70}^{r+} montrent des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas des molécules de C_{60}^{r+}, sous les même conditions expérimentales (cf. Figure 21). Cette observation peut être interprétée comme une absence d'effet (structurel) dans la réponse du système vis-à-vis de la perturbation externe.

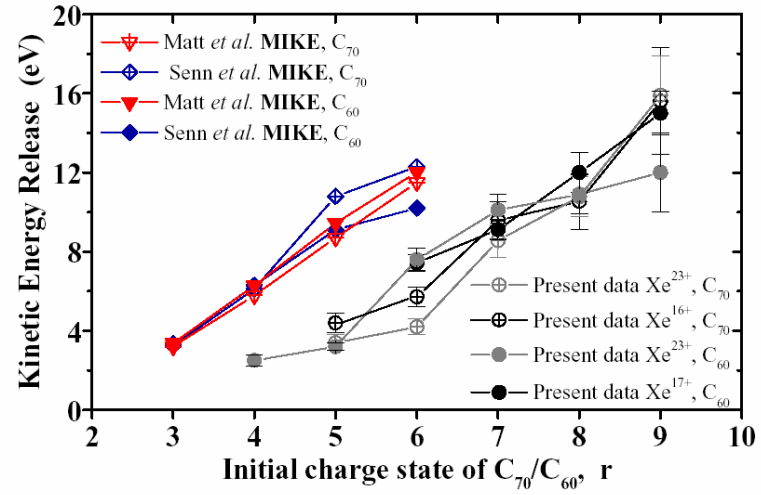

Figure 21 : Evolution du KER lié au processus de fission asymétrique en fonction de la charge initiale du fullerène ionisé. Les résultats obtenus avec les ions multichargés pour le C_{60} et le C_{70} sont similaires, comme c'était déjà le cas sur les données obtenues[69] par une technique de Mass-analysed Ion Kinetic Energy (MIKE) ; la différence entre les deux séries de mesures est à interpréter par la différence d'énergie interne inhérente à l'utilisation de ces deux techniques d'excitation distinctes.

Par ailleurs, pour être observé sur le détecteur, un ion multichargé de fullerène doit survivre à son temps de vol dans le spectromètre de masse. Or, on peut considérer ici que l'énergie interne E_n du fullerène ionisé (considéré comme une collection d'oscillateurs harmoniques indépendants) est statistiquement répartie dans ces $(3n-6)$ modes de vibration internes. La probabilité de stocker suffisamment d'énergie interne dans l'un d'entre eux, lui

[68] *Précédente limite de stabilité estimée à q = 6, lors d'une expérience d'ionisation par impact électronique (J. Jin et al., Phys. Rev. A* ***53*** *(1996) 615).*

[69] *S. Matt et al., Hyperfine Interact. 99 (1996) 175 et G. Senn et al. de la note 65, page - 40 -.*

permettant de franchir une des barrières de fission B_f, est alors donnée au travers de la théorie d'Arrhenius, dans laquelle le taux de dissociation k, qui suit ici une loi en $1/t$, s'écrit :

$$k = \tau^{-1} = A\left(1 - \frac{B_f}{E_n}\right)^{3n-6},$$

où τ est la durée de vie du fullerène avant dissociation et A le préfacteur (fréquence caractéristique liée au temps nécessaire au système pour trouver un état d'équilibre énergétique ; ici sub-femtoseconde).

La connaissance des hauteurs de barrière de fission asymétrique, ainsi que les taux de décroissance (via leur temps de vol), nous donnent par le fait accès aux énergies internes des fullerènes dans leur état de charge extrême (mesuré dans l'expérience). Pour le C_{70}^{10+} et le C_{60}^{9+}, celles-ci peuvent ainsi être estimées à environ 30 eV.

Cette mesure permet alors d'obtenir, pour le C_{70}^{11+} et le C_{60}^{10+}, des durées de vie de l'ordre de la nanoseconde, si on considère que ces espèces possèdent une énergie interne de cet ordre ; ce qui explique donc pourquoi ces ions de fullerènes ne sont pas observés sous les conditions expérimentales présentes.

c - Dynamique de transfert de charges

Il serait toutefois illusoire de croire qu'une parfaite compréhension des mécanismes de transfert d'énergie pour des systèmes complexes lors de leur collision avec des ions multichargés peut être seulement obtenue par des modélisations simplifiées.

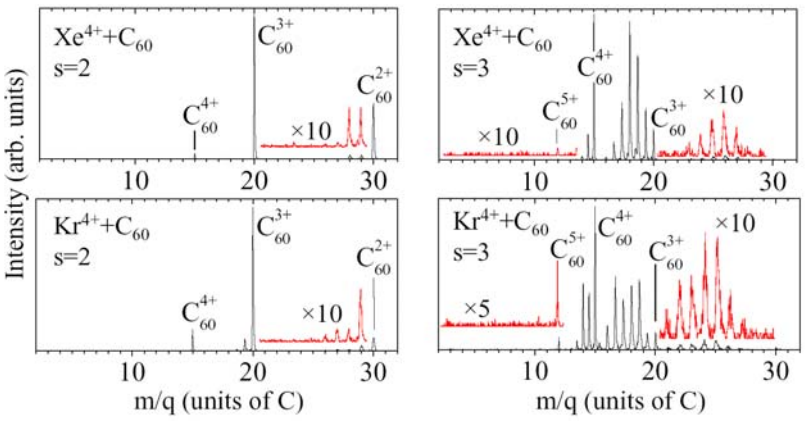

Figure 22 : Spectres de masse enregistrés en coïncidence avec 2 (colonne de gauche) ou 3 (colonne de droite) électrons stabilisés pour des collisions entre C_{60} et de ions projectile de Xe^{4+} @ 12 keV (ligne du haut) et de Kr^{4+} @ 7,6 keV (ligne du bas). Les parties zoomées (en rouge) mettent en évidence les différences dans ces spectres en fonction de la nature du projectile.

C'est pour cette raison que nous avons effectué une série d'expériences complémentaires. Dans celles-ci, nous avons mesuré en totale coïncidence (entre fragments et avec le nombre d'électrons stabilisés sur le projectile) les spectres de multi-ionisation et de fragmentation des C_{60} et C_{70} après collision avec des ions lents et multichargés de xénon et de krypton avec une charge et une vitesse identiques (Xe^{4+} et Kr^{4+} @ v = 0,06 u.a.). Alors que, comme nous venant de le voir dans la section précédente, ces spectres montrent une quasi-similarité en fonction de la nature de

la cible, il existe ici certaines dissimilitudes dans les spectres de fragmentation suivant le projectile utilisé (cf. la Figure 22).

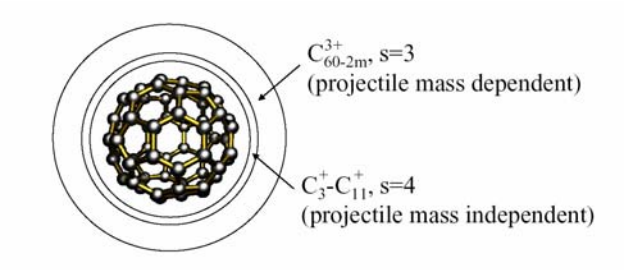

Figure 23 : Schéma illustrant les paramètres d'impact liés à la multi-fragmentation (indépendante de la masse du projectile) et ceux liés aux séquences évaporatives (dépendante de la masse du projectile). Ces processus sont respectivement associés à la stabilisation de 4 et 3 électrons sur le projectile.

Une analyse fine des processus de fragmentation en fonction du nombre *s* d'électrons stabilisés sur le projectile permet alors de mettre en évidence les observations suivantes :

- Les intensités des pics des distributions $C^{3+}_{60/70-2m}$, liées de façon prédominante à la stabilisation de 3 électrons sur le projectile, sont en effet assez différentes selon que le projectile utilisé est du Xe^{4+} ou du Kr^{4+}.
- A contrario, la distribution des petits fragments simplement chargés C_3^+-C_{11}^+, liée à des collisions plus proches (cf. la Figure 23) où le projectile est totalement neutralisé (s = 4), reste elle inchangée pour les deux types de projectile.

Le fait que des collisions les plus périphériques soient les seules à dépendre du projectile (notamment de sa masse) est très surprenant, à fortiori puisque un simple calcul Monte Carlo de pouvoir d'arrêt montre que, sous ces conditions expérimentales, les collisions frontales sont quasi-inexistantes.

Ce résultat est donc une parfaite illustration de l'impossibilité d'interpréter correctement cette expérience via une modélisation simple des processus de collision, et met en lumière l'importance d'avoir des approches élaborées incluant les mécanismes quantiques, pour comprendre ces processus complexes de transfert d'énergie.

2.4 Dynamique de détachement dans les dianions de C_{60} et C_{70}

a - Motivations

Une alternative pour obtenir des informations sur la dynamique de dissociation des systèmes excités complexes et les processus énergétiques qui lui sont liés, consiste à étudier des systèmes négativement chargés (anions) ; systèmes pour lesquels, depuis quelques années, une partie de la communauté scientifique présente un très fort intérêt[70]. De surcroît, les anions complexes, qui se révèlent être les plus intéressants, sont ceux de C_{60}. En particulier, le dianion (2 électrons attachés) est prédit en phase gazeuse comme étant naturellement à la limite de stabilité avec une très faible affinité électronique (négative) pour le second électron[71].

[70] *X.-B. Wang and L.-S. Wang, Nature* ***400*** *(1999) 245.*

[71] *W.H. Green et al., J. Phys. Chem.* ***100*** *(1996) 14892.*

La plus basse des orbitales moléculaires inoccupées (LUMO) du C_{60} étant de symétrie t_{1u}, le couplage des 2 électrons sur le dianion est équivalent à un couplage de type *LS* de 2 électrons *p* dans un atome. Il en résulte la formation de 3 multiplets ^1A_g, ^3T_g et ^1H_g (analogues aux 3 premiers états singulets et triplet ^1S, ^3P et ^1D d'un atome à 2 électrons). Les dégénérescences entre les multiplets peuvent être quantiquement calculés et la répulsion coulombienne entre les 2 électrons (en accord avec les règles de Hund) montre un minimum pour l'état triplet[72], alors qu'elle est maximum pour le singulet ^1A_g. Toutefois, cet effet de répulsion, ainsi que la dégénerescence entre les multiplets du dianion peut être considérablement réduit par le mélange des orbitales proches du niveau t_{1g} du C_{60} (malgré sa parité opposée au niveau t_{1u}, une « hybridation » des fonctions d'onde peut se produire)[73]. A fortiori, les électrons peuvent également voir un accroissement de leur stabilisation via des distorsions moléculaires de type Jahn-Teller, qui peut engendrer des échanges dans les positions des niveaux moléculaires[74]. On comprend mieux ainsi, aux vues de cette richesse d'effets (complexes) quantiques, pourquoi le dianion de C_{60} est un système si prisé.

Nos collaborateur d'Aarhus ayant pu produire un faisceau suffisamment intense[75] de C_{60}^{2-}, permettant ainsi d'étudier la durée de vie de ces dianions. Nous avons, toujours dans le cadre de la GAS collaboration, réalisé des mesures de ce type, sur l'anneau de stockage électrostatique ELISA d'Aarhus. Dans cette expérience, nous avons aussi étudié, dans une optique de comparaison, la durée de vie du C_{70}^{2-}, qui a été rapportée comme étant extrêmement longue (80 s), grâce à des mesures effectuées via un piège à ions à température ambiante[76]

b - Dispositif expérimental

L'expérience a été réalisée sur l'anneau électrostatique de stockage ELISA[77], présenté sur la Figure 24.

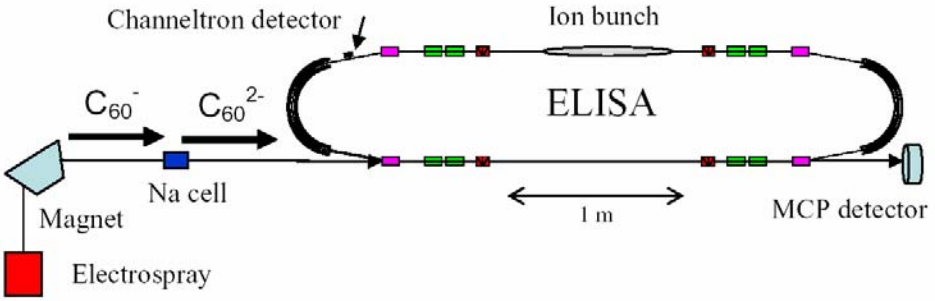

Figure 24 : Schéma de principe de l'expérience utilisant l'anneau de stockage ELISA (voir texte pour les détails).

[72] *M.C.M. O'Brien, Phys. Rev. B* ***53*** *(1996) 3775.*

[73] *F. Negri et al., J. Am. Chem. Soc.* ***114*** *(1992) 2909.*

[74] *Pour plus de détails sur les effets de type Jahn-Teller dans le C_{60}, qui est un vaste sujet, voir par exemple : C.C. Chancey and M.C.M. O'Brien, The Jahn-Teller effect in C_{60} et other Icosahedral Complexes (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1997).*

[75] *B. Liu et al., Phys. Rev. Lett.* ***92*** *(2004) 168301.*

[76] *O. Hampe et al., Chem. Phys. Lett.* ***354*** *(2002) 303.*

[77] *J.U. Andersen et al., Rev. Sci. Instrum.* ***73*** *(2002) 1284.*

Le faisceau de mono-anions de C_{60} (ou C_{70}) est créé à partir d'une solution, mise en phase gaz via l'utilisation d'une source de type « *electrospray* ». Ces ions sont ensuite thermalisés, par un stockage de l'ordre du dixième de seconde dans un piège électrostatique linéaire, dans lequel le gaz support d'hélium à une température comprise entre 255 K et 355 K Celle-ci a été calibrée, lors de mesures de durée de vie sur des tripeptides protonées suite à une fragmentation photo-induite par irradiation laser UV, par variation de la longueur d'onde des photons (cf. la section 2.2 de la seconde partie de se mémoire).

Les ions éjectés du piège, sous forme de paquets, sont ensuite accélérés à 22 keV vers un secteur magnétique assurant la sélection en masse. A sa sortie, les paquets d'ions passent dans une vapeur de sodium, où 30% sont convertis en dianions via capture électronique, lors des collisions avec les atomes de sodium. Enfin, ils sont injectés dans l'anneau de stockage électrostatique. Dans ce dernier, les particules peuvent être conservées (si leur stabilité le permet) au mieux durant environ 10 s ; la durée de vie étant alors limité par les collisions avec le gaz résiduel, dont la pression est de l'ordre de 10^{-11} mbar.

La taux de dissociation des particules métastables par détachement électronique est mesuré, soit par la détection des mono-anions produits, via un *channeltron* placé à l'intérieur de l'anneau en sortie de la seconde section droite avec un angle de déflection de 10°, soit directement par l'évolution du courant des dianions stockés, en comptant les ions grâce à un détecteur à galettes de microcanaux, placé dans le prolongement de la premier section droite de l'anneau.

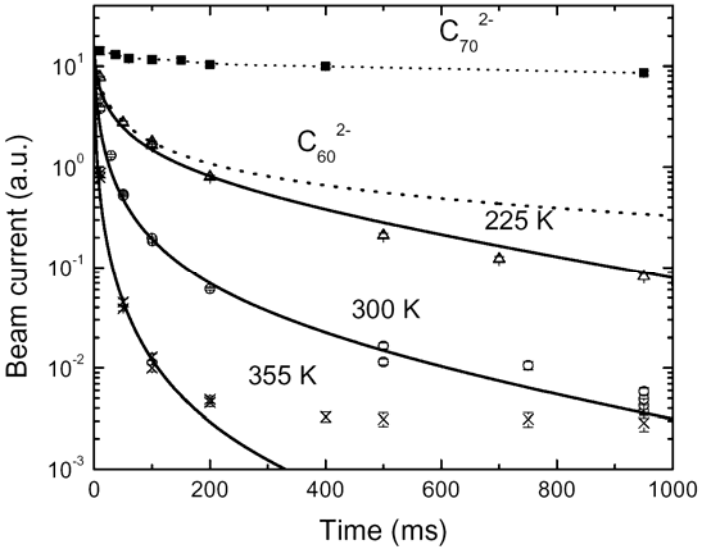

Figure 25 : Evolution temporelle du nombre de dianions de C_{60} ou de C_{70} stockés dans l'anneau. Les courbes pleines sont données par les simulations, basées sur un modèle thermodynamique incluant la possibilité d'une émission électronique par effet tunnel à travers la barrière coulombienne. Les lignes pointillées, pour 255K, montrent les résultats des simulations si on ne considère aucune émission ou absorption photonique.

c - Résultats et discussion

Les mesures réalisées nous montrent, d'une part, un résultat que nous pouvions escompter aux vues des données existantes : les C_{70}^{2-} sont stables dans la gamme de temps accessible sur ELISA, excepté pour une infime fraction qui a été excitée lors de collisions sur le gaz résiduel de l'anneau. D'autre part, on observe que la majeure partie des C_{60}^{2-} se dissocie en

quelques millisecondes, avec une durée de vie dépendant fortement de leur énergie interne, comme le montre la Figure 25.

Cette dernière observation peut être expliquée, dans le cadre d'un modèle thermodynamique, qui fait intervenir une émission électronique par effet tunnel à travers la barrière coulombienne, via des états électroniques excités (essentiellement triplets) ou par un transfert d'énergie à l'électron depuis des bandes vibrationnelles chaudes (voir la Figure 26).

Ce modèle inclut les dégénérescences de niveaux par effet Jahn-Teller. Il tient compte entre autre de la dégénérescence du niveau singulet en ^1A_g et ^1H_g, séparés de 22 meV, et de celle du triplet en $^3T_{1g}$ et $^3T_{2g}$, séparé de 30 meV. Toutefois, cette dégénérescence n'a que peu d'effet sur la dynamique de dissociation. L'émission électronique par effet tunnel est en fait principalement influencée par l'évolution de la température initiale des dianions ; ce qui permet d'en conclure qu'elle est due aux états triplets (proches) thermiquement peuplés, dont l'énergie moyenne se trouve à environ 120 meV en dessus de celle de l'état fondamental (singulet).

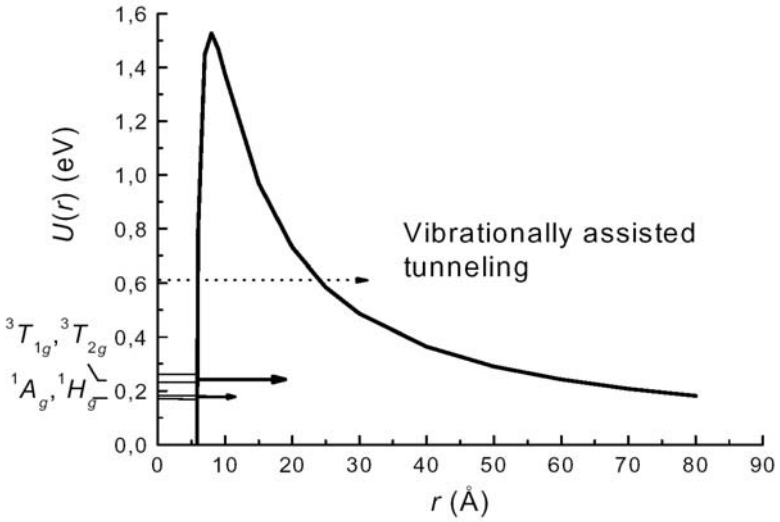

Figure 26 : Barrière de potentiel coulombienne. Les niveaux moléculaires indiqués sont dus au couplage de 2 orbitales électroniques t_{1u}. Les flèches (pleines ou pointillées) schématisent les différentes possibilités de détachement électronique par effet tunnel.

Enfin, les taux d'émission tunnel donnés par le modèle, couplés avec des calculs semi-classiques de type WKB permettant d'estimer la pénétration dans la barrière, donnent une énergie de l'état fondamental de (200 ± 30) meV au-dessus de l'énergie du système (mono-anion + 1 électron libre), ce qui correspond à une durée de vie de l'ordre de 20 s.

2.5 Perspectives

Dans un avenir proche, nous désirons achever ces expériences liées à l'utilisation des fullerènes, puisque nous désirons poursuivre cette thématique sur la stabilité de nano-systèmes (atomiques) complexes chargés avec des agrégats métalliques ou semi-conducteurs sélectionnées en masse, comme je l'ai déjà signalé précédemment dans la section 1.5 de ce mémoire.

Seules quelques études sont déjà planifiées, puisque acceptées soit par le comité d'expérience du GANIL soit par celui du réseau européen ITSLEIF, qui sont garant de la distribution du faisceau de l'installation ARIBE. Celles-ci concernent :

- une étude de la stabilité de fullerènes de C_{60}, produits avec une très faible énergie interne (froid) et multi-ionisés par collision avec des ions fortement chargés de très basse énergie (quelques eV/*q*), afin d'obtenir expérimentalement la limite de stabilité de ce système et de confronter ce résultat aux dernières prédictions théoriques,
- ainsi qu'une tentative de production d'endofullerènes de C_{60} par impacts ioniques, en utilisant des ions de très basse énergie cinétique, qui ont une plus forte probabilité d'être stabilisés à l'intérieur de la cage du C_{60}. Cette étude sera réalisée en collaboration avec l'équipe de Patrick Moretto-Capelle et d'Arnaud Le Padellec, du *LCAR* de Toulouse.

2.6 Bibliographie liée

PHYSICAL REVIEW A **67**, 062719 (2003)

Barriers for asymmetric fission of multiply charged C_{60} fullerenes

H. Cederquist, J. Jensen, H. T. Schmidt, and H. Zettergren
Physics Department, Stockholm University, AlbaNova, S-106 91 Stockholm, Sweden

S. Tomita
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, DK-8000, Århus C, Denmark

B. A. Huber and B. Manil
CIRIL/GANIL, rue Claude Bloch, Boîte Postale 5133, 14070 Caen Cedex 5, France
(Received 21 February 2003; published 30 June 2003)

We have measured kinetic energy releases in asymmetric fission, $C_{60}^{r+} \rightarrow C_{58}^{(r-1)+} + C_2^+$ ($r=6-9$) and evaporation $C_{60}^{r+} \rightarrow C_{58}^{r+} + C_2$ ($r=2,3$), following multiple-electron removal from C_{60} in He^{2+} and Xe^{17+} collisions at $3q$ keV ($q=2,17$). We used the recoil-ion momentum technique and limited the initial momentum distribution of the target molecules by collimation of the effusive C_{60} jet. This yielded a resolution of 3 meV for the final kinetic energies of the charged C_{58} fragments, mapped out as two-dimensional position distributions at the end of a linear time-of-flight mass spectrometer. The present results for asymmetric fission are in agreement with earlier ones deduced from time-of-flight C_2^+ peak-shape and sector-field $C_{58}^{(r-1)+}$-energy analysis. Model calculations treating $C_{58}^{(r-1)+}$ and C_2^+ as conducting spheres indicate that the autocharge-transfer process, which has been proposed to link asymmetric fission to neutral C_2 emission, most likely is inactive for all r. Using a charge-independent activation energy for C_2 emission from C_{60}^{r+} of $E_a = 10$ eV, we deduce fission barriers indicating lower (semiempirical) and upper (model) C_{60}^{r+}-stability limits of $r=11$ and $r=18$, respectively.

DOI: 10.1103/PhysRevA.67.062719 PACS number(s): 34.70.+e

PHYSICAL REVIEW A **69**, 053203 (2004)

Ionization of C_{70} and C_{60} molecules by slow highly charged ions: A comparison

J. Jensen, H. Zettergren, H. T. Schmidt, and H. Cederquist
Physics Department, Stockholm University, AlbaNova University Center, S-106 91 Stockholm, Sweden

S. Tomita, S. B. Nielsen, J. Rangama, and P. Hvelplund
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Denmark

B. Manil and B. A. Huber
CIRIL/GANIL, rue Claude Bloch, Boîte Postale 5133, F-14070 Caen Cedex 05, France
(Received 3 December 2003; published 18 May 2004)

We have studied collisions between slow highly charged ions and pure C_{70} and C_{60} molecular targets, and report on measurements of target ionization and fragmentation in electron transfer processes. The intensity distributions in the fragmentation spectra for C_{60} and C_{70} are rather similar, indicating that similar roles are played by evaporation (neutral C_2 emission) and fission processes (charged particle emission) in the two systems. For C_{70}, intact molecular ions are formed in charge states up to 10+, while the maximum charge state for C_{60} molecules is 9+ following collisions with Xe^{23+} at 69 keV. The kinetic-energy releases measured for asymmetric fission of C_{70} ions ($C_{70}^{r+} \rightarrow C_{68}^{(r-1)} + C_2^+$) are mostly close to the corresponding ones for C_{60}, while both sets of results are significantly lower than those reported for electron-impact ionization studies of C_{60} and C_{70}. Kinetic-energy releases and fission barrier heights are estimated for C_{60} and C_{70} ions using an electrostatic model. An increased intensity of the higher charge states of C_{70} ions is observed compared to the C_{60} case, which most likely is due to a larger number of degrees of freedom on which the internal excitation energy may be distributed.

DOI: 10.1103/PhysRevA.69.053203 PACS number(s): 36.40.Qv, 34.70.+e, 36.40.Wa

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 124, 024310 (2006)

Lifetimes of C_{60}^{2-} and C_{70}^{2-} dianions in a storage ring

S. Tomita[a] and J. U. Andersen[b]
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, Aarhus C DK-8000, Denmark

H. Cederquist
Department of Physics, Stockholm University, SCFAB, Stockholm SE-106 91, Sweden

B. Concina
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, Aarhus C DK-8000, Denmark

O. Echt
Department of Physics, University of New Hampshire, Durham, New Hampshire 03824

J. S. Forster
Département de Physique, Université de Montreal, Quebec H3C 3J7, Canada

K. Hansen
Department of Physics, Göteborg University, Gothenburg SE-41296, Sweden

B. A. Huber
Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers, rue Claude Bloch, B.P. 5133, 14070 Caen Cedex 5, France

P. Hvelplund
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, Aarhus C DK-8000, Denmark

J. Jensen
Department of Physics, Stockholm University, SCFAB, Stockholm SE-106 91, Sweden

B. Liu
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, Aarhus C DK-8000, Denmark

B. Manil and L. Maunoury
Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers, rue Claude Bloch, B.P. 5133, 14070 Caen Cedex 5, France

S. Brøndsted Nielsen
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, Aarhus C DK-8000, Denmark

J. Rangama
Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers, rue Claude Bloch, B.P. 5133, 14070 Caen Cedex 5, France

H. T. Schmidt and H. Zettergren
Department of Physics, Stockholm University, SCFAB, Stockholm SE-106 91, Sweden

(Received 12 September 2005; accepted 22 November 2005; published online 10 January 2006)

C_{60}^{2-} and C_{70}^{2-} dianions have been produced by electrospray of the monoanions and subsequent electron pickup in a Na vapor cell. The dianions were stored in an electrostatic ring and their decay by electron emission was measured up to 1 s after injection. While C_{70}^{2-} ions are stable on this time scale, except for a small fraction of the ions which have been excited by gas collisions, most of the C_{60}^{2-} ions decay on a millisecond time scale, with a lifetime depending strongly on their internal temperature. The results can be modeled as decay by electron tunneling through a Coulomb barrier, mainly from thermally populated triplet states about 120 meV above a singlet ground state. At times longer than about 100 ms, the absorption of blackbody radiation plays an important role for the decay of initially cold ions. The tunneling rates obtained from the modeling, combined with WKB estimates of the barrier penetration, give a ground-state energy 200±30 meV above the energy of the monoanion plus a free electron and a ground-state lifetime of the order of 20 s.
© *2006 American Institute of Physics.* [DOI: 10.1063/1.2155435]

Eur. Phys. J. D **38**, 299–306 (2006)
DOI: 10.1140/epjd/e2006-00005-7

THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D

Fragmentation and ionization of C_{70} and C_{60} by slow ions of intermediate charge

H. Zettergren[1,a], P. Reinhed[1], K. Støchkel[1], H.T. Schmidt[1], H. Cederquist[1], J. Jensen[2], S. Tomita[3], S.B. Nielsen[4], P. Hvelplund[4], B. Manil[5], J. Rangama[5], and B.A. Huber[5]

[1] Physics Department, Stockholm University, AlbaNova University Center, 10691 Stockholm, Sweden
[2] Division of Ion Physics, Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 534, 75121 Uppsala, Sweden
[3] Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-0006, Japan
[4] Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, 8000 Aarhus C, Denmark
[5] CIRIL/GANIL, rue Claude Bloch, B.P. 5133, 14070 Caen Cedex 05, France

Received 26 August 2005 / Received in final form 9 November 2005
Published online 10 January 2006 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2006

Abstract. We have measured total and coincident (with outgoing charge-state analyzed projectiles) ionization and fragmentation spectra of C_{60} and C_{70} following collisions with Xe^{4+} and Kr^{4+} at $v = 0.06$ a.u. Intact positive fullerene ions in charge states up to five (C_{60}^{5+} and C_{70}^{5+}) are produced with both projectiles and for Kr^{4+}+C_{70} collisions we even observe a small C_{70}^{6+} peak. The $C_{60/70-2m}^{3+}$ ($m = 1$–7) intensity distributions are predominantly associated with the stabilization of three electrons on the projectile ($s = 3$) and are significantly different for Xe^{4+}- and Kr^{4+}-projectiles. On the other hand, we find remarkable similarities in the C_3^+-C_{11}^+ multi-fragmentation pattern regardless of projectile species (mass) although they are associated with closer encounters in which the projectile is fully neutralized ($s = 4$). Simple Monte Carlo calculations of nuclear and electronic loss processes show that both these contributions are very similar in glancing Xe^{4+}+C_{60} and Kr^{4+}+C_{60} collisions, suggesting that frontal (and more violent) collisions are strongly suppressed under the present experimental conditions. Nevertheless it is surprising that the more distant collisions ($s = 3$) are projectile mass dependent, while the closer collisions ($s = 4$) are not. This indicates that this simple approach (although it reproduces more advanced quantum mechanical calculations for slow collisions with *singly* charged atomic ions rather well) is not valid for a comprehensive description of the energy transfer processes in the present collision systems involving projectiles of higher charge states.

PACS. 34.70.+e Charge transfer – 36.40.Qv Stability and fragmentation of clusters – 36.40.Wa Charged clusters

3- Un pas vers la complexité : les agrégats moléculaires de fullerènes

Dans le but de montrer l'importance de la mobilité de charge sur la stabilité des systèmes complexes et dans leurs processus de fragmentation, nous avons également mené différentes expériences sur des systèmes plus complexes que les fullerènes de C_{60} et C_{70} : les agrégats moléculaires de fullerènes, qui sont en principe des agrégats de type Van der Waals, donc faiblement liées et surtout électriquement isolants.

Ces agrégats offrent une opportunité assez rare d'avoir, dans les nano-objets ainsi formés, simultanément deux liaisons moléculaires de nature extrêmement différente (une intermoléculaire de type van der Waals et l'autre intramoléculaire de type covalent) engendrant par delà deux régimes antagonistes en ce qui concerne la mobilité des porteurs de charge : isolant entre les molécules constitutives de l'agrégats et très conducteur au sein de chacun des constituants (fullerènes).

L'ensemble de ces expériences a été réalisé sur l'installation ARIBE, à partir de juillet 2002, puisque cette thématique fut initiée par notre groupe (dans le cadre de mon stage post-doctoral au CIRIL). Elle a donc constituée l'essentiel de mon sujet de recherche durant mes 2 années de post-doctorat. Elle a de plus permis à la GAS collaboration d'obtenir une foison de résultats originaux, comme le montre les nombreuses publications sur ce domaine parues au cours des 4 dernières années. Enfin, avant de présenter les plus significatifs d'entre eux, je voudrais remercier Henning Zettergren pour l'énorme travail de modélisation et d'analyse qu'il a effectué sur ces expériences, dans le cadre de sa thèse de doctorat[78], réalisée dans le groupe de Henrick Cederquist à Stockholm.

3.1 Méthode d'agrégation et propriétés de agrégats formés

a - Technique expérimentale

Pour produire ces agrégats de fullerènes, nous avons utilisé la source d'agrégation gazeuse, décrite dans la section 1.3a - ci-dessus. Cette source permettant d'agréger jusqu'à plusieurs centaines d'atomes de sodium. Il n'était nullement déraisonnable de penser que le nombre de collisions nécessaires à la thermalisation et l'agrégation de molécules de fullerènes pouvait être atteint dans le canal de condensation de cette source ; ce qui fut effectivement le cas !

Toutefois, nous avons tout de même apporté un certain nombre de modifications, afin de faciliter le processus de formation. Celles-ci sont essentiellement d'ordre mécanique : nous avons d'une part changer le type de four, pour utiliser un modèle déjà employé pour la formation de jet effusif de fullerènes, qui est constitué d'un réservoir chauffé, dont on surchauffe le canal de sortie, avec pour objectif d'accroître progressivement la pression de vapeur. D'autre part, ce four fut placé horizontalement à l'entrée et dans l'axe du canal de condensation pour faciliter le guidage des fullerènes par le flux d'hélium (cf. la parie droite de la Figure 27).

D'un point de vue pratique, nous avons utilisé pour les différentes séries d'expériences, dont les résultats sont présentés dans les sections qui suivent, soit des poudres ultra-pures de C_{60} ou de C_{70} pour la formation d'agrégats purs, soit une poudre de C_{60} contenant 5% d'impuretés (autres fullerènes dont la majorité est du C_{70}) afin de former des agrégats mixtes $(C_{60})_n(C_{70})_m$, permettant ainsi l'étude de l'influence des structures intramoléculaires sur l'édifice. Les températures du four, permettant d'obtenir une vapeur saturante suffisante, sont comprises entre 510°C et 600°C. L'ajustement de cette dernière, comme celui de flux du gaz porteur d'hélium,

[78] *Henning Zettergren, Thèse de doctorat (Université de Stockholm, 2005).*

permettent bien entendu de varier les caractéristiques de la distribution en masse du jet moléculaire d'agrégats formés, comme nous le verrons en détail dans la suite.

En ce qui concerne l'étude de la stabilité des espèces chargées de ces agrégats moléculaires et de leurs voies de fragmentation, nous nous sommes servis du spectromètre linéaire de type Wiley-McLaren, décrit dans la section 1.3b - ci-dessus. Le fonctionnement du dispositif est similaire à celui décrit pour les agrégats de sodium (cf. section 1.3c - ci-dessus), en mode pulsé.

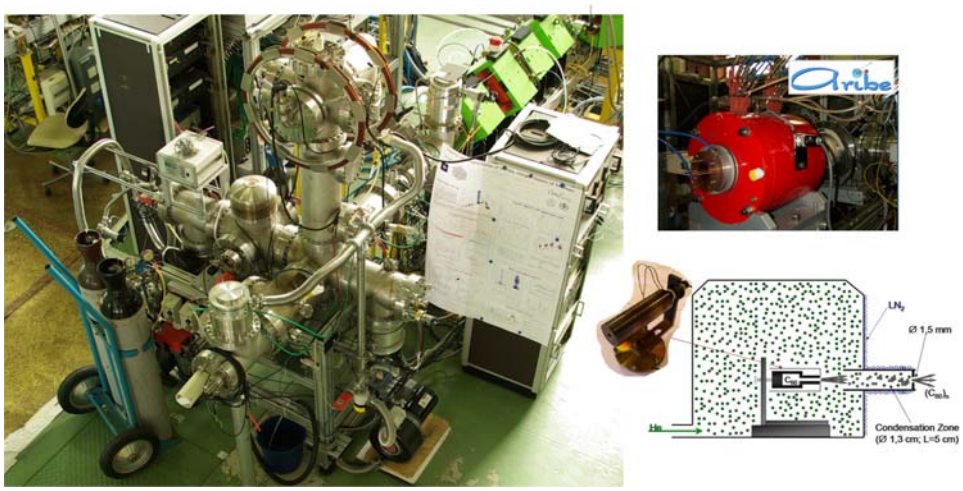

Figure 27 : A gauche, vue d'ensemble du dispositif expérimental (source à gauche, spectromètre temps de vol au centre et ligne de faisceau au fond à droite), où la lentille d'Einzel est visible entre la fin de ligne et la zone d'interaction (sous le tube du spectromètre de temps de vol). Une seconde lentille d'Einzel est également installée en sortie de cette zone pour contrôler les paramètres du faisceau d'ions après collision lors d'une éventuelle analyse en charge (dispositif non usité dans les présentes expériences). A droite : photographie de la source ECR de l'installation ARIBE (en haut) et schéma de la source d'agrégat avec le four utilisé pour évaporer les fullerènes (en bas).

La seule évolution notable fut l'ajout d'une lentille électrostatique (de type Einzel), en aval de la zone d'interaction selon l'axe du faisceau d'ions multichargés (cf. la Figure 27), afin de garantir une focalisation optimum dans cette dernière (essentiel pour conserver la résolution du spectromètre par temps de vol), quelque soit le profil spatial de faisceau délivré par la ligne L3 de l'installation ARIBE, dont la conception permet un transport maximum depuis la zone d'extraction de la source d'ions de type ECR.

b - Propriétés structurelles et physiques

Les agrégats de type van der Waals sont fortement étudiés depuis de nombreuses années, et tout particulièrement ceux de gaz rares puisqu'il est extrêmement aisé de les générer[79], grâce à une détente adiabatique par exemple. Lorsque l'on charge ces agrégats, l'excédant de charge est concentré sur un germe central autour duquel sont repartis les atomes neutres. Par exemple, il a été montré[80] que dans le cas d'un agrégat icosaédrique d'argon simplement chargé constitué de 13 atomes, le système est structurellement basé sur un germe linéaire Ar_3^+. Par ailleurs, dans une expérience récente réalisée par le groupe de Ronnie Hoekstra, au KVI (Groningen), des voies de fragmentation mettant un jeu de fortes asymétries de charges entre les fragments ont été

[79] *Voir par exemple : O. Echt et al., Phys. Rev. A* ***38*** *(1988) 3236.*

[80] *R.L. Johnston, Atomic and Molecular Clusters (Taylor & Francis, London, 2002).*

rapportées ; notamment un effet de localisation de charge a été identifié dans la mesure de fragments Ar^{7+} en corrélation avec des Ar simplement chargés[81].

Ces mesures confirment l'inexistence de communication électrique entre atomes d'argon voisins, conduisant à considérer les agrégats de van der Waals, mêmes chargés, comme de bons isolants. Ces observations sont ainsi en parfait contraste avec tout ce qu'on a pu voir dans la première partie de ce mémoire sur les agrégats métalliques, où les charges excédentaires (mobiles) sont typiquement réparties de manière uniforme sur la surface de l'agrégat.

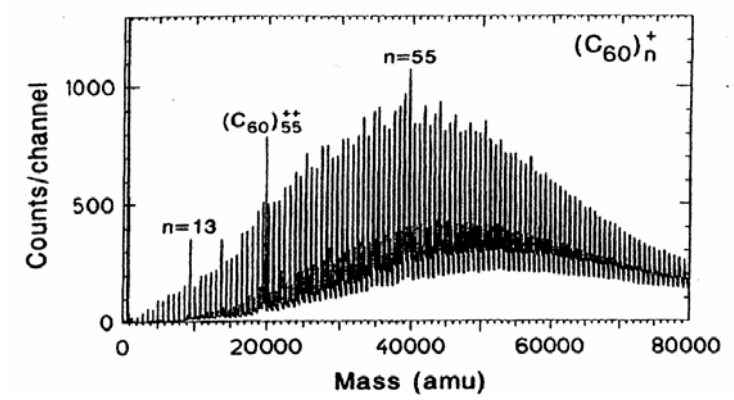

Figure 28 : Spectre de masse obtenu par le groupe de T.P. Martin par photo-ionisation d'agrégats purs de C_{60}. Les surabondances des pics liés aux masses 13 et 55, ainsi que celle correspondant aux agrégats doublement chargés de 55 fullerènes, sont indiquées (voir texte).

Il serait néanmoins intéressant de voir si de telles propriétés électriques persistent dans d'autres agrégats de type van der Waals, dont les constituants sont plus grands ; comme les agrégats moléculaires de fullerènes.

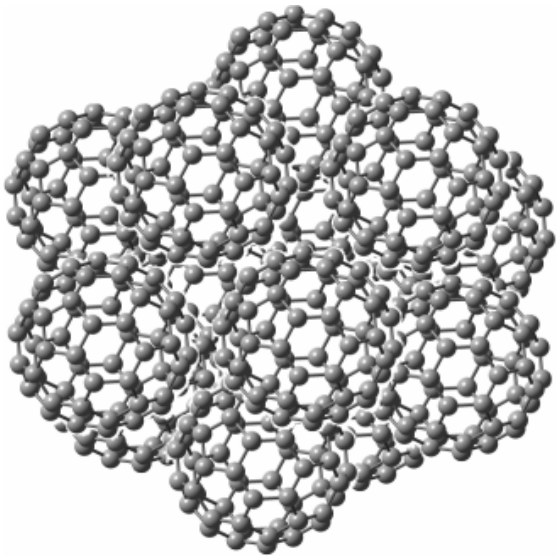

Figure 29 : Structure icosaédrique de l'agrégats $(C_{60})_{13}$.

Les travaux pionniers du groupe de T.P. Martin sur les agrégats de C_{60}, simplement et doublement ionisés, par une technique de photo-ionisation[82], ont montré notamment que les « nombres magiques », comme les tailles n = 13 et 55, observés dans les spectres d'abondance des

[81] *W. Tappe et al., Phys. Rev. Lett.* ***88*** *(2002) 143401.*

[82] *T.P. Martin et al., Phys. Rev. Lett.* ***70*** *(1993) 3079.*

différents agrégats formés (voir la Figure 28), sont dus à des effets de fermeture de couches géométriques, qui confèrent à ces agrégats (de type van der Waals) une structure icosaédrique (voir la Figure 29), alors que les couches géométriques incomplètes subissent des réarrangements structurels similaires à ceux observés dans les agrégats de gaz rares. Par ailleurs, le même groupe a également mis en évidence des transitions structurelles[83], en fonction de la température de l'agrégat, qui sont totalement indépendantes de l'état de charge (q = 1 ou 2) de l'agrégat. Pour les hautes températures, les structures décaédriques ou compacts, de type cubique à faces centrées, sont favorisées. Ces observations ont été de plus confirmées par des calculs de minima globaux d'énergie[84].

Concernant les agrégats mixtes de C_{60} et C_{70}, le groupe de E.E.B. Campbell a également étudié l'influence de la combinaisons des deux types de fullerènes. Ces expériences montrent que le processus de formation n'est aucunement modifié par la présence de molécules de C_{70}, qui présentent une énergie de liaison et une réactivité similaires à celles des C_{60} constituants l'agrégat.

De surcroît, les possibilités de communication électriques entre différentes molécules de fullerène (neutres ou simplement chargées) ont été aussi discutées dans l'optique de leur utilisation en électronique. Dans ces études, l'adjonction d'un « partenaire » conducteur (complexe faisant intervenir des constituants métalliques), servant de « pont » entre les différents fullerènes, est toujours nécessaire. Ceci est donc en faveur, comme c'est le cas dans les agrégats de gaz rare, d'une mobilité de charge quasi-inexistante entre molécules de fullerène constituant des agrégats de fullerènes.

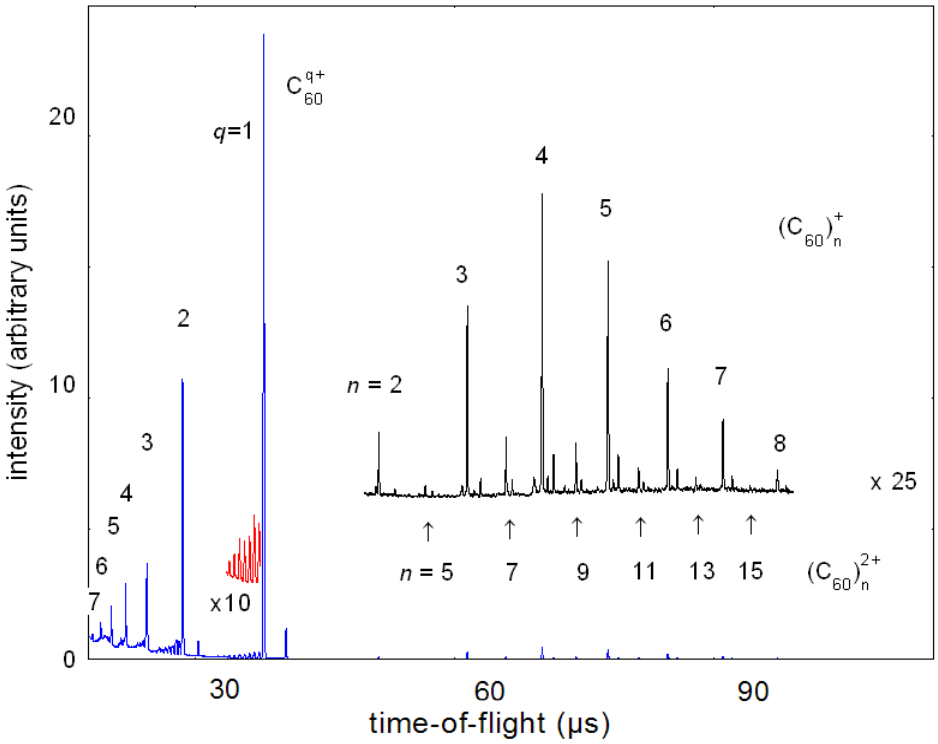

Figure 30 : Spectre de masse de fullerènes et d'agrégats mixtes de C_{60} et C_{70}, ionisés par des Xe^{30+} de 600 keV (T_{four} = 525 °C). Les flèches indiquent les positions des agrégats de C_{60} pairs doublement chargés (pour les détails, voir le texte).

[83] *W. Branz et al., Phys. Rev. B* ***66*** *(2002) 094107.*

[84] *P.J.K. Doyle et al., Phys. Rev. B* ***64*** *(2001) 235409.*

Nous avons donc réalisé des expériences en multi-ionisant les agrégats de fullerènes par impact d'ions lents multichargés Xe^{z+} @ $20\times z$ keV, avec z = 20 - 30 afin de voir si les propriétés structurelles et électroniques décrites ci-dessus se conservent lorsqu'on produit des agrégats plus chargés ($q > 2$).

Sur la Figure 30 est représenté un spectre de masse typique, obtenu suite aux collisions de $(C_{60})_n(C_{70})_m$ avec des ions de Xe^{30+} @ 600 keV. D'une part, sur la partie gauche du spectre (en bleu), on remarque que la multi-ionisation des fullerènes (monomères), présents dans la distribution d'agrégats neutres, domine le spectre. Toutefois, on note la prédominance du pics, lié à la simple ionisation du C_{60}, ainsi que la présence de séries évaporatives pour les fullerènes de charges 1 (mis en exergue sur la Figure 30; partie zoomée en rouge) et 2, qui sont inexistantes sur un spectre d'ionisation de C_{60} seul, comme nous l'avons déjà fait remarquer dans la section 2.1b - . Ces observations marquent une contribution non négligeable de fragments liés à l'existence d'agrégats. Mais, nous y reviendrons en détail dans la suite de ce mémoire (cf. la section 3.3).

D'autre part, sur la partie droite de ce spectre, on voit également la distribution (en noir) d'agrégats mixtes simplement et doublement chargé de $\left[(C_{60})_n(C_{70})_m\right]^{q+}$. En se basant sur les abondances des agrégats doublement chargés, on peut estimer que la distribution se limite à des agrégats dont la taille n'excède pas $n = 16$, puisque l'observation d'agrégats monochargés si grands n'est pas possible avec la configuration de notre spectromètre (« *cut off* » pour des masses d'environ 8000 u.m.a., c'est-à-dire une dizaine de fullerènes). De plus, la distribution des agrégats simplement chargés semble piquée sur les tailles n = 4 ou 5, car la conservation de l'efficacité de détection de systèmes faiblement chargés ayant une grande masse n'est assurée, avec nos conditions de post-accélération, que jusqu'à des masses de l'ordre de 200 atomes de sodium – cf. la section 1.3b - ci-dessus – c'est-à-dire celle d'environ 7 fullerènes. Cependant, pour des températures du four plus importantes (ici, $T_{\text{four}} = 525\,°\text{C}$), donc des pressions de vapeur saturante de fullerènes plus importantes au niveau de la source d'agrégation, il est possible d'obtenir des plus grands agrégats stables, avec des états de charge plus conséquents, comme nous allons le voir dans la suite immédiate de ce mémoire.

3.2 Limite de stabilité et tailles d'apparition

Nous avons formé des agrégats, contenant jusqu'à environ 40 molécules de fullerène, pour une température du four de l'ordre de 590 °C. Dans ces conditions, il est alors possible d'obtenir des agrégats stables jusqu'à des charges q = 5. Sur la Figure 31 (à gauche), nous présentons une partie détaillée de la distribution d'agrégats stables simplement et multiplement chargés, où un agrégat cinq fois chargé est visible (à l'extrême droite du spectre).

La complexité apparente de ce spectre est due à la présence des agrégats mixtes contenant de 1 à 4 fullerènes de C_{70}. L'analyse de ce spectre, par détermination des abondances pour chaque état de charge dans la zone de leur seuil de stabilité (cf. la partie droite de la Figure 31), permet d'extraire les différentes tailles d'apparition, qui sont listées et comparées à celles d'autres types d'agrégats van der Waals ou métalliques, dans le Tableau 2. Les résultats de cette analyse nous conduisent alors aux conclusions suivantes :

1. Les tailles d'apparition observées pour les agrégats de fullerènes sont les plus petites. Seuls 5 fullerènes suffissent à stabiliser deux charges, où 91 atomes d'argon sont nécessaires, et un excédant de 5 charges est supporté par seulement une trentaine de fullerènes alors qu'il faut 92 atomes de sodium ! Toutefois, ceci

peut aisément s'expliquer si on tient compte de la grande taille de ces constituants (nombre de degrés de liberté disponibles très important) et de leur forte polarisabilité.

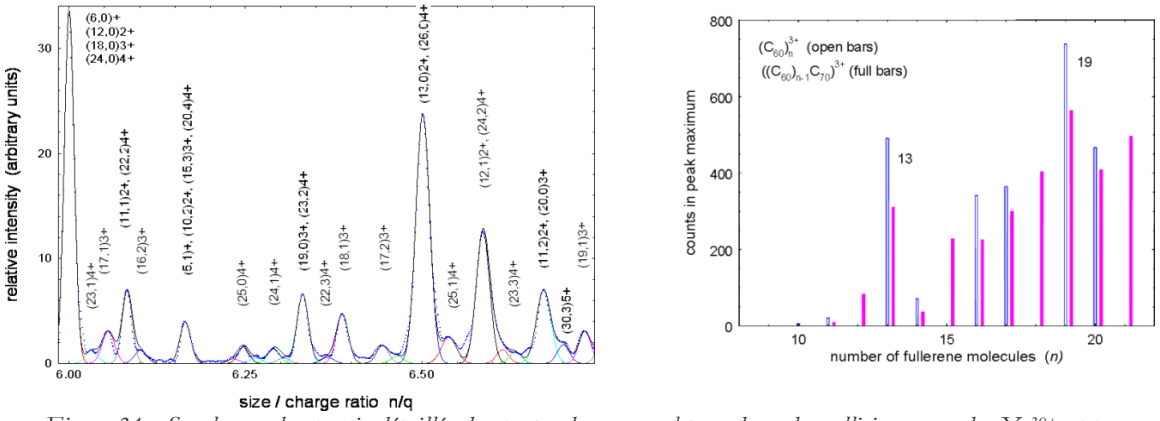

Figure 31 : Sur la gauche, partie détaillée du spectre de masse, obtenu dans des collisions avec des Xe^{30+} et pour une température du four de 590 °C. Les contributions des agrégats multichargés sont nettement visibles ; les notations verticales (n,m)q+ signe les contributions des agrégats $\left[(C_{60})_n(C_{70})_m\right]^{q+}$. Sur la droite, distribution des intensités, dans la région de leur seuil d'apparition, des agrégats purs de C_{60} et mixtes (contenant un fullerène de C_{70}) triplement chargés. Pour les deux espèces, les nombres magiques restent identiques.

2. Selon que la double ionisation est obtenu par impact d'ions multichargés ou par photo-ionisation (avec des pulses laser de l'ordre de la ns), les tailles d'apparition sont sensiblement très différentes : 5 contre environ 25 fullerènes. Ceci reflète l'énorme différence de transfert d'énergie dans ces deux types d'interaction, surtout si on considère le nombre de photons qui peut être absorbé par l'agrégat durant une nanoseconde en regard de ce qu'il se passe dans une collision très périphérique pour un temps de collision de quelques fs. Cette remarque souligne également la forte dépendance des tailles d'apparition vis-à-vis de l'énergie interne de l'agrégat, comme nous l'avons déjà signalé pour les agrégats de sodium, dans la section 1.4a - , de ce mémoire.

Tableau 2 : Tailles d'apparition de différentes sortes d'agrégats multiplement chargés : agrégats de fullerènes (présente expérience), d'argon (données de la référence de la note 79, page - 53 -) et de sodium (donnée de la référence de la note 29, page - 19 -). La valeur entre parenthèses pour q =2 dans le cas des agrégats de C_{60} est celle obtenue par photo-ionisation (cf. note 82, page - 54 -).

q	$(C_{60})_n^{q+}$	$\left[(C_{60})_{n-1}(C_{70})\right]^{q+}$	Ar_n^{q+}	Na_n^{q+}
2	5 (~25)	5	91	25
3	10 (-)	11	226	49
4	21 (-)	22	-	72
5	~33 (-)	~33	-	92

3. Les tailles d'apparition ne sont enfin pas influencées par la présence de molécule de C_{70} dans les agrégats formés ; ces dernières étant quasiment identique pour les agrégats purs de C_{60} et ceux mixtes contenant 1 ou 2 fullerènes (données non détaillées dans le Tableau 2 pour ce derniers cas) quelque soit leur état de charge. Par ailleurs, les intensités relatives des agrégats mixtes par rapport à celles des purs

sont purement statistiques, traduisant les proportions respectives des deux molécules dans la poudre, qui est évaporée dans le four.

Si on s'intéresse maintenant à la distribution en abondance de chaque état de charge individuellement, on remarque des surabondances correspondantes à des effets de couche géométrique. Toutefois, la présence de nombres magiques n'est pas visible pour les agrégats simplement chargés ; due à la faible énergie interne de ces systèmes formés dans des collisions fortement périphériques, entraînant une quasi-absence d'évaporation. De ce fait, puisque le « chauffage » des agrégats lors des collisions augmente avec le degré d'ionisation, on voit, d'une part, une légère surabondance correspondante à la taille n = 13, pour q = 2, et d'autre part, apparaître clairement des séries de nombres magiques pour les états de charge supérieurs : n = 13, 19 et 23, pour q = 3, ainsi que n = 23 et 29 pour q = 4.

On retrouve ici des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas des agrégats de gaz rare simplement chargés, ainsi qu'à ceux observés pour les agrégats de fullerènes simplement et doublement chargés, ce qui signe alors une indépendance structurelle de nos agrégats vis-à-vis de leur état de charge. De même, la présence de quelques molécules de C_{70} ne modifie en rien la structure de l'agrégat qui conserve les mêmes « jeux de nombres magiques », comme le montre la partie gauche de la Figure 31, pour l'état de charge q = 3.

3.3 Mobilité des porteurs de charges en fonction du chargement du système

a - Etude des corrélations entre fragments chargés

Concernant l'évolution des propriétés électriques des agrégats de fullerènes en fonction de l'excédant de charge, si on regarde la première partie du spectre inclusif de temps de vol (toutes multiplicités confondues), on a vu sur la Figure 30, pour une température faible du four $T_{\text{four}} = 525\ °\text{C}$, que la présence de fullerène multiplement chargés était dominante, alors que si on se place à haute température $T_{\text{four}} = 590\ °\text{C}$ (cf. le spectre du haut sur la Figure 32) , la proportion des chaînes évaporatives augmente (surtout pour q =1 et 2) et la distribution de petits fragments simplement chargés (petits agrégats C_k^+ de carbone, avec k < 30) devient prédominante masquant la contribution des fullerènes multichargés pour q > 3. Cette observation est en faveur d'une production de fragments essentiellement monochargés lors des processus de fragmentations liés aux agrégats. La présence de fullerènes multiplement chargés s'explique ainsi par la multi-ionisation des monomères, présents dans la distribution initiale d'agrégats neutres.

Pour confirmer proprement ces hypothèses en faveur de l'existence d'une mobilité des charges dans les agrégats de fullerènes, nous nous sommes servis du fait que les données sont enregistrées « événement-par-événement » par notre système d'acquisition, pour pouvoir étudier les différentes voies de fragmentation en fonction de la multiplicité de l'événement.

Pour les événements de multiplicité égale à 1, qui ne peuvent être liés qu'à des processus d'ionisation, nous retrouvons une distribution quasi-identique à celle que l'on obtient lors de collisions d'un jet moléculaire de C_{60} avec des ions lents multichargés, où l'on observe seulement la multi-ionisation de fullerènes, comme le montre la comparaison des deux spectres de masse sur la Figure 32. On a donc une confirmation que la majeure partie des fragments multichargés vient des processus d'ionisation, laissant la production des séries évaporatives et des petits fragments à la dissociation des agrégats de fullerènes. Toutefois, le spectre à « 1 stop » laisse apparaître des pics ayant des largeurs bien plus fines que celles de ceux du spectre inclusif, surtout pour les états de charge q = 1 et 2, ce qui plaide pour une contribution possible de ces masses dans les événements de plus grandes multiplicités.

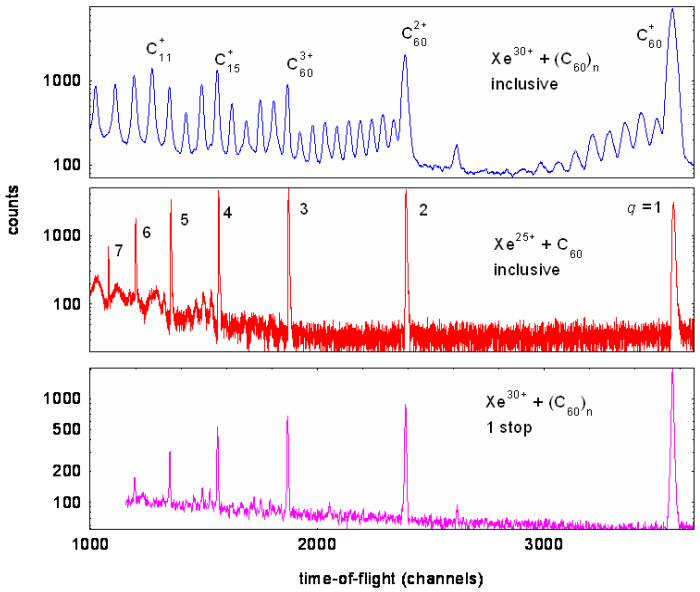

Figure 32 : En haut, première partie du spectre inclusif (ensemble des multiplicités) de temps de vol obtenu suite à des collisions $(C_{60})_n + Xe^{30+}$ *@ 600 keV* ($T_{four} = 590\ °C$). *Au centre, spectre inclusif de temps de vol obtenu dans des collisions* $C_{60} + Xe^{25+}$ *@ 500 keV . En bas, première partie du spectre « 1 stop » (contenant seulement les événement de multiplicité 1) issu de l'analyse du premier spectre (en haut).*

Afin de vérifier cela, nous avons analysé l'ensemble des multiplicités présentes dans les spectres de temps de vol, sachant que les collisions des agrégats de fullerènes avec les ions de xénon multiplement chargés engendre des événements, pouvant produire jusqu'à une quinzaine de fragments chargés corrélés.

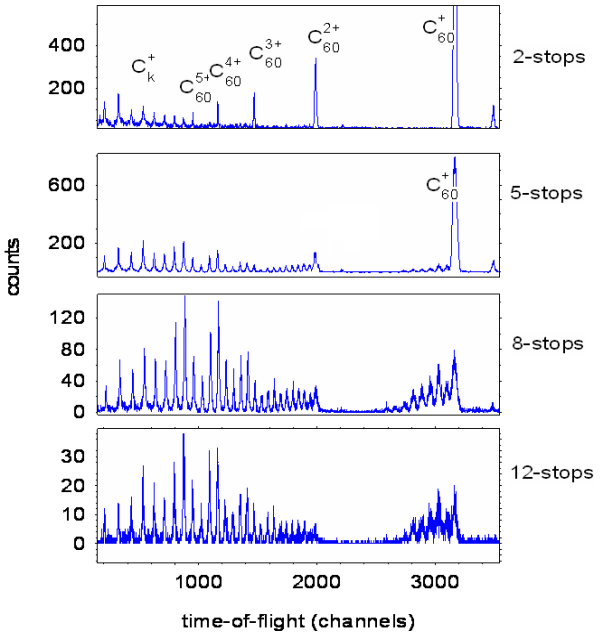

Figure 33 : Spectres « n stops » (n = 2, 5, 8 et 12) obtenus après analyse du spectre de temps de vol lié aux collisions $(C_{60})_n + Xe^{30+}$ *@ 600 keV* ($T_{four} = 525\ °C$).

Sur la Figure 33, on voit alors que la présence de fullerènes multiplement chargés persiste dans le spectre « 2 stops », avec une forte prépondérance du pic lié au C_{60}^{+}. Cette prédominance est conservée jusqu'à la multiplicité m = 6, alors que les fullerènes multichargés ont quasiment disparu dès la multiplicité m = 3. Pour les multiplicités plus élevées (m > 6), les fragments majoritaires deviennent d'abord la série C_{60-2m}^{+} (puisque en fait les autres sont dues à la distribution de petits fragments) puis ensuite la distribution des C_{k}^{+}.

Néanmoins, l'existence de fragments multiplement chargés dans le spectre « 2 stops » peut aisément s'expliquer par les processus de fission (symétrique) des dimères de fullerènes présents dans la distribution initiale des agrégats neutres. L'étude des corrélations entre les deux fragments chargés confirme ce lien et montre une préférence pour des processus de fission symétrique avec une répartition équivalente de la charge sur les deux molécules de fullerène (cf. la partie gauche de la Figure 34). Ceci peut être interprété comme un premier signe en faveur d'une *bonne* mobilité de la charge entre les molécules de fullerène présentes dans l'agrégat.

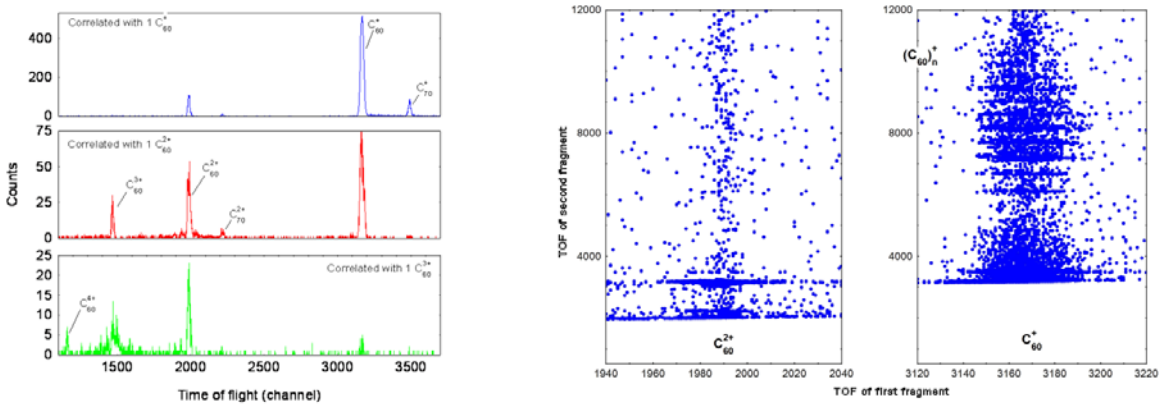

Figure 34 : A gauche, spectres de corrélation avec un fragment C_{60}^{+} (en haut), C_{60}^{2+} (au centre) et C_{60}^{3+} (en bas), extrait de l'analyse de spectre « 2 stops ». A droite, 2 parties du spectre bidimensionnel liant le temps de vol du 1er fragment à celui du second dans les événements de m = 2 ; second fragment lié soit à un C_{60}^{2+} (sur la gauche) et soit à un C_{60}^{+} (sur la droite).

Cette dernière hypothèse est également confortée par le fait que lorsque l'on étudie les corrélations avec la distribution d'agrégats résiduels (plus grands) stables, présente dans le spectre « 2 stops », on fait seulement apparaître des correspondances avec l'émission de fullerènes intacts monochargés (cf. la partie droite de la Figure 34). Ceci peut alors s'expliquer par une redistribution de la charge sur l'agrégat avant fragmentation. D'autant plus qu'avec l'accroissement en multiplicité (cf. la Figure 33), on trouve uniquement des corrélations entre fragments simplement chargés, avec majoritairement d'abord une auto-corrélation entre C_{60}^{+}, jusque m =5, puis entre fullerènes non intacts simplement chargés, qui construisent donc la série des C_{60-2m}^{+}, pour des multiplicités comprises ente 6 et 8, et enfin entre petits agrégats de carbone monochargés, pour les multiplicité supérieures.

In fine, l'étude des abondances dans la distribution de ces petits agrégats de carbone monochargés permet « d'apporter une nouvelle pierre » à la validation de notre hypothèse d'une forte mobilité de charge dans les agrégats de fullerènes. En effet, s'il on compare la distribution, présente dans le spectre à « 9 stop » par exemple (cf. le spectre du haut de la Figure 35), à celle que l'on obtient dans cas de l'ionisation d'un seul C_{60} suite à collision avec soit un Ar^{+} @ 2keV

(cf. le spectre du centre de la Figure 35), soit un Xe^{25+} @ 500 keV en corrélation avec la stabilisation de 3 électrons sur le projectile (cf. le spectre du bas de la Figure 35), on s'aperçoit que les deux premiers spectres de masse sont similaires, se différenciant drastiquement du troisième.

Or, dans la collision d'un ion monochargé avec un fullerène, la multi-fragmentation ne peut être induite pratiquement que thermiquement, lors de collisions centrales, puisque le chargement du fullerène reste faible (essentiellement q =1). Ce processus produit ainsi des fragments simplement chargés (et aussi beaucoup de neutres par évaporation) peu énergétiques et qui peuvent être relativement grands (m/q ~ 30 u.m.a.) Alors que la stabilisation de 3 électrons sur les ions Xe^{25+} est due à des collisions périphériques, qui créent des fullerènes multiplement chargés (état de charge moyen égale à 9 environ) mais plus « froid ». Dans ce dernier cas, la multi-fragmentation est alors signée par la présence de très petits fragments, possédant une forte énergie cinétique (pics élargis dans le spectre de masse).

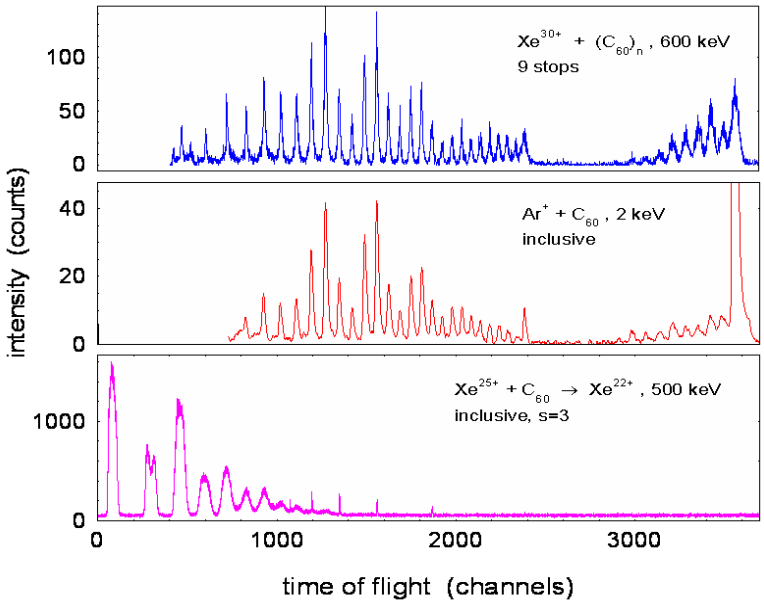

Figure 35 : En haut, spectre « 9 stops » obtenu suite à des collisions $(C_{60})_n + Xe^{30+}$ *@ 600 keV* ($T_{four} = 590\ °C$). *Au centre, spectre de masse observé suite à des collisions* $C_{60} + Ar^{+}$ *@ 2 keV . En bas, spectre de masse observé suite à des collisions* $C_{60} + Xe^{25+}$ *@ 500 keV , où trois électrons ont été stabilisés sur le projectile, ce qui correspond à une multi-ionisation du* C_{60}*; le laissant dans un état de charge moyen de 9.*

On peut ainsi en conclure que dans le cas des agrégats de fullerènes les événements de hautes multiplicités dénotent la multi-fragmentation de fullerènes vibrationnellement excités et simplement chargés, qui ont été émis lors de l'explosion coulombienne d'agrégats de fullerènes multiplement chargés ; ce qui plaide encore une fois pour une redistribution rapide des charges, créées suite la collision, entre les différents fullerènes constituants l'agrégat avant sa fragmentation.

L'ensemble de ces observations soutient donc l'existence d'une grande mobilité des porteurs de charges dans les agrégats chargés de fullerène : ces agrégats contre toutes attentes deviennent conducteurs lorsqu'ils sont chargés !

b - Scénarii de fragmentation

Pour résumer la situation, on peut alors décrire les processus de collision par différents scénarii :

- Pour les collisions avec les monomères présents dans la distribution initiale d'agrégats, on retrouve des résultats similaires à ceux observés ultérieurement via l'utilisation d'un jet moléculaire de fullerènes. On a ainsi des processus de multi-ionisation qui expliquent en grande partie la présence de grands fragments (fullerènes) multichargés dans le spectre de masse inclusif.
- Dans le cas des collisions avec les dimères de fullerènes, la charge globale du système est distribuée équitablement sur les deux constituants. Le dimère chargé fragmente alors sous l'effet de la répulsion coulombienne, ce qui finit d'expliquer la présence de fullerènes multichargés dans le spectre de masse global.
- Enfin pour les collisions mettant en jeu des agrégats plus grands, deux régimes de collision sont possibles. D'une part, pour les collisions périphériques, l'agrégat chargé est créé avec une faible énergie d'excitation et dans un faible état de charges ($q < 6$). Il contribue à la distribution d'agrégats stables, simplement et multiplement chargés, visibles sur le spectre de masse inclusif. D'autre part, dans les collisions plus proches et/ou frontales, un nombre important d'électrons est « arraché » à l'un ou à plusieurs des constituants de l'agrégat, par capture électronique. Les charges excédentaires ainsi que l'énergie d'excitation sont ensuite rapidement redistribuées sur l'ensemble de l'agrégat. Celui-ci émet par la suite, lors de son explosion sous l'effet des forces de répulsion coulombienne, des fullerènes simplement chargés et vibrationnellement excités, qui restent intacts, évaporent des dimères de carbones ou bien multi-fragmentent à leur tour, selon l'importance de leur énergie d'excitation.

Bien entendu, ces scénarii sont tous fortement dépendants de la validité de l'hypothèse selon laquelle l'agrégat de fullerènes, initialement isolant, devient conducteur, avec une forte mobilité des porteurs, lorsqu'il se charge ; la présence de charges excédentaires ne permettant pas une conservation de l'ensemble des liaisons de type van der Waals.

c - Explication de la forte mobilité de charge via le modèle COB

Cette mobilité de charge peut en fait s'expliquer grâce au modèle COB, déjà utilisé pour le processus de fission asymétrique dans les fullerènes de C_{60} (cf. la section 2.2c -), où on considère maintenant l'interaction de deux fullerènes voisins, simulés comme des sphères conductrices parfaites. Cette modélisation donne ainsi les distances critiques de transfert électronique, qui sont rapportées dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Estimation des distances critiques R_i de transfert de i électrons (i = 1 à 3) dans un système $C_{60}^{q+} - C_{60}$. Les distances sont comptées de centre à centre des deux sphères utilisées pour modéliser les fullerènes.

q	1	2	3	4	5
R_1 (en Å)	10,68	11,05	11,48	12,11	12,80
R_2 (en Å)	-	-	10,68	11,00	11,43
R_3 (en Å)	-	-	-	-	10,68

Ces dernières sont bien supérieures à la distance intermoléculaire, calculée de centre à centre, des constituants dans les agrégats multichargés. En effet, pour un agrégat neutre de fullerènes, la distance (centre à centre) entre deux constituants voisins est d'environ 10 Å, si on se base sur des considérations géométriques liées à sa structure icosaédrique. Cette distance rend déjà fortement probable la majorité des transferts calculés. Or, dans un agrégat chargé, la polarisation, qui s'exerce entre un fullerène chargé et ses voisins restés neutres (d'autant plus que les fullerènes sont des molécules à forte polarisabilité), permet une réduction de cette distance plus ou moins forte, selon l'état de charge, facilitant les transferts électroniques.

Les résultats de ce modèle valident donc notre hypothèse et permettent de confirmer la modification de propriété électrique, que subit un agrégat de fullerènes lors de son chargement, passant d'un état d'isolant à celui d'un bon conducteur.

3.4 Cas particulier de la dissociation du dimères

Les processus de fission symétrique étant assez rares dans la physique de agrégats. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les processus de fragmentation liés aux dimères multiplement chargés de fullerène. Evidement, ces systèmes ne peuvent conduire qu'à une fission symétrique vis-à-vis de la masse des fragments. Mais, la symétrie de charge observée pour les deux résidus de la dissociation mérite qu'on s'y attarde.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'énergie cinétique des fullerènes, émis lors de la fission d'un dimère. Or, cette mesure s'avère délicate lorsque la charge initiale est paire, puisque dans ce cas, on se retrouve avec l'émission de deux fragments identiques. La qualité de l'électronique de détection doit donc être investiguée en détail, afin d'éliminer les problèmes liés aux détections de rebond et d'estimer la réponse temporelle précise de l'ensemble du système de détection (estimation du temps mort).

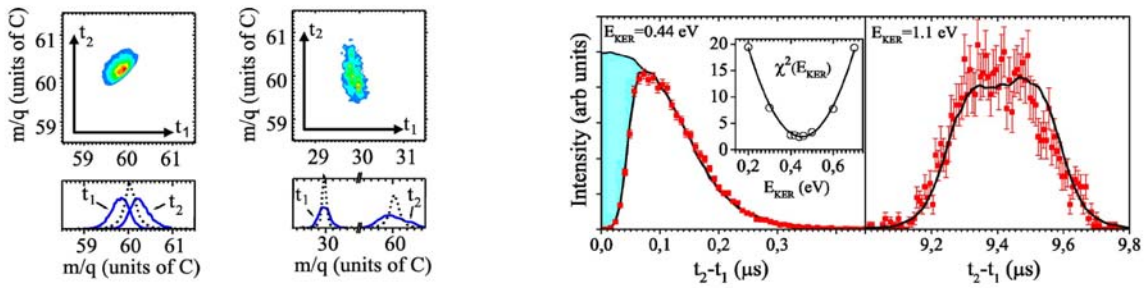

Figure 36 : Sur la gauche, deux parties du spectre de corrélation à « 2 stops » liées aux processus de fission $(C_{60})_2^{2+} \rightarrow C_{60}^{+} + C_{60}^{+}$ *et* $(C_{60})_2^{3+} \rightarrow C_{60}^{2+} + C_{60}^{+}$. *Les distributions simulées en temps de vol des deux fragments, respectivement* t_1 *et* t_2*, sont représentées en dessous ; à titre de comparaison, les distributions en pointillées, qui sont celles liées aux événements de simple capture électronique de monomères présents dans le spectre à « 1 stop », sont indiquées. Sur la droite, les spectres de différence en temps de ces deux fissions sont donnés. Les données expérimentales (en rouge) et simulées (trait noir) sont comparées, permettant d'extraire de la simulation le KER lié au processu de fission. Dans le processus* $(C_{60})_2^{2+} \rightarrow C_{60}^{+} + C_{60}^{+}$*, la zone en bleu représente les événements non détectés expérimentalement, à cause du temps mort de détection et l'insère montre l'optimisation du KER par ajustement statistique (voir texte).*

Nous avons alors simulé les différentes trajectoires possibles des fragments à l'intérieur du temps de vol et ensuite reconstruit, par méthode Monte-Carlo, les différents spectres de temps de vol (cf. la Figure 36). On peut ainsi comparer les spectres mesurés et simulés de différence en

temps $(t_2 - t_1)$ entre les deux fragments. L'ajustement de la simulation par réduction du χ^2_{red} fournit alors la valeur du KER mis en jeu dans le processus de fission. De plus, dans les cas où deux fragments identiques résultent de la fission, le modèle à permis de montrer qu'il existe dans notre expérience un temps mort de (45 ± 12) ns, entraînant une perte d'environ 25% des événements qui se retrouve faussement enregistré dans le spectre à « 1 stop » (l'exemple de la fission du $(C_{60})_2^{2+}$ est donné sur la Figure 36). Toutefois, cette perte, liée à des événements très proches en temps, n'influence pas les valeurs du KER de façon significative ici.

Tableau 4 : Rapports de branchement et énergie cinétique des fragments dans le processus de fission symétrique des $(C_{60})_2^{q+}$.

Espèce	Voie de dissociation	RB (%)	E_{KER} (eV)
$(C_{60})_2^{2+}$	$C_{60}^{+} + C_{60}^{+}$	100	0,44 ± 0,02
$(C_{60})_2^{3+}$	$C_{60}^{2+} + C_{60}^{+}$	100	1,1 ± 0,1
$(C_{60})_2^{4+}$	$C_{60}^{2+} + C_{60}^{2+}$ $C_{60}^{3+} + C_{60}^{+}$	~95 ~5	2,2 ± 0,2 -
$(C_{60})_2^{5+}$	$C_{60}^{3+} + C_{60}^{2+}$ $C_{60}^{4+} + C_{60}^{+}$	~94 ~6	1,7 ± 0,3 -
$(C_{60})_2^{6+}$	$C_{60}^{3+} + C_{60}^{3+}$ $C_{60}^{4+} + C_{60}^{2+}$	~94 ~6	5,6 ± 0,7 -
$(C_{60})_2^{7+}$	$C_{60}^{4+} + C_{60}^{3+}$ $C_{60}^{5+} + C_{60}^{2+}$	~90 ~10	7,9 ± 1,6 -

Les valeurs de KER, déduites par cette méthode, pour les différents états de charge des dimères, sont regroupées dans le Tableau 4. Dans ce dernier, nous avons également indiqué les résultats des calculs des différents rapports de branchement (RB).

Ces résultats confirment la forte tendance (toujours supérieure à 90 %) des dimères multichargés à séparer leurs charges de la manière la plus équitable sur chaque constituant, ce qui peut s'expliquer par une tentative du système de minimiser son énergie coulombienne lors de sa relaxation. Cette hypothèse est renforcée par le fait que dans les dimères mixtes $[C_{60}C_{70}]^{q+}$, la fission symétrique produit des fragments tels que le fullerène de C_{70} (qui contient le plus de degrés de liberté disponibles) est toujours le plus chargé.

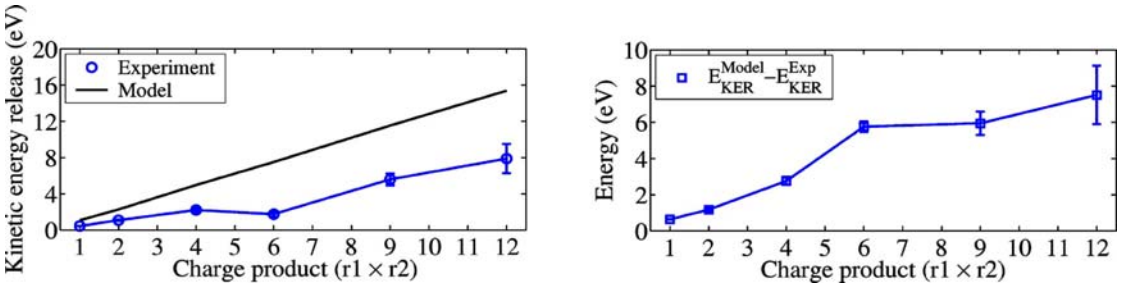

Figure 37 : Comparaison entre l'évolution expérimentale et théorique du KER en fonction du produit des charges des deux fragments, dus à une fission symétrique d'un dimère de C_{60} multiplement chargés.

Par ailleurs, l'utilisation du modèle COB permet également d'estimer l'énergie cinétique des deux fragments émis lors du processus de fission. Les résultats de cette modélisation sont présentés, et comparés aux valeurs expérimentales, sur la Figure 37. On note une différence entre ces valeurs théoriques et expérimentales, qui est d'environ un facteur deux pour les plus grands états de charge initiaux, en faveur de la théorie. Cet écart montre qu'expérimentalement une partie non négligeable de l'énergie de répulsion coulombienne est convertie en énergie vibrationnelle, indiquant une sensible déformation du système lors du processus de fission ; effet qui ne peut être pris en compte par le modèle, où les fullerènes sont assimilés à des sphères *rigides « gelés »* et conductrices.

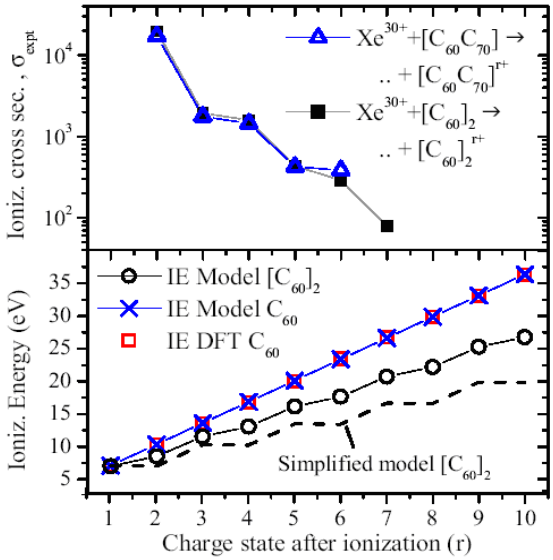

Figure 38 : En haut, évolution en fonction de la charge des sections efficaces de multi-ionisation des dimères purs et mixtes de fullerènes. Les valeurs pour les dimères mixtes sont corrigées selon les proportions initiales des deux espèces dans la poudre du four, afin que les résultats soient présentés à une même échelle. En bas, évolution théorique du potentiel d'ionisation en fonction de la charge : le « IE DFT » est un calcul via la Density Functional Theory[85] *sur le monomère de C_{60}, les « IE Model » sont les résultats du modèle COB pour le monomère et le dimère, et le « Simplified model » dénote l'utilisation du modèle COB en négligeant l'évolution du potentiel d'interaction avec la charge du dimère.*

Nous avons également, par comptage des événements, de multiplicité égale à 2, qui contribuent à ces processus de fission symétrique, déterminé les sections efficaces relatives de multi-ionisation $\sigma^q_{\exp}$ des dimères $(C_{60})^{q+}_2$ et $[C_{60}C_{70}]^{q+}$ pour $2 \leq q \leq 7$. Cette méthode s'appuie bien évidemment sur le fait que les dimères multichargés sont instables et que la possibilité de fragmentation individuelle d'une cage de fullerènes suite à ce processus de dissociation est négligeable. De plus, les données ont été corrigées afin de prendre en compte les événements perdus à cause de l'existence du temps mort de détection.

De façon très surprenante, les résultats font clairement apparaître, dans les deux cas, une oscillation de $\sigma^q_{\exp}$ entre les charges q paires et impaires, qui se superpose à la tendance linéairement décroissante en fonction de la charge (cf. la Figure 38, partie haute). Cette

[85] *S. Diaz-Tendero et al., J. Chem. Phys.* ***123*** *(2005) 184306.*

observation est en total contraste avec le comportement « lisse » des évolutions de section efficace d'ionisation mesurées dans le cas des monomères de C_{60}. Or, cette oscillation ne peut en aucun cas être attribuée à un problème de traitement des données via notre procédure corrective des temps morts, puisque les données liées aux $[C_{60}C_{70}]^{q+}$, qui n'ont aucun besoin d'être corrigées, font apparaître le même comportement.

De même, on peut calculer, dans le cadre du modèle COB, qui donne de très bons résultats pour le cas des monomères de C_{60}, les énergies d'ionisation (IE) des dimères de C_{60}, en considérant que :

$$\begin{cases} IE(q) = W + \dfrac{q}{2a} + \Delta U(q) & \text{pour } q = 1, 3, \ldots \\ IE(q) = W + \dfrac{q-1}{2a} + \Delta U(q) & \text{pour } q = 2, 4, \ldots \end{cases},$$

où W est le potentiel d'extraction, a le rayon d'une molécule de C_{60} et $\Delta U(q) = U(q) - U(q-1)$ est la différence d'énergie d'interaction entre les deux sphères. Là encore, une oscillation paire/impaire apparaît (cf. la partie du bas de la Figure 38).

Ces résultats semblent suggérer que les dimères dans des états de charges pairs soient produits dans des collisions plus proches, puisqu'en aucun cas des considérations de présence plus ou moins longue d'électrons sur l'un où l'autre des fullerènes du dimère avant dissociation ne peut être prises en compte aux vues de l'échelle de temps (subfemtoseconde) du réarrangement électronique.

3.5 Comparaison des tailles d'apparition avec les valeurs théoriques

Enfin, dans le but de confronter nos résultats expérimentaux et partant du fait qu'un dimère de fullerènes doublement chargé est instable, nous avons calculé les tailles d'apparition des agrégats de fullerène multiplement chargés via un modèle phénoménologique, prenant en compte les résultats sur la mobilité de charge et s'appuyant sur les considérations suivantes :

1. le nombre n de molécules de fullerène constituant l'agrégat doit être suffisant pour permettre que deux C_{60} simplement chargés ne soient pas des voisins immédiats dans l'agrégat.
2. L'énergie liant un C_{60} simplement chargé à ses fullerènes voisins neutres doit être supérieure à celle de répulsion coulombienne due à la somme des interactions $C_{60}^{+} - C_{60}^{+}$ entre les fullerènes simplement chargés présents dans l'agrégat.

Tableau 5 : Comparaison des valeurs expérimentales de tailles d'apparition des agrégats de fullerènes multiplement chargés avec celles déduites du modèle phénoménologique et calculées dans le cadre du modèle de la « goutte liquide » (voir texte).

q	$(n_{\text{app}})_{\text{exp}}$	$(n_{\text{app}})_{\text{mod}}$	$(n_{\text{app}})_{\text{théo}}$
2	5	5	7
3	10	10	13
4	21	23	23
5	~33	-	31

Les résultats de ce modèle sont comparés, dans le Tableau 5, aux valeurs expérimentales (cf. la section 3.2) ainsi qu'aux résultats théoriques les plus récents[86], obtenus via un modèle sans variable ajustable, basé sur celui de la goutte liquide (cf. la section 1.2a -), montrant dans les deux cas un excellent accord.

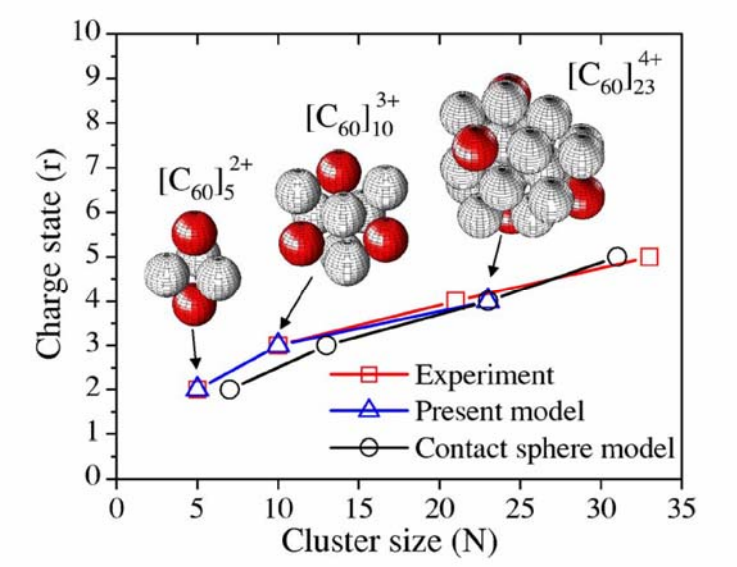

Figure 39 : Structures des agrégats chargés de fullerènes à leur seuil d'apparition, dont les valeurs expérimentales et déduites des modèles sont rappelées.

Par ailleurs, puisque les nombres magiques des agrégats multichargés de fullerènes indiquent que ces derniers ont des structures icosaédriques, nous nous sommes basés sur de telles géométries pour modéliser la forme des agrégats aux différents seuils d'apparition, où la distribution des charges est choisie pour minimiser l'énergie coulombienne du système. Ces structures sont présentées sur la Figure 39.

3.6 Perspectives

L'évolution de l'intérêt de notre groupe pour cette thématique est similaire à celui concernant les expériences sur les monomères de fullerène (cf. section 2.5 ci-dessus), puisque nous nous sommes réorientés, depuis quelques années, sur des études liés à la stabilité ou à la réactivité d'agrégats moléculaires ou de systèmes complexes d'intérêt biologique (cf. la deuxième partie de ce mémoire).

Seules quelques expériences viennent juste ou seront prochainement réalisées sur des agrégats de fullerènes de C_{70} et d'endofullerènes de C_{82}@La. Elles sont focalisées sur l'étude des dimères multiplement chargés et ont pour objectif principal de regarder l'effet des structures des constituants sur les transferts d'énergie liés aux mesures de KER dans les processus de fission et sur les oscillations des potentiels d'ionisations, afin de mieux comprendre les phénomènes sous-jacents qui sont à leur origine.

[86] *M. Nakamura and P.-A. Hervieux, Chem. Phys. Lett.* ***428*** *(2006) 138.*

3.7 Bibliographie liée

VOLUME 91, NUMBER 21 PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 21 NOVEMBER 2003

Highly Charged Clusters of Fullerenes: Charge Mobility and Appearance Sizes

B. Manil, L. Maunoury, and B. A. Huber
Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL)—CEA-CNRS-ENSICaen, rue Claude Bloch, BP 5133, F-14070 Caen Cedex 05, France

J. Jensen, H.T. Schmidt, H. Zettergren, and H. Cederquist
Physics Department, Stockholm University, SCFAB, S-106 91 Stockholm, Sweden

S. Tomita and P. Hvelplund
Department for Physics and Astronomy Aarhus, University of Aarhus, DK-8000 Århus C, Denmark
(Received 15 July 2003; published 21 November 2003)

Clusters of fullerenes $(C_{60}, C_{70})_n$ are produced in a gas aggregation source and are multiply ionized in collisions with highly charged $Xe^{20+,30+}$ ions. Their stabilities and decay processes are analyzed with high-resolution time-of-flight mass spectrometry. Fullerene clusters in charge states up to $q = 5$ have been observed and appearance sizes are found to be as small as $n_{app} = 5$, 10, 21, and 33 for $q = 2$, 3, 4, and 5, respectively. The analysis of the multicoincident fragmentation spectra indicates a high charge mobility. This is in contrast to charge localization effects which have been reported for Ar_n^{q+} rare gas clusters. Clusters of fullerenes are found to be conducting when multiply charged.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.215504 PACS numbers: 61.48.+c, 36.40.Qv, 36.40.Wa

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 235 (2005) 419–424

NIM B Beam Interactions with Materials & Atoms

www.elsevier.com/locate/nimb

Fragmentation of charged fullerene dimers: Kinetic energy release

B. Manil [a,*], L. Maunoury [a], J. Jensen [b,1], H. Cederquist [b], H.T. Schmidt [b], H. Zettergren [b], P. Hvelplund [c], S. Tomita [c,2], B.A. Huber [a]

[a] *Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Laser (CIRIL), CEA-CNRS-ENSICaen, Bd Henri Becquerel, BP 5133, F-14070 Caen Cedex 05, France*
[b] *Department of Physics, Stockholm University, SCFAB, S-106 91 Stockholm, Sweden*
[c] *Department of Physics and Astronomy Aarhus, University of Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Denmark*

Available online 25 May 2005

Abstract

We have performed an experimental study of highly charged clusters of fullerenes produced in slow collisions with highly charged ions. Collision products are analysed with respect to their mass to charge ratio and their initial kinetic energy by a linear time-of-flight mass spectrometer. An event-by-event data registration mode allows to study the correlation between the different detected fragments. In this paper, we focus on the kinetic energy releases (KER) in the fragmentation of charged dimers of fullerenes. The results are compared with theoretical values obtained from the conducting sphere model.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 36.40.Qv; 36.40.Wa; 61.48.+c

Keywords: Clusters; Highly charged ions; Mass spectrometry; KER; Fullerenes

PHYSICAL REVIEW A **75**, 051201(R) (2007)

Even-odd effects in the ionization cross sections of $[C_{60}]_2$ and $[C_{60}C_{70}]$ dimers

H. Zettergren, H. T. Schmidt, P. Reinhed, and H. Cederquist
Department of Physics, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden

J. Jensen
Angstrom Laboratory, Uppsala University, Box 534, SE-75121 Uppsala, Sweden

P. Hvelplund
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Denmark

S. Tomita
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-0006, Japan

B. Manil, J. Rangama, and B. A. Huber
Centre Interdisciplaire de Recherches Ions Lasers (CIRIL), Boulevard Henry Becquerel, Boîte Postale 5133, F-14070 Caen Cedex 05, France

(Received 8 August 2006; published 8 May 2007)

We report strong even-odd effects in multiple ionization yields of van der Waals dimers in slow $Xe^{30+}+[C_{60}]_2([C_{60}C_{70}]) \rightarrow \cdots + [C_{60}]_2^{r+}([C_{60}C_{70}]^{r+})$ electron-transfer collisions as functions of $r \leq 7$. This behavior may be due to even-odd variations in the sequences of dimer ionization energies as calculated with an electrostatic model including an electrical fullerene-fullerene contact at the $19a_0$ center-center separation in $[C_{60}]_2^+$. Prompt dissociations predominantly yield *intact* fullerenes $[C_{60}]_2^{r+} \rightarrow C_{60}^{r_1+} + C_{60}^{r_2+}$ in the same ($r_1 = r_2$, even r) or nearby ($r_1 = r_2 \pm 1$, odd $r > 1$) charge states.

DOI: 10.1103/PhysRevA.75.051201 PACS number(s): 36.40.Qv, 36.40.Wa, 61.48.+c

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®

International Journal of Mass Spectrometry 252 (2006) 117–125

International Journal of Mass Spectrometry

www.elsevier.com/locate/ijms

Fullerene collisions and clusters of fullerenes

O. Kamalou[a], B. Manil[a], H. Lebius[a], J. Rangama[a], B.A. Huber[a,*], P. Hvelplund[b], S. Tomita[c], J. Jensen[d], H.T. Schmidt[e], H. Zettergren[e], H. Cederquist[e]

[a] *Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL) CEA-CNRS-ENSICAEN, Bd. Henri Becquerel, BP 5133, F-14070 Caen, France*
[b] *Department for Physics and Astronomy, Aarhus University, DK-8000 Aarhus C, Denmark*
[c] *Institute for Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-0006, Japan*
[d] *Division of Ion Physics, Angström Laboratory, Uppsala University, Box 534, SE-75121 Uppsala, Sweden*
[e] *Physics Department, Stockholm University, AlbaNova University Center, S-10691 Stockholm, Sweden*

Received 9 December 2005; received in revised form 21 December 2005; accepted 21 December 2005
Available online 20 March 2006

Abstract

Electron capture processes were studied in glancing collisions between multiply charged C_{60}^{q+} ions and neutral C_{60} molecules at low collision energies where nuclear stopping dominates the interaction (typical energy: 10 keV; velocity $v = 0.024$ a.u.). In addition, clusters of fullerenes were multiply ionized in collisions with highly charged slow ions and their fragmentation spectra were measured by applying multi-coincidence techniques in a second, separate experiment. Through the first experiment we show that non-fragmenting electron capture collisions do not produce free electrons in C_{60}^{q+}–C_{60} collisions ($q = 1$–5), i.e., the cross sections for transfer ionization processes are negligible in this charge state regime. This is in contrast to the case of atomic projectile ions where transfer ionization processes, as e.g., $C^{q+} + C_{60} \rightarrow C^{(q-r)+} + C_{60}^{r+} \rightarrow C^{(q-r+1)+} + C_{60}^{r+} + e^-$, are strong for $q > 2$. These results are rationalized by means of the classical over-the-barrier model for electron transfer between two C_{60} molecules, or between an atomic ion and a C_{60} molecule, where the molecules are modeled as conducting spheres. Further, the same model may also be used as a basis for understanding the present observations of limitations in the maximum numbers of charges, which might be transferred in non-fragmenting C_{60}^{q+}–C_{60} collisions ($q/2$ for even q and $(q+1)/2$ for odd q) and in C^{q+}–C_{60} collision (here up to q charges may be transferred). In the same experiment, we have further measured scattering angles, θ, and energy losses, ε, for the fullerene projectiles in C_{60}^{q+}–C_{60} collisions and we have found low values for both θ and ε, which, however, increase with the number of C_2-units lost from the projectile fullerene in electron capture collisions. The critical distances for electron transfer which are deduced from the C_{60}^{q+}–C_{60} collision experiment and the Zettergren model are then used to explain the high charge mobility between the individual C_{60} molecules in charged $(C_{60})_n$ van der Waal's clusters of fullerenes, which we observe in the second experiment.
© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 3470; 3450.Bw; 3640.QV; 3640.Wa

Keywords: Fullerene; Collision; Fragmentation

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **126**, 224303 (2007)

Stabilities of multiply charged dimers and clusters of fullerenes

Henning Zettergren,[a] Henning T. Schmidt, Peter Reinhed, and Henrik Cederquist
Physics Department, Stockholm University, AlbaNova University Center, SE-106 91 Stockholm, Sweden

Jens Jensen
Division of Ion Physics, Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 534, SE-75121 Uppsala, Sweden

Preben Hvelplund
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, DK-8000, Aarhus C, Denmark

Shigeo Tomita
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-0006, Japan

Bruno Manil, Jimmy Rangama, and Bernd A. Huber
Centre Interdisciplinaire Recherches Ions Lasers (CIRIL), rue Claude Bloch, BP 5133, F-14070 Caen Cedex 05, France

(Received 7 March 2007; accepted 1 May 2007; published online 12 June 2007)

The authors find even-odd variations as functions of r ($\leqslant 7$) for multiple ionization of van der Waals dimers in slow $Xe^{30+}+[C_{60}]_2([C_{60}C_{70}]) \rightarrow \cdots + [C_{60}]_2^{r+}([C_{60}C_{70}]^{r+})$ electron-transfer collisions. This even-odd behavior is in sharp contrast to the smooth one for fullerene monomers and may be related to even-odd effects in dimer ionization energies in agreement with results from an electrostatic model. The kinetic energy releases for dimer dissociations [predominantly yielding intact fullerenes $[C_{60}]_2^{r+} \rightarrow C_{60}^{r1+}+C_{60}^{r2+}$ in the same ($r1=r2$) or nearby ($r1=r2\pm 1$) charge states] are found to be low in comparison with the corresponding model results indicating that internal excitations of the separating (intact) fullerenes are important. Experimental appearance sizes for the heavier clusters of fullerenes $[C_{60}]_n^{r+}$ ($n>3$ and $r=2-5$) compare well with predictions from a new nearest-neighbor model assuming that r unit charges in $[C_{60}]_n^{r+}$ are localized to r C_{60} molecules such that the Coulomb energy of the system is minimized. The system is then taken to be stable if (i) two (singly) charged C_{60} are not nearest neighbors and (ii) the r C_{60}^+ molecules have binding energies to their *neutral* nearest neighbors which are larger than the repulsive energies for the $(r-1)$ $C_{60}^+-C_{60}^+$ pairs. Essential ingredients in the nearest-neighbor model are cluster geometries and the present results on dimer stabilities. © *2007 American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.2743433]

EDIFICES MOLECULAIRES D'INTERET BIOLOGIQUE

Notre équipe s'est intéressée, depuis maintenant 6 ans (c'est-à-dire à l'époque où je l'ai rejointe), aux processus de fragmentation et de réactivité de petites molécules ou de systèmes plus complexes d'intérêt biologique : ces études faites d'abord de façon occasionnelle, puis dans le cadre d'expériences effectuées à Aarhus avec la GAS collaboration, sont devenues, depuis deux ans, une des activités principales du groupe (et actuellement ma thématique centrale de recherche), comme nous allons le voir dans cette partie de mon mémoire.

1- Généralités radiobiologiques

Depuis une dizaine d'années, l'intérêt scientifique pour l'étude de l'interaction des rayonnements ionisants avec les cellules vivantes n'a cessé de croître. Celui-ci est évident connecté à l'augmentation de l'utilisation des radiations ionisantes (ondes électromagnétiques, faisceaux d'ions et d'électrons), notamment en médecine ou dans l'industrie, dans des buts thérapeutiques ou diagnostiques. Par exemple, l'irradiation de tumeurs malignes par des protons de haute énergie ou par des ions lourds est désormais devenue un moyen de traitement courant et prometteur de certains cancers, puisque ces techniques permettent un dépôt d'énergie localisé à une profondeur, qui dépend de l'énergie et du type de particules ionisantes, dans ce que l'on nomme le pic de Bragg.

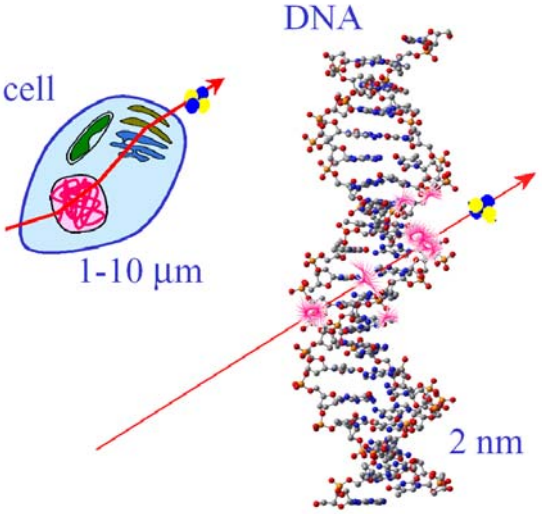

Figure 40 : Schéma montrant le passage d'un alpha de haute énergie à travers une cellule vivante. La particule peut alors interagir à l'échelle macroscopique avec le matériel contenu dans le noyau cellulair ou avec les molécules d'eau du cytoplasme. Au niveau mésoscopique l'action sur la molécule d'ADN est aussi bien provoquée par l'ion primaire que par les particules secondaires générées, par son passage dans la cellule.

Or, la létalité des cellules est induite par une succession d'évènements dans un milieu cellulaire complexe. Les conséquences biologiques d'une exposition à un rayonnement sont de ce fait encore mal maîtrisées, que ce soit à des fins thérapeutiques ou préventives (accidents nucléaires, conquête spatiale). De nombreuses études ont été alors menées afin de comprendre ces phénomènes dans l'interaction de radiation de haute énergie avec des cellules vivantes[87]. Très vite, il est apparu que cette létalité n'est pas seulement liée à la dose déposée mais dépend plutôt de la manière dont cette énergie est déposée à l'échelle nanométrique, et notamment sur la molécule d'ADN (cf. la Figure 40).

D'autre part, des expériences[88], effectuées à l'échelle mésoscopique, sur des molécules d'ADN ou des grands segments de celle-ci, en phase aqueuse, ont clairement montré que les plus sévères conséquences du phénomène d'irradiation étaient toujours liées à l'endommagement de la molécule d'ADN, via la production de *cassures simple brin (SSB for Single Strand Break)* et *double brins (DSB for Double Strand Break)* – voir la Figure 41 – et notamment dans le regroupement de ce type de lésions[89], qui rend quasi-improbable une réparation sans mutation de la structure en double hélice de la molécule.

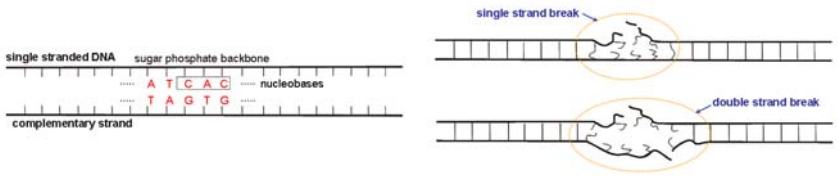

Figure 41 : A gauche, schéma d'une séquence de la molécule d'ADN, où les deux brins, qui composent l'ossature (sucre-phosphate), sont codé complémentairement grâce aux bases nucléiques (adénine, thymine, cytosine et guanine). A droite, schématisation d'une cassure simple (en haut) et double (en bas) brins.

Par ailleurs, les effets biologiques sur les cellules vivantes dus aux radiations ionisantes ne résultent pas seulement de l'impact direct des quanta de grande énergie du rayonnement. Des particules secondaires telles que des électrons, des radicaux et des ions (monochargés ou multichargés) de basse énergie sont également formées dans la trace. En effet, les phénomènes ionisants, dans des traces d'ions, peuvent être décrits par trois étapes successives : physique, physico-chimique et chimique. La première étape consiste au dépôt d'énergie lui-même, ionisation par collision, absorption d'un photon, tandis que la deuxième étape de post-irradiation, très rapide (pour des temps allant jusqu'à quelques 10^{-12} s) concerne la production des espèces radicalaires primaires par fragmentation d'espèces ioniques, essentiellement via la radiolyse de l'eau présente dans la cellule. Enfin, dans un troisième temps a lieu une succession de réactions chimiques induites par les radicaux produits, pouvant également conduire aux dommages sur le matériel génétiques de la cellule. L'interaction de ces particules secondaires avec l'environnement biologique est, par conséquent, également responsable soit directement, soit indirectement, d'une fraction des dommages biologiques induits dans une cellule.

La gravité de l'endommagement cellulaire provoqué par ces particules secondaires a tout d'abord été mise en évidence par les travaux pionniers du groupe de L. Sanche, qui ont démontré que des électrons de basse énergie pouvaient engendrer des cassures simple et double brins[90] sur des molécules d'ADN plasmide (présentes que dans les bactéries, de forme généralement

---

[87] *Pour une revue, consulter par exemple : C. von Sonntag, The Chemical Basis for Radiation Biology (Taylor & Francis, London, 1987) et Free-Radical-Induced DNA Damage and its Repairs (Springer, New York, 200)*

[88] *Voir par exemple : B. Fayard et al., Radiat. Res.* ***157*** *(2002) 128*

[89] *K.M. Prise et al., Carcinogenesis* ***20*** *(1999) 905.*

[90] *B. Boudaiffa et al., Science* ***287*** *(2000) 1658 ; X. Pan et al, Phys. Rev. Lett.* ***90*** *(2003) 208102.*

circulaire et pouvant se répliquer de façon autonome), y compris pour les électrons d'énergie cinétique nulle qui peuvent déjà induire une cassure simple brin[91] ; le maximum de l'endommagement étant situé entre 0 et 3 eV. De même, le groupe C. Le Sech a mis en évidence la production de cassure simple et double brin dans de l'ADN plasmide irradié par des ions d'argon monochargés, ayant une énergie de l'ordre du keV, ce qui place ces collisions dans la région du pic de Bragg.

Néanmoins, la compréhension fine de ses processus nécessite une interprétation de l'interaction entre l'électron (l'ion) et la molécule d'ADN à l'échelle moléculaire. La complexité de la (gigantesque) molécule d'ADN ne permet d'extraire directement ce type d'informations. C'est pour cette raison que de nombreuses équipes ont choisi de travailler sur de petites molécules d'intérêt biologique en phase gazeuse, afin de faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans le cas des électrons de basse énergie, les groupes de L. Sanche[92] et T. Märk[93] ont montré que le processus d'attachement électronique dissociatif sur des bases nucléiques, isolés en phase gazeuse, présente des résonances pour des énergies très similaires à celles observées pour la production de cassures simple brin de l'ADN induites par les électrons de basse énergie. Ces expériences permettent ainsi de montrer qu'un processus d'attachement dissociatif se cache derrière ce type d'endommagement de l'ADN.

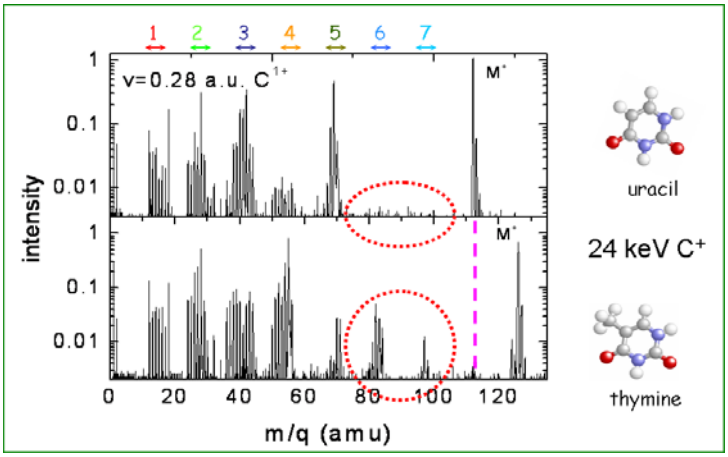

Figure 42 : Comparaison des spectres de fragmentation de l'uracile et de la thymine obtenus suite à des collisions avec des ions monochargés de carbone @ 24 keV, par le groupe de T. Schlathölter, au KVI.

Concernant les ions simplement et multiplement chargés de basse énergie (dans la gamme du keV), de nombreuses expériences ont également été menées sur les bases nucléiques de l'ADN (thymine[94], adénine[95]) et de l'ARN (uracile[96]), avec des motivations similaires. Ces études ont alors permis entre autres d'observer que la dynamique de dissociation, suivant l'ionisation de ces systèmes, est fortement dépendante de la structure électronique et de la vitesse de l'ion projectile, aussi bien que des propriétés structurelles de la molécule cible. Par exemple, ce dernier effet a été mis en lumière par le groupe de Thomas Schlathölter, via la comparaison des spectres de fragmentation de l'uracile et de la thymine[97], qui ont un rôle similaire dans l'ARN (uracile) et dans

[91] *F. Martin at al., Phys. Rev. Lett.* ***93*** *(2004) 068101.*

[92] *H. Abdoul-Carime et al., J. Chem. Phys.* ***113*** *(2000) 2517.*

[93] *S. Denifl et al., Chem. Phys. Lett* ***377*** *(2003) 74.*

[94] *J. de Vries et al., Phys. Rev. Lett.* ***91*** *(2003) 053401.*

[95] *R. Brédy et al., NIM B* ***235*** *(2005) 392.*

[96] *B. Coupier et al., Eur. Phys. J. D.* ***20*** *(2002) 459.*

[97] *J de Vries et al., Physica Scripta* ***T110*** *(2004) 336.*

l'ADN (thymine), suite à leur ionisation par des ions de carbone simplement chargés de 24 keV. Cette comparaison fait apparaître plusieurs dissimilitudes dans la distribution de fragments, notamment une absence de grands fragments, liés à la perte d'au moins 1 et 2 atomes « lourds » (oxygène, azote ou carbone), comme le montre la Figure 42. On voit donc le gros avantage de ces études en phase gazeuse qui permettent de comprendre facilement les processus d'ionisation et d'extraire aisément les dynamiques de dissociation sur des systèmes de taille finie sans les perturbations provoquées par la présence d'un environnement plus ou moins complexe.

Cependant, si on s'intéresse à la relevance radiologique de ce type d'études, deux inconvénients majeurs viennent sensiblement assombrir la situation. D'une part, le plus problématique est le fait que les données extraites de ces expériences ne sont pas toujours extrapolables directement à la compréhension des dommages d'irradiation au niveau moléculaire, puisque les dynamiques d'ionisation et de fragmentation en phase gazeuse sont loin d'être identiques à celles liées à un environnement biologique (comme cela a été montré sur des séquences d'ADN en phase aqueuse[98]) et que le transfert d'énergie d'excitation au milieu environnant la molécule ne peut être pris en compte.

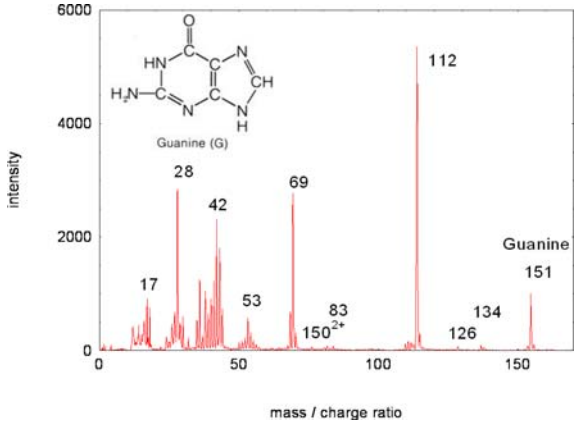

Figure 43 (données non publiées) : Spectre de fragmentation de la guanine en phase gazeuse suite à des collisions avec des ions O^{5+} @ 50 keV. A notre connaissance, aucune autre étude en phase gaz de cette molécule a été réalisée à ce jour.

D'autre part, la mise en phase gazeuse de molécules isolées se fait traditionnellement par évaporation d'une poudre de la dite molécule, afin d'en former un jet moléculaire effusif. Or, cette technique atteint rapidement ces limites : elle ne permet pas de produire de grandes molécules intactes d'intérêt biologique, plus pertinentes pour ce type d'études (sauf à de rares exceptions – cf. la section 2.1b - ci-dessous), puisque ces dernières se fragmenteraient sous l'effet de l'augmentation de leur énergie vibrationnelle, lors du chauffage. De plus, les propriétés intrinsèques de la molécule peuvent également compliquer cette vaporisation, même pour de petites molécules. Le cas de la guanine est tout à fait significatif ; alors que toutes les autres bases nucléiques peuvent être mis en phase gaz très facilement par un chauffage faible (de l'ordre de la centaine de °C), la guanine nécessite une température supérieure à 200 °C, qui rend les conclusions extraites de son spectre de fragmentation sujet à caution. En effet, alors que son spectre « standard » de masse[99] (obtenu par méthode chimique) montre une relativement grande stabilité de la molécule en comparaison des autres bases nucléiques, celui obtenu suite aux collisions avec des O^{5+} @ 50 keV est tout autre, montrant une prépondérance des fragments (voir la Figure 43). Cette observation peut être liée au fait que ce spectre est celui de la

[98] *D.M. Close, J. Chem. Phys. A* ***108*** *(2004) 10376.*

[99] *Données fournies par le « NIST Mass Spectrometry Data Center ».*

fragmentation de la molécule dans un état d'énergie interne élevé, dû au chauffage excessif, qui ne permet donc pas d'extrapoler directement les informations extraites sur ses énergies de liaison à la molécule « existante typiquement dans le vivant ».

Malgré ses limitations, nous avons tout de même réalisé ce type d'expériences (cf. la section 2.1 ci-dessous), puisqu'elles peuvent néanmoins fournir des données utiles aux biochimistes, pour le développement de leur code de simulation de chimie quantique. Mais, nous nous sommes surtout attachés à trouver des méthodes pour pouvoir simuler simplement un milieu biochimique approprié, afin de déterminer les facteurs correctifs à appliquer aux études en phase gazeuse pour que leurs résultats soient transposables dans un environnement biologique, comme nous l'indiquons dans ce mémoire à la section 3- ci-dessous.

2- Molécules d'intérêt biologique en phase gazeuse

2.1 Modes de fragmentation

Les expériences sur les molécules en phase gazeuse ont soit été réalisées sur l'installation ARIBE par notre groupe seul, soit en collaboration (initiée à partir de 2003 sur cette thématique) avec l'équipe de Thomas Schlahölter , avec leur dispositif expérimental, au KVI.

a - Dispositifs expérimentaux

Dans le cadre des expériences menées sur ARIBE, nous avons utilisé le dispositif, que j'ai déjà décrit auparavant (cf. la section 1.3 de la première partie de ce mémoire), dans lequel nous avons installé un four proche de la zone d'extraction du spectromètre de masse linéaire de type Wiley-McLaren, pour produire directement le jet effusif de la molécule d'étude, au niveau de l'interaction avec les ions multichargés.

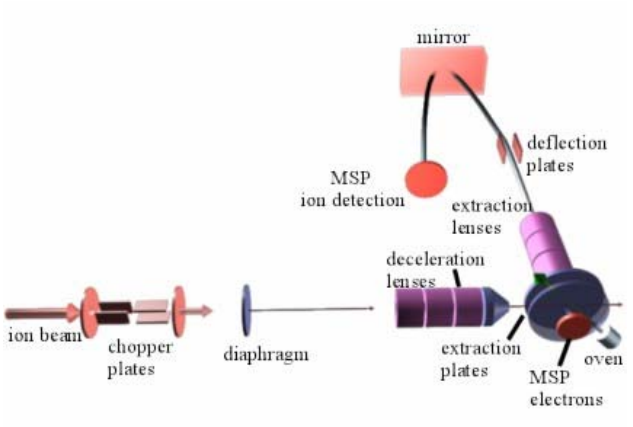

Figure 44 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental, présent au KVI.

Concernant le dispositif expérimental du KVI (cf. la Figure 44), on peut le décrire brièvement ainsi[100]. Un faisceau d'ions (H^+ jusque O/C^{5+}), qui est produit par une source ECR, est accéléré entre 4 et 20 kV par charge, puis pulsé avec une fréquence de répétition de l'ordre de 10 kHz et des largeurs de paquets d'environ 10 ns. Ensuite, le faisceau d'ions entre en collision, à

[100] *Détails dans J. de Vries et al., J. Phys. B* ***35*** *(2002) 4373.*

l'intérieur dans une chambre d'interaction, avec un jet moléculaire effusif, produit par un four, dont la sortie est collimatée par un « skimmer » de 500 µm, se trouvant à environ 20 mm du centre d'interaction. Ce dernier est le point focal objet d'un spectromètre de masse par temps de vol de type « reflectron », dont la résolution en masse est de l'ordre de 1500 (pour m = 720 u.m.a.). Le signal détecté sur des galettes à microcanaux est enregistré par un électronique d'acquisition, travaillant en mode « événement-par-événement » (temps mort inférieur à 50 ns).

b - Rôle de la structure moléculaire

Même si généralement les expériences en phase gaz sont cantonnées aux toutes petites molécules d'intérêt biologique (bases nucléiques ou acides aminées), à cause de la méthodologie expérimentale (chauffage de poudres), quelques molécules plus grandes offrent toutefois une stabilité impressionnante lors de leur vaporisation, restant ainsi intactes en phase gaz. Grâce à elles, on peut alors tester le rôle d'une structure moléculaire plus complexe sur les processus de fragmentation.

Nous avons réalisé une expérience de type sur la porphyrine[101], sous forme de FeTPPCl (la présence de l'atome de Cl évidemment pas présent dans l'organisme est due au processus de synthèse chimique, utilisé pour former la poudre). Le choix de cette molécule fut également guidé par le fait qu'elle est un pigment de l'organisme particulièrement important. Il s'agit en effet d'un ligand (groupe d'atomes lié à un atome central métallique, ici le fer) entrant dans la composition de l'hémoglobine, de la myoglobine (pigment respiratoire des muscles) et de certaines enzymes ou vitamines. Cette molécule joue donc un rôle clé dans de nombreux processus biologiques.

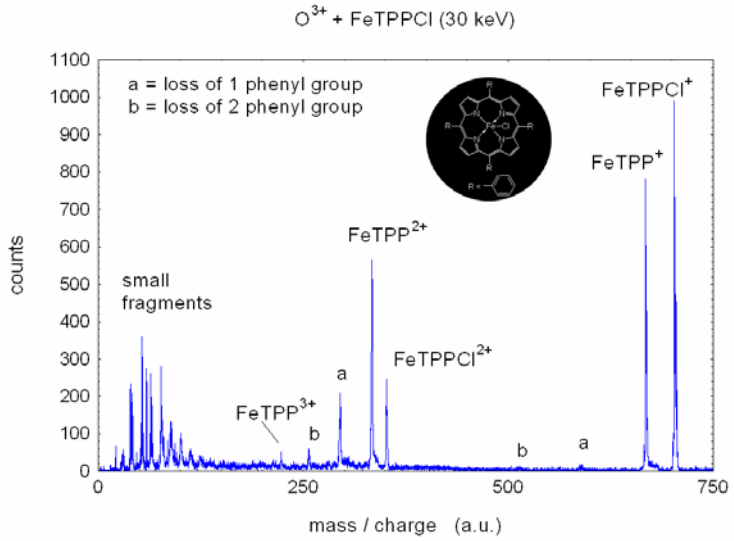

Figure 45 (données non publiées) : Spectre de fragmentation de la FeTTPCl suite à des collisions avec des ions O^{3+} @ 30keV. Les voies de dissociation majoritaire montre la perte soit de l'atome de clore, soit d'un ou plusieurs groupes phényle.

Les premières analyses des résultats expérimentaux montrent qu'il est possible de multi-ioniser la molécule de porphyrine jusqu'à une charge q égale à 3. Mais, avec l'augmentation de l'état de charge, deux canaux de dissociation apparaissent de plus en plus clairement : la perte du chlore, ainsi que celle d'un ou plusieurs groupes phényle.

---

[101] *V. Bernigaud et al. (en préparation).*

Nous nous sommes intéressés plus en détail au canal dominant : la perte de l'atome de chlore. En effet, le rôle de cet atome est très intéressant puisque sa présence, n'étant due qu'à la synthèse, lui confère une position particulière dans la structure moléculaire. Il se retrouve seul, au-dessus de reste de la molécule, qui est planaire, seulement lié à l'atome de fer. Il apparaît donc comme un élément « extérieur », qui est une parfaite sonde des effets qui peuvent être similaires à ceux que pourraient engendrer la présence d'un « élément perturbateur » sur la stabilité de cette molécule dans l'organisme.

D'un part, ce processus a été observé, pour la molécule simplement chargée, soit comme un processus instantané, soit comme une fragmentation retardée (due à une désexcitation durant le temps de vol à l'intérieur de la zone d'extraction), caractérisée par un temps de vie de l'ordre de 7 µs. D'autre part, ce qui est plus surprenant dans le cas de molécule doublement ionisée, une nouvelle voie de fragmentation apparaît (cf. la partie gauche de la Figure 46). Celle-ci concerne l'émission de l'ion Cl^- par la molécule simplement chargée :

$$(FeTPP)^{+\bullet} \rightarrow (FeTPP)^{2+} + Cl^-.$$

Ce processus inattendu puisqu'il augmente la charge de la molécule résiduelle, peut être favorisé par la forte électronégativité du chlore. La perte d'un chlore neutre couplée avec une émission électronique reste toutefois envisageable pour expliquer ce phénomène ; des mesures à plus hautes statistiques sont d'ores et déjà programmées pour lever cette ambiguïté.

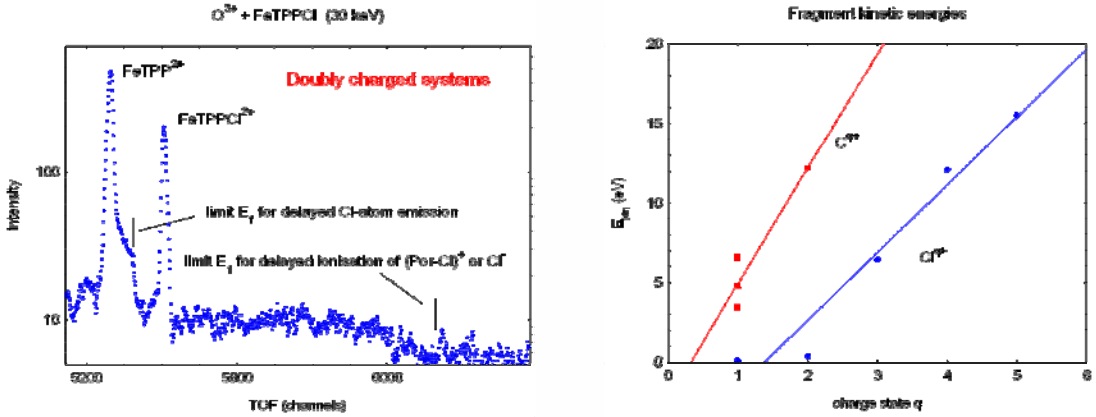

Figure 46 (données non publiées) : A gauche, forme des pics liés à la double ionisation de TPPFe et TPPFeCl ; les barres indique la limite temporelle des processus indiqués. A droite, comparaison des énergies cinétiques des fragments de carbone et de chlore simplement et multiplement chargés.

Par ailleurs, nous avons constaté que le degré d'ionisation des fragments atomiques de chlore et de carbone est très différent. Les spectres ne font en effet apparaître que des fragments de carbone simplement chargés (doublement chargés en petite quantité) alors que les fragments de chlore sont observés jusqu'à la charge de 5. Cette observation peut s'expliquer par une différence dans la communication électrique entre atomes de la molécule (structure en cycle benzénique pour le carbone) ou par l'effet de la production de trous en couches internes provoquant l'émission d'électrons Auger, auquel le chlore serait plus sensible puisqu'il voit la molécule comme une *nanosurface*.

De plus, l'étude de l'énergie cinétique de ces deux types de fragments montre que les atomes de carbone simplement ou doublement chargés sont beaucoup plus énergétiques que ceux de chlores (cf. la partie droite de la Figure 46), ce qui s'explique facilement puisque la production des atomes de carbones implique la destruction de la molécule.

Enfin, l'analyse des corrélations entre fragments, actuellement en cours, devrait nous apporter d'autres informations plus détaillées sur les modes de dissociation de cette molécule.

c - Rôle de l'isomérisation

Une autre façon d'explorer l'influence de la structure moléculaire sur les voies de dissociation est de comparer deux molécules de composition chimique identique mais de géométrie différente, c'est-à-dire des isomères. L'alanine se trouve être par conséquent un excellent système d'étude, puisque cet acide aminé, simple à produire en phase gazeuse, est le seul à posséder naturellement deux isomères : α-Ala et β-Ala. Ces deux isomères, dont les conformations les plus stables en phase gaz, identifiées par le groupe de J. L. Alonso[102], sont représentées sur la Figure 47. On remarque qu'ils ne diffèrent que dans la position du groupe carboxyle (COOH) et amine (NH_2) ; dans α-Ala, les deux sont liés au même atome de carbone, alors que pour β-Ala, chaque groupe a une liaison avec un atome distinct de carbone, entraînant la formation d'une chaîne N-C-C-C.

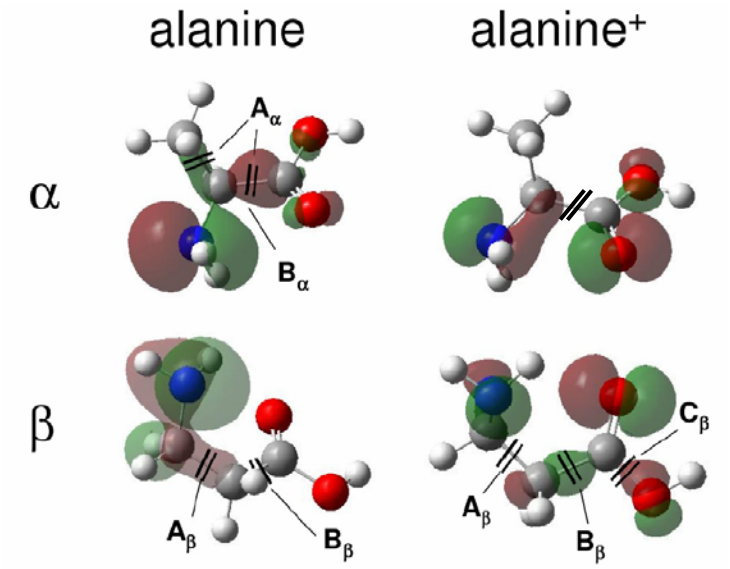

Figure 47 (données non publiées) : Structure du conformère le plus stable de α-Ala (en haut) et β-Ala (en bas). Les HOMO (calculés via GAUSSIAN) des acides aminés neutres sont donnés sur la colonne de gauche, et ceux du cation sur celle de droite. Les A et B indiquent les clivages produisant les fragments visibles sur le spectre de masse de la Figure 48.

Nous avons donc réalisé une expérience de multi-ionisation de ces deux molécules par impact d'ion He^{2+} et O^{5+}, au KVI (avec le dispositif décrit précédemment)[103]. Les spectres de fragmentation montrent alors de fortes dissimilitudes. La plus notable concerne les fragments A, qui correspond au fragment $NH_2CH_2^+$ (m/q = 30) et B, qui représente le fragment $NH_2CH_3CH^+$ (m/q = 44). Le premier (A) est le canal de dissociation prédominant pour β-Ala (sachant que le fragment B est totalement absent), alors que c'est le cas contraire pour α-Ala (cf. la Figure 48). De plus, suite à la collision, une faible portion de la molécule (simplement chargé) intacte survit seulement dans le cas de β-Ala .

Partant du fait que la formation de grands fragments simplement chargés est due à la capture simple, qui dans les collisions de l'ordre du keV, se produise à relativement grand

---

[102] *S. Bianco et al., J. Am. Chem. Soc.* ***126*** *(2004) 11675 ; M.E. Sanz et al., J. Am. Chem. Soc.* ***128*** *(2006) 11675.*

[103] *S. Bari et al., en cours de soumission.*

paramètre d'impact, l'interprétation des résultats précédents peut se faire grâce à la différence de structure électronique de ces deux molécules. Bien que dans les deux cas, la plus basse orbitale moléculaire occupée (HOMO) soit centrée sur le groupe amine de la molécule, son influence sur le reste de la structure moléculaire diffère cependant fortement : pour α-Ala, le groupe amine est lié à l'atome central de carbone, permettant à l'HOMO de s'étendre sur l'ensemble du groupe carboxyle, alors que pour β-Ala, l'HOMO est limité au groupe amine et à l'atome de carbone adjacent, par lequel ce groupe est lié au reste de la molécule.

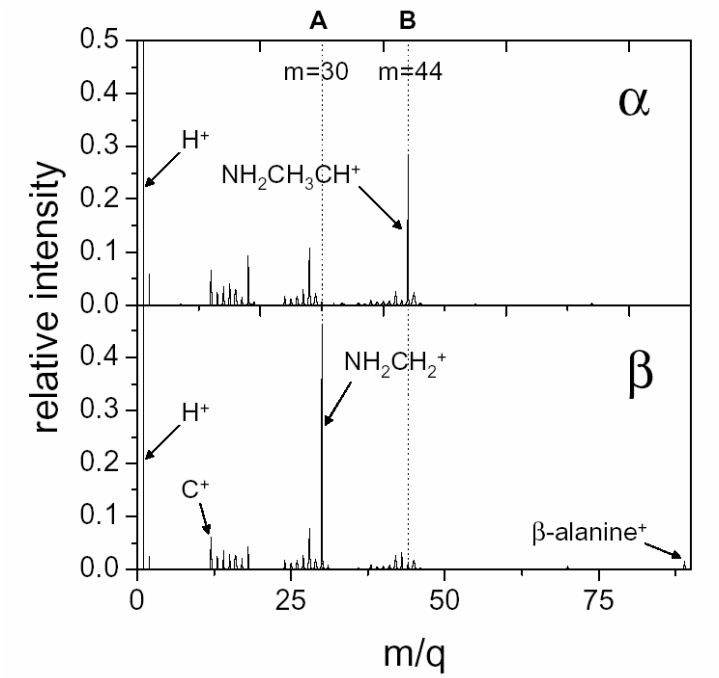

Figure 48 (données non publiées) : Spectres de fragmentation de α-Ala (en haut) et β-Ala (en bas), suite à des collisions avec des ions He^{2+} @ 40 keV.

Dans ce dernier cas, la capture électronique se fait donc préférentiellement sur la partie de la molécule dont la composition est NH_2CH_2, expliquant ainsi la prédominance de ce fragment monochargé dans le spectre de masse. Par extension du raisonnement à α-Ala, nous obtenons donc une compréhension qualitative des spectres de la Figure 48.

Ces résultats, qui confirment une dépendance isomérique des processus de fragmentation induits par impact d'ions multichargés, apparaissent donc très prometteurs, dans l'optique d'une extension à des molécules beaucoup plus importantes en taille, pour de futures applications, telle par exemple, le développement d'un nouvel outil d'analyse (complémentaire) pour le séquençage des protéines.

Par ailleurs, l'analyse des corrélations entre fragments dans le spectre à « 2 stops » montre qu'il existe des fragments très énergétiques : ~ 6 eV pour He^{2+} et ~ 15 eV pour O^{5+}. Par conséquent, l'irradiation par les ions d'histones (protéines contenant l'alanine et entourant l'ADN dans le noyau des cellules eucaryotiques) conduit peut être à la production d'ions secondaires avec suffisamment d'énergie pour provoquer un endommagement de l'ADN. Bien entendu, cette extrapolation est prise au conditionnel, car comme je l'ai déjà dit et comme nous le verrons dans la suite de ce mémoire, le passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse nécessite l'application de facteurs correctifs, qui ne sont malheureusement pas encore connus dans le présent cas de figure.

2.2 Désexcitation et durée de vie

Pour mieux comprendre la dynamique d'excitation des molécules d'intérêt biologique, nous avons également étudié, à Aarhus, dans le cadre de la GAS collaboration, la dépendance temporelle de la fragmentation d'acides aminés excités par collision et stockés dans l'anneau électrostatique ELISA. Le dispositif est le même que celui décrit dans la section 2.4 ci-dessus dans la première partie de ce mémoire, à l'exception de la présence de la cible gazeuse de sodium, dont l'utilisation n'a pas d'intérêt pour ces études.

Les résultats de ces expériences confirment une dépendance suivant une loi de décroissance en $1/t$, qui est la signature d'une distribution en énergie interne très large de l'ensemble de ces molécules. Le taux de dissociation de ces molécules métastables suit en fait cette loi jusqu'à un temps τ après lequel il diminue plus fortement. Cette réduction est interprétée comme le résultat d'un refroidissement radiatif, provoqué par l'émission IR suite à la désexcitation vibrationnelle de la molécule (cf. la Figure 49).

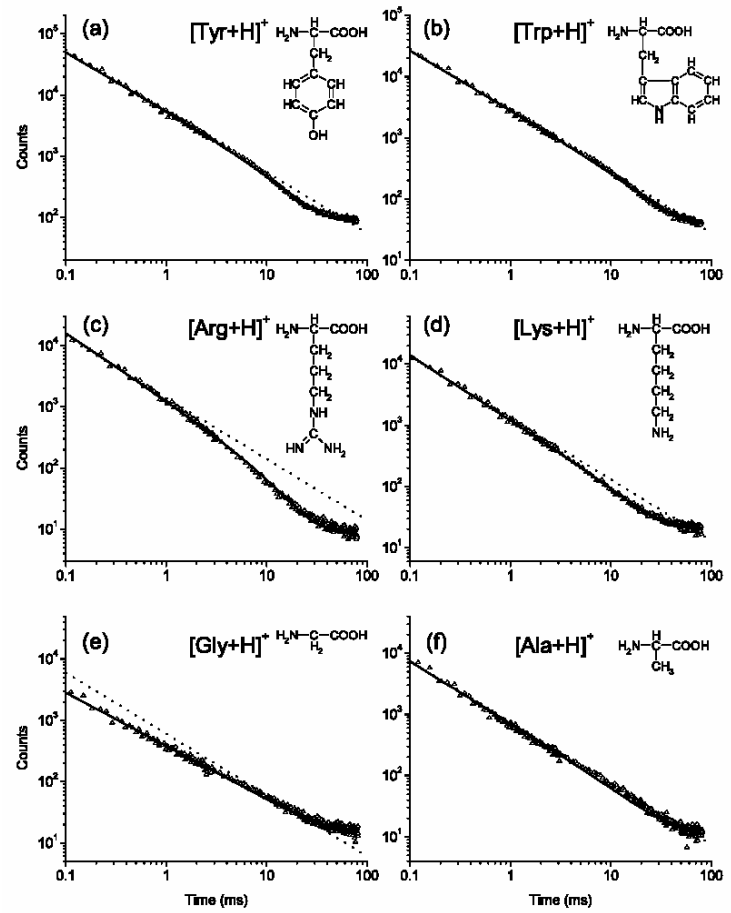

Figure 49 : Courbes de décroissance temporelle pour un temps de stockage de 100 ms dans ELISA, des acides aminées protonés suivants : tyrosine (a), tryptophane (b), arginine (c), lysine (d), glycine (e) et alanine (f). Les courbes en pointillées indique la loi de décroissance en 1/t (échelle log-log).

Les temps de refroidissement observés, qui sont de l'ordre de quelques centaines de milliseconde, sont en très bon accord avec les valeurs calculées, via une modélisation basée sur un modèle de type Arrhenius.

De plus, on peut exciter , par irradiation laser UV, les molécules stockées à l'intérieur de l'anneau, en superposant une irradiation laser au faisceau d'ions moléculaires sur la seconde section droite de l'anneau. La température devient alors bien définie et le spectre de décroissance montre qu'une seule composante.

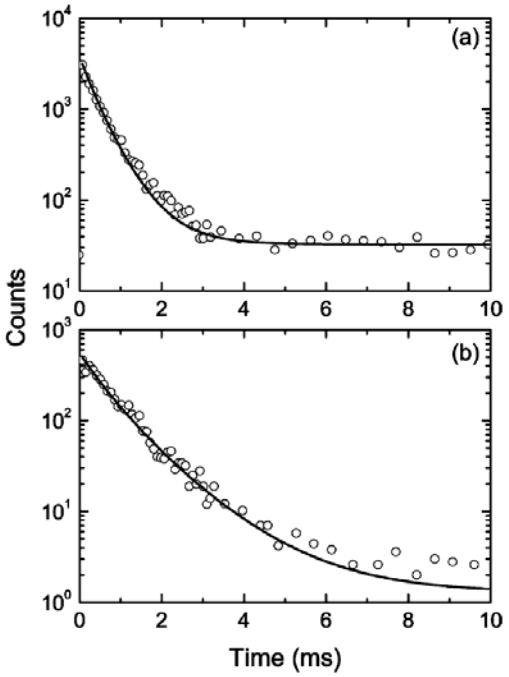

Figure 50 : Courbes de décroissance temporelle pour des ions LysTrpLysH+, suite à l'absorption d'un photon de longueur d'onde 243 nm (a) ou de 260 nm (b).

Dans le cas de tripeptides protonées de $LysTrpLysH^+$, cette composante est quasi-exponentiel (cf. la Figure 50). Ceci traduit une conversion rapide de l'énergie des photons absorbés en énergie vibrationnelle. La durée de vie de la molécule ne dépend donc que de l'énergie du photon absorbé.

3- Effet de l'environnement biochimique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, une certaine relevance radiobiologique des études effectuées sur les molécules d'intérêt biologique en phase gazeuse ne peut être envisagée seulement si l'on peut tenir compte des effets engendrés par le milieu cellulaire environnant.

Dans cette optique, nous avons donc réalisé plusieurs séries d'expériences dans lesquelles nous avons étudié l'influence du milieu biochimique sur la fragmentation de molécules d'intérêt biologique, afin de comparer ces données à celle existantes pour ces molécules mais isolées. Par ce biais, nous désirons extraire les facteurs correctifs à appliquer dans les expériences, effectuées en phase gazeuse (sur des molécules isolées) dans le but d'en extrapoler leurs résultats de façon plus rigoureuse à la biochimie du vivant.

Dans ces expériences, puisque une cellule est d'une manière simpliste constituée d'eau et de molécules d'intérêt biologie, nous avons donc choisi d'utiliser, pour simuler un milieu biochimique extrêmement simple, soit des molécules d'eau, soit d'autres molécules d'intérêt biologiques, comme nous allons le voir maintenant.

3.1 Hydratation de molécules d'intérêt biologique

Nous avons étudié la fragmentation d'anions d'adénosine 5'-monophosphate (AMP^-) simplement chargés, induite par des collisions sur des atomes neutres de sodium, pour des énergie de collision de 50 keV. ; le but de ces expériences étant de comparer les spectres de fragmentation de l'AMP^- isolé avec ceux de l'anion nanohydraté dans un agrégat d'un nombre contrôlé de molécule d'eau.

a - Dispositif expérimental et choix du système d'étude

Ces expériences ont également été réalisées à Aarhus, dans le cadre de la GAS collaboration, avec le dispositif expérimental[104] qui est représenté sur la Figure 51.

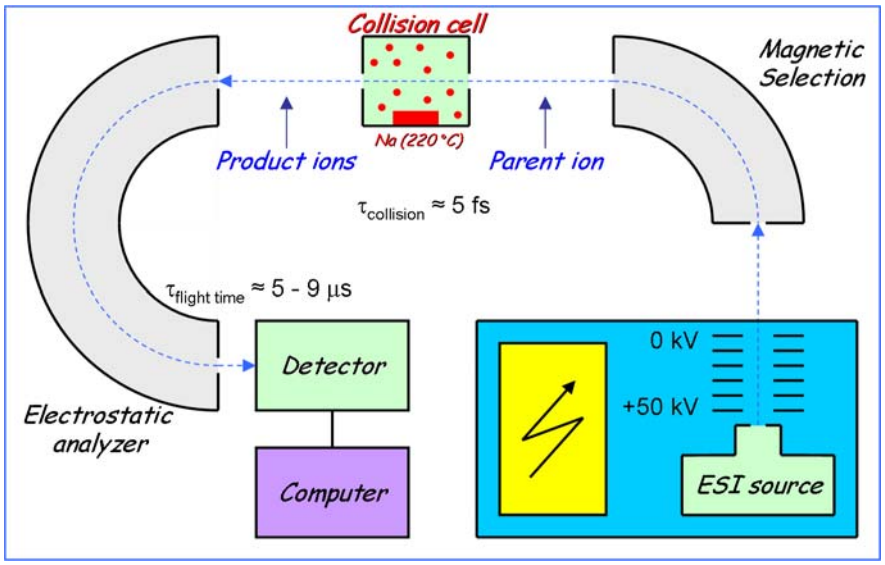

Figure 51 : Schéma général du dispositif expérimental.

Dans celui-ci, un jet d'anions moléculaires est produit en phase gazeuse par nébulisation d'une solution de la molécule, que l'on souhaite étudier, dissoute dans du méthanol quasi-pure (0,1 % d'eau), via une source de type « electrospray ». Or, selon les paramètres de la source, on peut obtenir des anions moléculaires soit isolés, soit environnés par une couche de molécules d'eau.

Ensuite, ce jet est accéléré à une énergie de 50 keV et par une sélection en masse, via un dipôle magnétique, on peut alors produire soit un faisceau pur de l'anion isolé, soit un faisceau pur de l'anion avec un nombre contrôlé de molécules d'eau attachées. Par la suite, ce faisceau primaire passe au travers d'une cellule gazeux de sodium ; les collisions sur cette cible gazeuse provoquant la fragmentation des anions primaires, par CID (*Collision Induced Dissociation*). Enfin, les anions primaires et secondaires, produits lors des collisions, sont analysés en fonction de leur rapport masse sur charge, grâce à un spectromètre électrostatique en énergie.

Par ailleurs, l'utilisation d'une source de type « electrospray » offre évidemment la possibilité d'utiliser un vaste panel de molécules d'intérêt biologique plus ou moins grandes. Le choix de l'AMP doit être considère comme celui d'un système modèle. L'AMP représente

[104] *Détails du dispositif dans O.V. Boltalina et al., Phys. Rev. A* ***62*** *(2000) 023202.*

effectivement l'assemblage des trois constituants de base de la molécules d'ARN : une base nucléique (adénine) et les deux éléments présents dans son ossature, un sucre (ribose) et un groupe phosphate, comme le schématise la Figure 52.

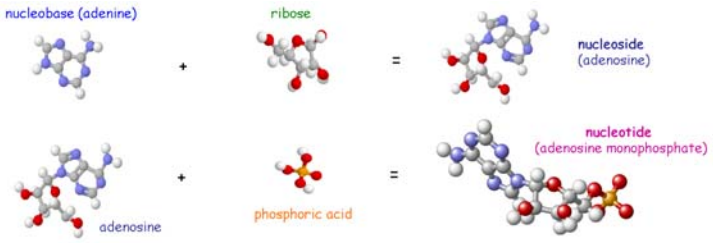

Figure 52 : Construction schématisé de la molécule d'AMP, montrant qu'elle peut être considérée comme un système modèle, puisqu'elle incluse les trois élément de base de l'ADN.

Concernant l'anion d'AMP nanosolvaté, il est de plus possible d'estimer sa structure par un calcul semi-empirique d'optimisation géométrique de type PM3, via le programme GAUSSIAN. Bien entendu, plusieurs isomères possèdent un minimum d'énergie similaire (une des structures possibles est représentée sur la Figure 53), mais dans tous, les molécules d'eau sont liées proches du groupe phosphate (PO_3), puisqu'il est le plus électronégatif. De plus, l'énergie de liaison des molécules d'eau dépend de leur position vis-à-vis de l'anion d'AMP.

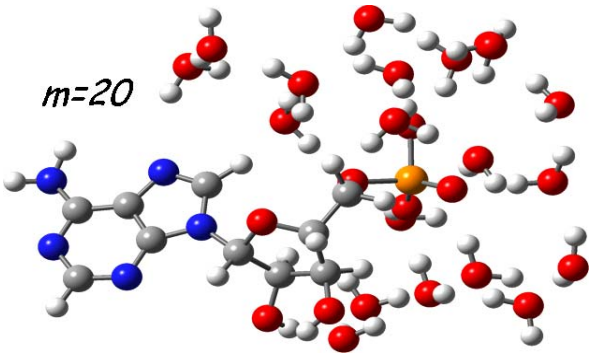

Figure 53 : Une des structures possibles du système $\left[AMP(H_2O)_{20}\right]$ *donnée par un calcul semi-empirique d'optimisation de la géométrie.*

Pour la molécule d'eau la plus proche du groupe PO_3, cette énergie de liaison a été évaluée[105] à 0,6 eV. Alors que pour les molécules les plus éloignées, elles ne voient l'action que des autres molécules d'eau (ceci est vrai dès que l'on dépasse 5 molécules). Elles se trouvent comme ainsi dire dans un agrégat d'eau, où l'on sait[106] que l'énergie de liaison est de l'ordre de 0,43 eV.

b - Evolution des voies de dissociation en fonction du degré d'hydratation

Le spectre de fragmentation de la molécule d'AMP^- isolée est présenté sur la partie gauche de la Figure 54. Celui-ci fait apparaître, outre la présence prépondérante de l'anion primaire, 4 voies de dissociation principales, provoquées par CID. Ces canaux prédominants sont d'abord la

[105] *A.T. Blades et al., J. Am. Chem Soc.* ***118*** *(1996) 196.*

[106] *M. Arshadi et al., J. Phys. Chem.* ***74*** *(970) 1475.*

production d'anions PO_3^- et $H_2PO_4^-$ du groupe phosphate. Ces deux-ci sont de surcroît les moins énergétiques, puisque les anions correspondants à leur contrepartie respective sont toujours formés comme des fragments neutres (ils n'apparaissent pas sur le spectre). Un autre processus important de dissociation est également le clivage N-glycosidique de la liaison entre l'adénine et le sucre, produisant l'anion d'adénine A^- et celui de sa contrepartie $[AMP-AH]^-$. Ce clivage est une voie de dissociation bien connue et a déjà été observée dans la thymidine[107] et l'adénosine[108].

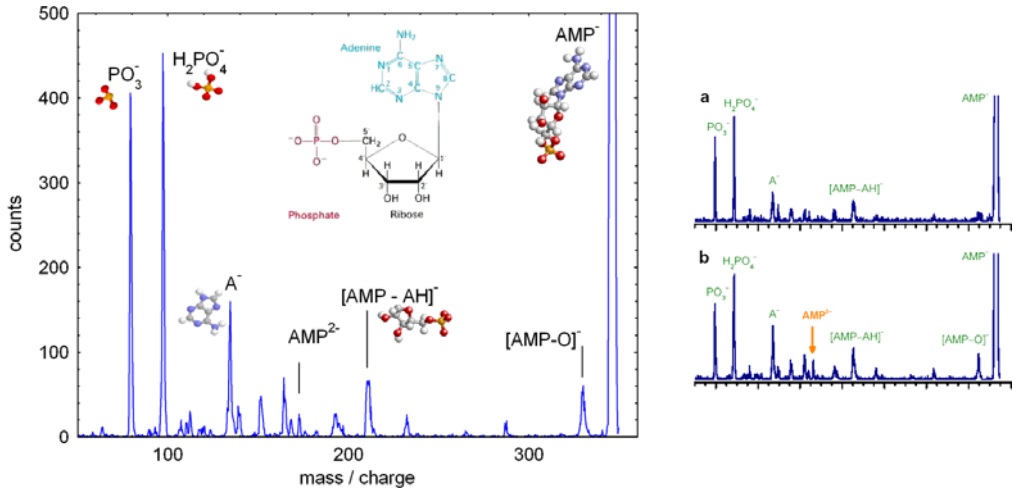

Figure 54 : A gauche, spectre de fragmentation obtenu suite à des collision d'AMP- à 50 keV sur des atomes de sodium neutres ; les voies principales de dissociation sont indiquées. A droite, comparaison des spectres de fragmentation suite à des collisions sur des atomes de néon (en haut) et de sodium (en bas). Dans le premiers cas, seules les voies de dissociation par CID sont ouvertes.

La présence des fragments AMP^{2-} et $[AMP-O]^-$, correspondant à la création du dianion d'AMP (perte d'un hydrogène) et de la perte d'un oxygène, ne peut quant à elle être expliquée par un processus de CID, mais plutôt par un transfert électronique depuis un atome de sodium (donneur) de la cible, comme nous l'avons déjà vu dans la section 2.4. Pour confirmer cela, nous avons réalisé une expérience similaire avec une cible gazeuse de néon, pour lequel le processus de transfert électronique est impossible. Les résultats de cette mesure montrent l'absence de ces deux derniers pics sur le spectre de fragmentation, qui reste inchangé par ailleurs (cf. la partie droite de la Figure 54).

Concernant les anions nanohydratés, nous avons comparé les spectres de fragmentation en fonction du degré d'hydratation *m*, c'est-à-dire du nombre de molécules d'eau attachées sur l'anion d'AMP, après les avoir tous normalisés selon leur comptage total, afin d'avoir une évaluation directe de l'évolution des intensités relatives (cf. la Figure 55). Plusieurs observations peuvent alors être tirées de cette comparaison :

1. Le détachement de molécules d'eau devient le canal de dissociation dominant. On se trouve en fait devant une série de type évaporative, dont le maximum local reste toujours le fragment d'AMP^-, puisque aucun fragment d'AMP n'est détecté avec une molécule d'eau attachée.
2. Pour les faibles hydratations ($m \leq 10$), l'intensité des fragments d'AMP augmentent, traduisant une augmentation de l'énergie transfert lors de la collision, due à l'accroissement de taille du système.

---

[107] *M. Gromova, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourrier (Grenoble, 1996).*

[108] *B. Manil et al., NIM B* ***205*** *(2003) 666.*

3. Pour les degrés d'hydratation plus élevés, seule la perte de molécules d'eau est observée. Dans ce cas, l'anions AMP semble totalement protégé par la couverture de molécules d'eau.

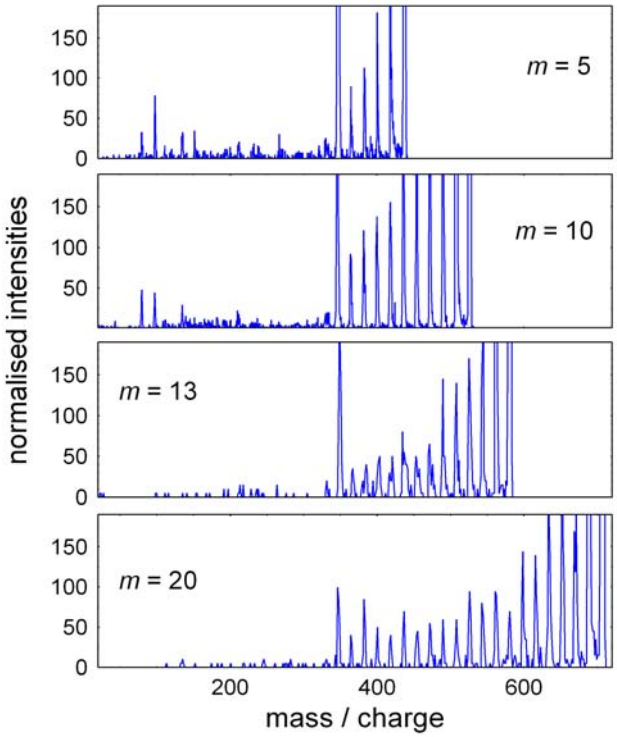

Figure 55 : Spectres de fragmentation des anions d'$\left[AMP(H_2O)_m\right]^-$ *pour différents nombres m de molécules d'eau attachées, suite à des collisions de 50 keV sur des atomes de sodium neutres. Les intensités ont été normalisées en fonction du comptage total.*

On peut donc en conclure que l'énergie de collision est principalement utilisée pour briser les très faibles liaisons des molécules d'eau, permettant ainsi un « refroidissement » du système résiduel.

c - Description statistique via un modèle « évaporatif »

Dans le but de vérifier cette conclusion, j'ai réalisé un programme qui permet de décrire la perte de molécules d'eau par un processus d'évaporation, suivi par une possible fragmentation de l'anion d'AMP. L'utilisation d'une telle modélisation ici est étayée par le fait qu'on ne détecte pas de fragments liés avec une molécule d'eau.

Ce modèle « évaporatif » se base une loi de type Arrhenius, où l'on considère que l'énergie transférée lors de la collision peut être stockée, sur une période courte, dans n'importe lequel des degrés de liberté du système, et où la perte de molécules d'eau et la fragmentation de l'anion d'AMP sont caractérisées par différentes énergie d'activation E_d. Les taux séquentiels de dissociation sont alors donnés par la formule suivante :

$$\tau_i = \nu \exp\left(\frac{-(E_d)_i}{k_B T_i}\right) = \nu \exp\left(\frac{-(E_d)_i}{(E_{\text{int}})_i / \left[3(n_d)_i - 6\right]}\right) \text{ avec } i \leq (m+1),$$

où $(E_{\text{int}})_i$, T_i et $(n_d)_i$ sont respectivement l'énergie interne, la température et le nombre de degrés de liberté disponibles du système à chaque étape *i* (évaporation des *m* molécules d'eau et fragmentation). Grâce à nos connaissances structurelles du système $\left[\text{AMP}^-(\text{H}_2\text{O})_m\right]^-$, on prend une E_d, lors de l'évaporation d'une molécule d'eau, égale à 0,43 eV, excepté pour les 5 dernières, où on fera croît linéairement cette valeur de 0,45 à 0,6 eV. De plus, pour la fragmentation de l'anion d'AMP, nous prenons la valeur de sa plus faible liaison[109], c'est-à-dire 1,26 eV.

On obtient alors un système d'équations différentielles couplées, qui donne la population (intensité) à chaque étape de dissociation. Les résultats de ce modèle peuvent donc être directement comparés avec les résultats de l'expérience (après renormalisation à la population initiale, bien sûr), si on trace l'évolution de l'intensité des fragments en fonction du nombre *n* final de molécules d'eau attachées sur l'AMP suite à la collision.

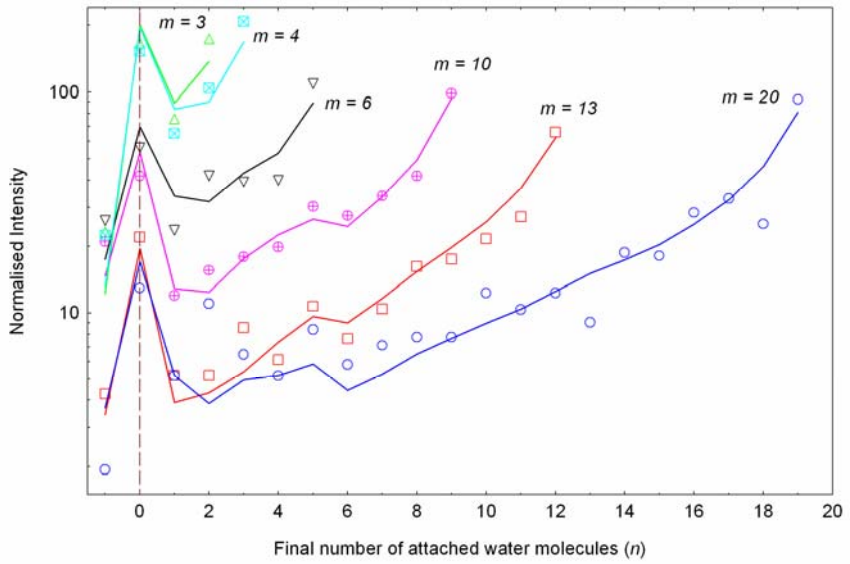

Figure 56 : Intensités relatives issues des spectres de fragmentation, pour des systèmes avec différents degrés initiaux d'hydratation m, en fonction du degré d'hydratation final n. Les courbes pleines montrent les résultats du modèle « évaporatif » (voir texte). De plus, les intensités, liées à n = -1, dénotent la somme des contributions des 4 fragments majeurs de l'anions d'AMP : PO_3^-, $H_3PO_4^-$, A^- *et* $\left[AMP - AH\right]^-$.

Le bon accord modèle/expérience, qui est présenté sur la Figure 56, dépend évidemment de la distribution en énergie interne choisie comme variable d'ajustement dans notre modèle. Dans le cas présent, ce choix s'est porté sur l'utilisation de deux distributions gaussiennes décalées en énergie l'une par rapport à l'autre et tronquées pour une même valeur seuil, ce qui permet de représenter avec une grande souplesse (plus de variables ajustables) la distribution d'Airy qui traduit le processus physique de collision. De plus, l'interprétation physique de ces deux gaussiennes est évidente : la première centrée sur les basses énergies caractérise les collisions lointaines et trahit la distribution d'énergie initiale du système, la seconde relativement moins intense donne la contribution moins probable des collisions pénétrantes. La troncature est quant

[109] *Y. H Ho and P. Kerbale, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* ***165-166*** *(1997) 433.*

à elle déterminée par le modèle, via le biais de la perte de sensibilité de la procédure d'ajustement vis-à-vis de l'énergie initiale, ce qui montre ainsi la limite physique à partir de laquelle aucune évaporation ne peut se produire dans notre fenêtre expérimentale de temps. Un exemple de cette distribution est dessiné, sur la partie gauche de la Figure 57, pour le cas de $\left[\mathrm{AMP(H_2O)_6}\right]^-$.

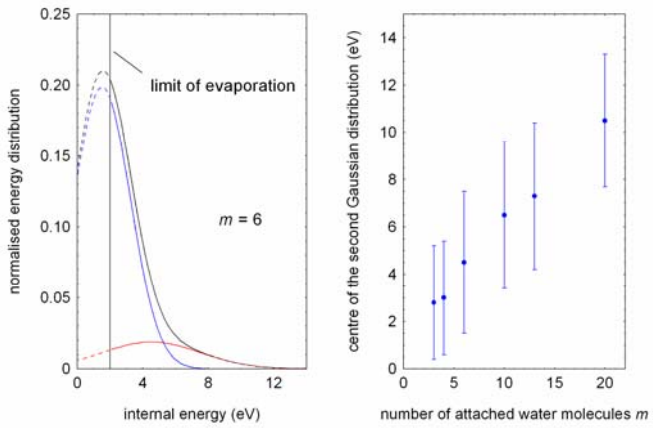

Figure 57 : A gauche, distribution d'énergie interne du système anionique $\left[AMP(H_2O)_6\right]^-$, obtenu via la procédure d'ajustement des données sur la Figure 56. La contribution des deux fonctions gaussiennes est représentée ; les parties en pointillées dénotent la zone au le modèle d'ajustement n'est plus sensible. A droite, évolution de l'énergie centrale de la seconde distribution gaussienne en fonction de l'hydratation initiale (voir texte) ; les barres d'erreur symbolisent la largeur à mi-hauteur des distributions.

Le modèle permet donc de donner une estimation de l'énergie interne moyenne du système suite à la collision, comme le montre la partie droite de la Figure 57). Sur cette figure, qui donne l'évolution de l'énergie centrale de la seconde distribution gaussienne en fonction du degré d'hydratation, on voit que l'énergie interne du système post-collision augmente de façon quasi-linéaire. Il est toutefois difficile d'expliquer ce comportement puisque cette énergie à été estimée sur un ensemble (large) de paramètres d'impacts assez différents ; d'autant plus que l'énergie initiale de système augmente également proportionnellement avec le nombre *m* de molécules d'eau attachées.

d - Caractérisation du rôle de l'environnement

In fine, on peut synthétiser ces résultats comme suit :

- Pour les faibles degrés d'hydratation ($m < 6$), le taux de fragmentation de l'anion d'AMP augmente à cause de l'accroissement d'énergie interne due aux collisions frontales sur un système plus important, conférant à ce simulacre d'environnement un rôle néfaste pour l'anion.
- Alors que, pour une véritable couverture aqueuse, l'anion d'AMP devient totalement protégé par son environnement (si *m* devient supérieur à 13). Dans ce cas l'augmentation d'énergie interne est totalement compensée par l'évaporation des molécules d'eau attachées.

Ces comportements sont parfaitement interprétés par le modèle « évaporatif », qui permet également de reproduire correctement les taux de fragmentation en fonction du degré d'hydratation, comme le montre la Figure 58.

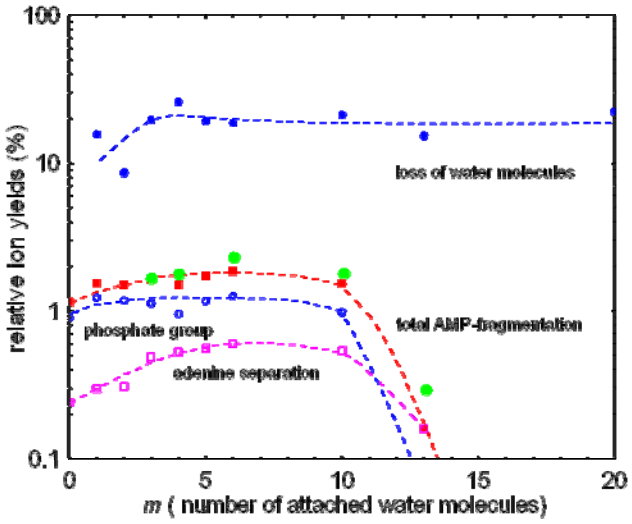

Figure 58 : Evolution des taux (mesurés) relatifs de fragmentation en fonction de l'hydratation initiale. L'importance du canal de dissociation lié à la perte de molécule d'eau est mise en exergue. Les lignes en pointillées ne sont là que pour guider les yeux. Les point verts représente les résultats du modèle « évaporatif » pour n = -1 (cf. la Figure 56).

Par ailleurs, les mesures montrent que le groupe phosphate est mieux protégé que l'adénine, ce qui s'explique facilement par la structure des systèmes nanohydratés, où l'adénine se retrouve dépourvue de couverture « protectrice » aqueuse. Cette dernière observation conforte donc les précédentes conclusions.

3.2 Agrégats de bases nucléiques et d'acides aminés

Pour simuler un milieu biochimique simple autre qu'aqueux, se basant sur notre expérience de production d'agrégats moléculaires complexes, nous avons donc décidé de réaliser, en collaboration avec le groupe de Thomas Schalhölter (KVI), sur l'installation ARIBE, des expériences de multi-ionisation d'agrégats de petites molécules d'intérêt biologique, par impact d'ions multichargés ; une fois encore dans l'optique de comparer les spectres de fragmentation avec ceux des ces même molécules, obtenus lorsqu'elles sont isolées en phase gazeuse.

a - Méthode de production

Les expériences réalisées sur les agrégats de fullerènes (cf. section 3- ci-dessus, dans la première partie de ce mémoire), nous ont montré qu'il était possible de former, avec notre source d'agrégation gazeuse, des agrégats moléculaires, dont des conditions similaires de température à celles utilisées pour créer un jet moléculaire, par évaporation de la poudre de la dite molécule. Le dispositif expérimental, utilisé pour ces expériences, nous donne donc en principe une possibilité

simple de former en phase gazeuse des agrégats neutres de molécules d'intérêt biologique, ce qui est intéressant à plusieurs titres.

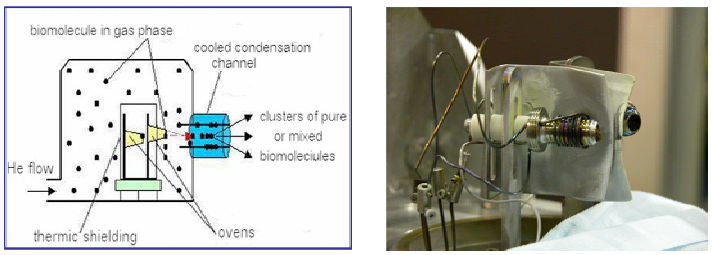

Figure 59 : A gauche, rappel schématique du principe de fonctionnement de la source d'agrégation gazeuse. A droite, photographie des deux fours, séparés par leurs écrans thermiques, permettant une production contrôlée d'agrégats mixte.

En premier lieu, un agrégat de molécules est en effet, du point de vue d'une molécule unique immergée en son sein, un environnement biomoléculaire ! Mais, cette technique offre de plus l'opportunité de créer ces systèmes d'une façon originale par rapport à la technique actuellement la plus usitée : la source de type « electrospray», puisque dans notre cas les agrégats ne seront pas protonnés (mais neutres) et que leur formation sera faite en phase gaz (et non en solution). Toutefois, il est utile de rappeler que cette technique, tout comme la mis en phase gazeuse de molécules d'intérêt biologique via une vaporisation, ne permet de travailler que sur des molécules relativement petites pouvant résister à la phase de chauffage.

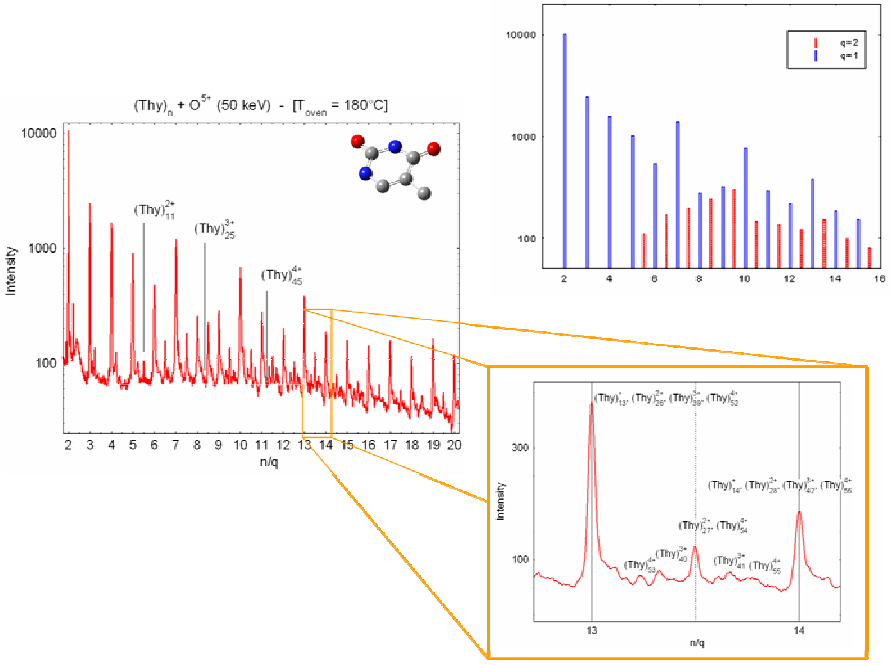

Figure 60 : A gauche, partie du spectre d'abondance d'agrégats stables (calibré en nombre de molécules présentes dans l'agrégat) de thymine, suite à des collisions avec des ions O^{5+} @ 50 keV. A droite, en bas : zoom autour des rapports n/q = 13 et 14 permettant de mettre clairement en évidence l'existence d'espèce multiplement chargées ; en haut : distribution en abondance des agrégats simplement et doublement chargés, montrant la présence d'effets de couches géométriques (nombres magiques).

Bien entendu, nous ne nous sommes pas uniquement basés sur notre expérience acquise, lors des expériences sur les agrégats de fullerène. Des séries de mesures préliminaires ont été réalisées lors du stage de Magistère de Virgile Bernigaud, qui poursuit depuis ce type de recherche

en tant que thésard dans notre équipe. Ces mesures ont permis de valider la faisabilité de ces expériences et d'optimiser le dispositif expérimental, notamment par l'adjonction d'un second four qui permet de mieux contrôler les proportions relatives des deux types de molécules constituantes lors de la production d'agrégats mixtes (cf. la Figure 59).

b - Agrégats purs de bases nucléiques

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la production d'agrégats purs de bases nucléiques dans l'objectif de comparer nos résultats à ceux qu'avaient notamment obtenus nos collaborateurs du KVI. Toutefois, avant de se lancer dans ce type de comparaison, nous allons examiner un peu plus en détail les propriétés de ces agrégats.

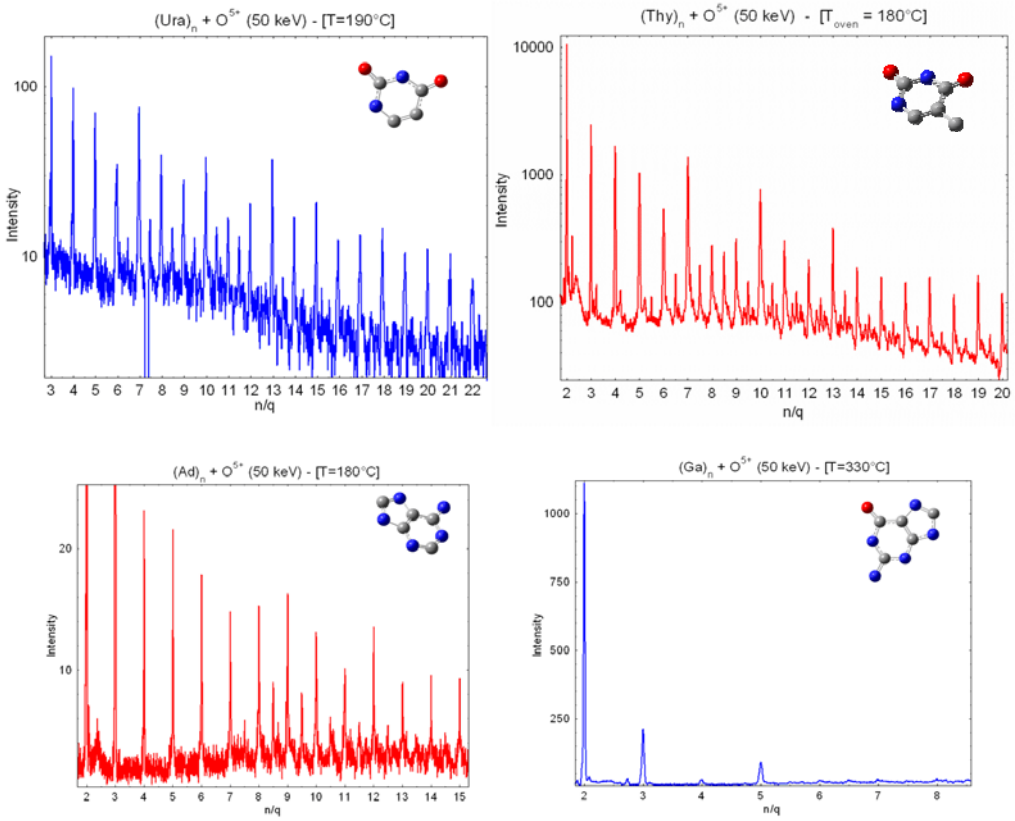

Figure 61 : Parties des spectres de masse (calibrés en nombre de molécules) d'agrégats d'uracile (en haut, à gauche), de cytosine (en haut, à droite), d'adénine (en bas, à gauche) et de guanine (en bas, à droite) chargés, obtenus dans des collisions avec des ions O^{5+} @ 50 keV.

On peut voir, sur la Figure 60, que dans le cas de la thymine, multi-ionisée par impact d'ions O^{5+} @ 50 keV, il est possible de produire facilement de (grand) agrégats simplement et multiplement chargés, jusqu'à des états de charge $q = 4$, qui montrent de plus au niveau stabilité structurelle de forts effets de couches géométriques (agrégats isolants). La possibilité de multichargement est une observation très intéressant, qui montrer le rôle « tampon » de l'environnement (surtout que l'agrégat est thermalisé à la température de l'azote liquide) vis-à-vis de l'énergie d'excitation, puisqu'on n'a jamais observé de thymine intacte multiplement chargée, sur les spectres de fragmentation de la molécule seule.

Par ailleurs, si on étend ces études aux autres bases nucléiques, on peut dégager un lien entre la structure moléculaire du constituant et la probabilité d'agrégation. En effet, comme on

peut le voir sur la Figure 61, les bases pyrimidiques (thymine, uracile et cytosine) ont toutes une forte probabilité d'agrégation, produisant ainsi des agrégats multiplement chargés et arborant clairement un ensemble de nombres magiques géométriques. Alors que les bases puriques (adénine, guanine) présentent une faible probabilité d'agrégation et une production d'agrégats au mieux doublement chargés (avec la taille d'apparition la plus grande).

Il semblerait donc que les molécules les plus petites (un seul cycle azoté) soient celles qui s'agrégent le mieux. Ceci traduit peut être une plus grande facilité de réarrangement au sein de l'agrégat. Toutefois, il semble surprenant que ces molécules moins robustes (en comparaisons du double cycle azoté des purines) soient celles qui supportent le mieux l'effet de chargement. Ces questions restent encore (grande) ouvertes, puisque pour l'instant nos mesures ne nous ont pas permises d'étudier clairement les propriétés électriques de ces agrégats.

Tableau 6 : Tailles d'apparition et effets de couches géométriques des agrégats de bases nucléiques.

	n_{app}			Nombres magiques	
q	2	3	4	1	2
$(\text{Ura})_n^{q+}$	11	25	45	7, 10, 13, …	27, …
$(\text{Thy})_n^{q+}$	11	25	45	7, 10, 13, …	27, …
$(\text{Cy})_n^{q+}$	13	29	58	7, 10, 13, 19, …	27, …
$(\text{Ad})_n^{q+}$	15	-	-	9, 12, …	-

L'ensemble des tailles d'apparition et des nombres magiques extrait de ces études est regroupé dans le Tableau 6. On notera également que le cas de la guanine est à considérer séparément, puisque même si on ne peut pas produire de grands agrégats, on peut observer une forte production de dimères et de pentamères. Néanmoins, aux vues des températures qu'il faut utiliser pour obtenir cette production, la conservation de l'intégrité structurelle des molécules, lors du chauffage, n'est plus assurée ; c'est pour cette raison que je ne détaille pas ce cas ici, et que les valeurs liées à la guanine ne sont pas présentées dans ce tableau.

Concernant maintenant les voies de fragmentation de ces agrégats chargés de bases nucléiques, tous les spectres de masses font apparaître dans des canaux de fragmentation supplémentaires par rapport à ceux résultant de l'ionisation des bases isolées.

Dans le cas de l'adénine, deux différences notables sont à signaler (cf. la partie droite de la Figure 62. D'abord, un groupement de fragments , dû à la perte d'un groupe NH_x, centré sur la masse 118 qui correspond à $[\text{Ad}-\text{NH}_3]^+$, apparaît dans des proportions équivalentes aux autres canaux de fragmentation les plus importants. De plus, on observe un accroissement de la voie de dissociation conduisant à la formation du fragment $(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3)^+ - m/q = 92$.

Des dissimilitudes encore plus importantes peuvent être extraites de la comparaison du spectre de fragmentation la molécule isolée et celui de l'agrégat, dans le cas de la thymine. Pour cette molécule, l'ensemble des intensités relatives des différents groupes de fragments présents dans les deux cas est modifié, traduisant un changement des rapports de branchement entre

canaux de dissociation. Par ailleurs, deux nouvelles voies de fragmentation supplémentaires apparaissent dans le cas des agrégats, pour les rapports m/q autour des masses 109 et 97, correspondantes à la perte respective d'un groupe OH et NH_2CH.

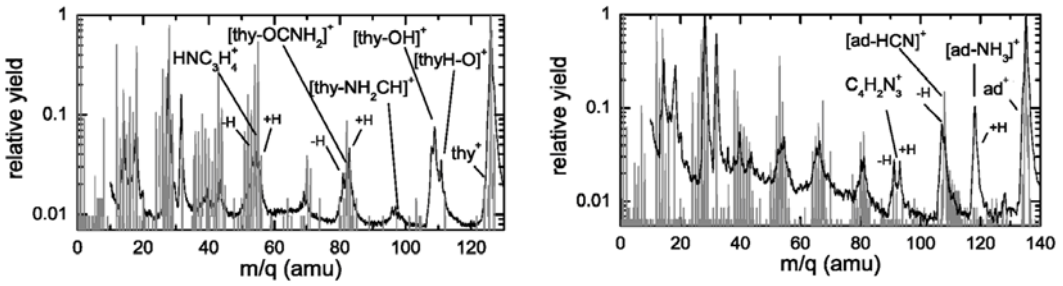

Figure 62 : Partie liée aux fragments de faibles masses des spectres de fragmentation d'agrégats de thymine $(Thy)_n$ et d'adénine $(Ad)_n$ suite à des collisions avec des O^{5+} @ 50 keV. Les spectres gris en surimpression sont ceux issus de la fragmentation de Thy et d'Ad isolées dans des collisions avec des C^{5+} @ 65 keV.

Que ce soit dans le cas de l'adénine ou de la thymine, jamais une expérience, en phase gazeuse sur ces molécules, quelque soit la méthode d'ionisation (photons, électrons ou ions), n'a mis en évidence ces canaux de dissociation supplémentaires. Toutefois, pour la thymine, des expériences réalisées en phase condensée[110] (sur des films minces), montrent l'existence, suite à une irradiation aux ions, de la voie de dissociation liée à la perte d'un groupe OH (m/q = 109), qui semble être ainsi une signature caractéristique de l'état condensé de la cible. Il apparaît donc que l'environnement moléculaire de taille finie, créé par l'agrégat, soit suffisant pour ouvrir ce canal de dissociation spécifique à la phase condensée.

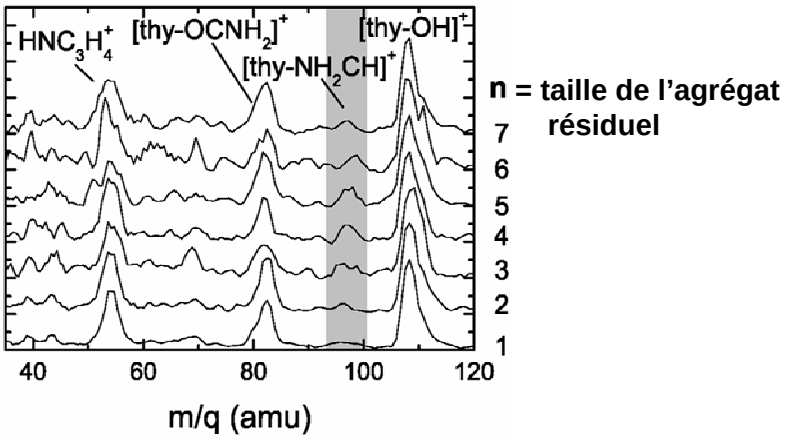

Figure 63 : Partie des spectres de coïncidence des événements à « deux stops », obtenus suite à la double ionisation d'agrégats dans des collisions avec des O^{5+} @ 50 keV. Chaque spectre représente les correlations entre petits fragments et taille de l'agrégat résiduel pour n = 1 à 7 (la taille de l'agrégat parent est égale à n+1). La partie mis en exergue montre le comportement encore incompris de canal de dissociation lié à la perte d'un NH_2CH (voir texte).

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons étudié plus en détail le processus d'apparition de cette voie dissociative en fonction de la taille de l'agrégat parent. Pour cela, nous avons analysé, dans le spectre d'événements à « 2 stops », les corrélations, suite à la fission

[110] *Z. Deng et al., J.Chem. Phys.* ***123*** *(2005) 144509.*

asymétrique d'un agrégat doublement chargé, entre le petit fragment simplement chargé, correspondant à une molécule de thymine non intacte, et la taille de l'agrégat simplement chargé résiduel. Les résultats, qui sont présentés sur la Figure 63, mettent en évidence, dans le cas de la perte du groupe OH, deux conclusions importantes :

1. Le canal de dissociation caractéristique de la phase gaz, interdit pour la molécule isolée, est ouvert dès les plus petites tailles d'agrégats (dimère et trimère).
2. Son importance relative ne cesse de croître avec l'augmentation de la taille de l'agrégat parent.

Or, puisque cette voie de fragmentation est déjà active pour les dimères, des informations sur son origine peuvent être extraites des nombreuses études menées sur l'interaction chimique entre deux molécules de thymine. Notamment, il a été récemment calculé[111] que la structure la plus stable du dimère est basée sur deux liaisons « hydrogène » entre un atome d'hydrogène (donneur) et un atome d'oxygène (accepteur). De plus, la présence des liaisons « hydrogène », même si elle n'affecte en rien les molécules, provoque une forte perturbation de la structure électronique dans la région avoisinante ces liaisons intermoléculaires, qui affaiblit les liaisons intramoléculaires des atomes concernés. Ces données nous amènent alors à considérer les pertes du groupe OH, dans les agrégats, comme des pertes individuelles d'atomes d'oxygène couplées à celles également individuelles d'hydrogène, qui étaient tous mis à contribution dans les liaisons « hydrogène », qui relient les constituants de l'agrégat.

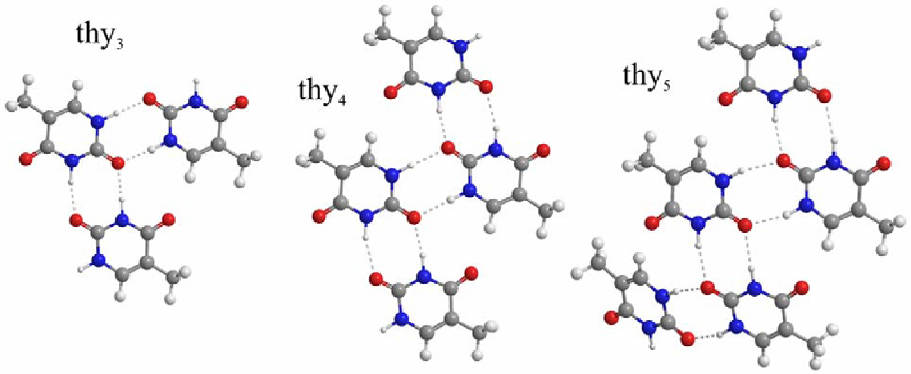

Figure 64 : Géométries hautement stables d'agrégats de thymine relaxés et neutre, calculées semi-empiriquement. Les lignes pointillées indiquent la présence des liaisons « hydrogène ».

Par ailleurs, puisque l'importance de canal de dissociation O+H augmente avec la taille de l'agrégat, il semblerait que la structure géométrique favorise l'existence de liaisons « hydrogène ». Une structure planaire peut être ainsi envisagée, puisqu'elle maximise le nombre de liaisons de ce type : 2(n–1) liaisons pour un agrégats de n molécules. Cette hypothèse est de surcroît supportée par les résultats d'une simulation, liée à des calculs semi-empiriques d'optimisation de géométrie, via le programme GAUSSIAN, qui prédisent une forte stabilité à une structure relaxée planaire pour les agrégats neutres de thymine (cf. la Figure 64).

Toutefois, toutes les observations, liées à la comparaison des spectres de fragmentation entre les cas molécule isolée/agrégat, ne peuvent être expliquées clairement. Par exemple, toujours pour les agrégats de thymine, les spectres de coïncidence nous montrent (voir la Figure 63) que la voie de dissociation $[\mathrm{Thy}-\mathrm{NH_2CH}]^+$ croît d'abord pour les petites tailles d'agrégats avant de diminuer pour les plus grandes, passant par un maximum autour de n = 4. Or, actuellement, aucune donnée expérimentale ou théorique ne peut malheureusement nous aider à étayer un début d'explication de ce comportement.

[111] *R.E.A. Kelly and L.N. Kantorovich, J. Phys.Chem. B* ***110*** *(2006) 2249.*

c - Agrégats mixtes : étude de la reconnaissance moléculaire

Il est maintenant tentant de regarder ce qui se passe dans des agrégats constitués d'un mélange plus ou moins homogène de molécules d'intérêt biologique, puisque les réactivités des différentes molécules peuvent entrer en jeu et modifier les phénomènes d'agrégation.

Nous avons tout d'abord réalisé des expériences en mélangeant les différentes espèces de bases nucléiques. Les réactivités mutuelles entre ces molécules sont extrêmement bien connues, puisqu'elles sont liées aux mécanismes de formation de l'ADN et de l'ARN. La réelle question ici fut plutôt de voir de quelle manière ou dans quelle proportion certaines de ces propriétés moléculaires, parfaitement établies en phase aqueuse, sont transposables (ou se conservent) en phase gazeuse, comme par exemple la reconnaissance moléculaire sous-jacente dans la formation des paires de Watson-Crick (entre purines et pyrimidines), qui est la pierre angulaire du lien entre les deux brins de la double hélice des molécules d'ADN et d'ARN.

Dans cette optique, nous avons travaillé avec deux catégories de mélange : purine/pyrimidine (Ad/Ura et Ad/Thy) et pyrimidine/pyrimidine (Ad/Cy) ; sachant que cette étude se trouve limitée par le fait que seule une purine est disponible (la guanine ne pouvant pas être correctement employée, comme nous l'avons vu).

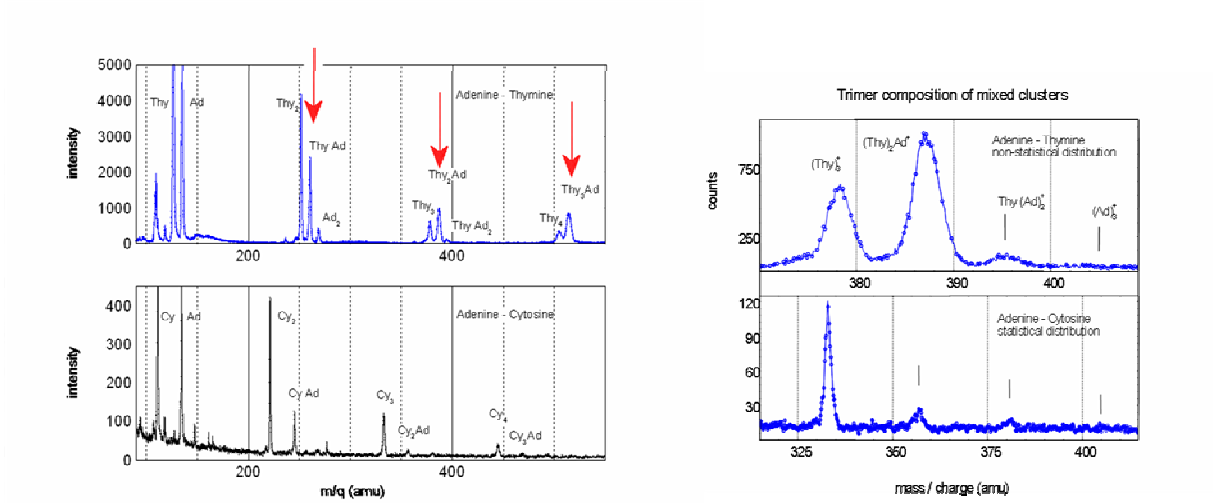

Figure 65 (données non publiées) : A gauche, partie des spectres de masse d'agrégats mixtes chargés de (Ad/Thy) et (Ad/Cy), obtenus dans des collision avec des ions O^{5+} @ 50 keV. Dans le premier cas (en haut), l'agrégation ne semble étonnamment pas statistique comme le montre la prédominance des pics signalés par les flèches rouges (voir texte). A droite : zoom sur la composition du groupe trimère dans les cas précédents, insistant sur la différence dans le processus d'agrégation.

Sur la Figure 65, la comparaison des spectres de masse de la distribution des agrégats stables (Ad_mCy_p) et (Ad_mThy_p) simplement chargés, obtenus dans des collisions avec des ions O^{5+} @ 50 keV montre une profonde différence dans les processus d'agrégation primaire. D'un côté, dans le premier cas, l'agrégation semble purement statistique avec une prédominance de la base (Cy) ayant la plus forte probabilité d'agrégation. Ceci peut être confirmé par l'utilisation d'un modèle simple d'agrégation statistique, basée sur une distribution binomiale, reproduisant l'évolution de l'intensité relative des agrégats mixtes. Alors que de l'autre, pour le cas où les molécule sont appariées dans l'ADN, chaque groupe (dimère, trimère, …) de taille $n = (m+p)$ montre une étonnante prépondérance de l'agrégat $\left[(\mathrm{Ad}_m - \mathrm{Thy})(\mathrm{Thy})_{p-m}\right]^+$, avec $m = 1$. Cette dernière observation peut être extraite de façon similaire des spectres de masse de (Ad_mUra_p).

Ce processus peut s'expliquer par la formation, au niveau de la source d'agrégation gazeuse, d'un germe, basé sur une paire thymine/adénine, sur lequel s'agrége préférentiellement par la suite la molécule, qui possède la plus forte probabilité d'agrégation. Cette explication mène alors à la conclusion qu'un processus de reconnaissance moléculaire, qui pourrait peut être avoir des similarités avec celui qui conduit à la constitution des paires de Watson-Crick de l'ADN dans l'environnement cellulaire, joue un rôle important dans le processus de formation et de croissance de l'agrégat, en phase gaz.

Il est alors nécessaire d'étayer solidement la précédente affirmation, qui au-delà de la controverse qu'elle peut soulevée, mérite que l'on prouve sans détour son univocité. Dans ce but, plusieurs choses ont été entreprises. Tout d'abord, nous nous sommes attachés à refaire de type d'expérience sur des molécules d'intérêt biologiques, qui n'avaient aucune raison particulière d'interagir entre elles, afin de confirmer le caractère purement statistique de l'agrégation, lorsque aucune réactivité moléculaire ne la perturbe

.

Des expériences similaires ont donc été effectuées récemment sur des acides aminés, d'alanine et de glycine. Les résultats de ces dernières montrent une composition en masse de chaque groupe polymère purement statistique, dont l'évolution ne dépend que des proportions initiales relatives des molécules, qui peuvent être variées via le chauffage des fours (cf. Figure 66).

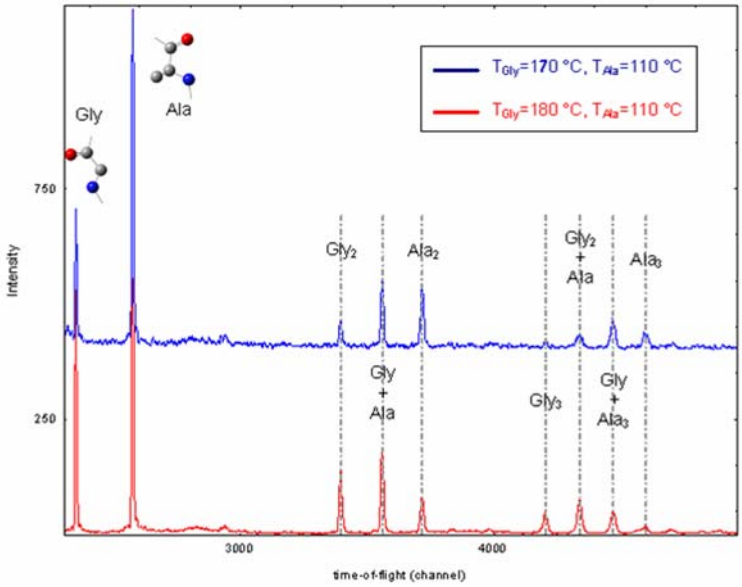

Figure 66 (données non publiées) : Comparaison à deux températures de four différentes pour la glycine de l'évolution de la distribution, ici purement statistique, d'agrégats mixtes (Gly/Ala) résultante.

Bien évidemment dans une optique de vérification et de meilleure compréhension, une modélisation permettant de donner un éclairage plus théorique à ce phénomène est également nécessaire. C'est pour cette raison que Virgile Bernigaud (dans le cadre de sa thèse) développe actuellement une simulation des phénomènes de coagulation intervenants dans la source d'agrégation gazeuse, qui inclura également le rôle des probabilités d'agrégation ainsi que celui des effets de fragmentation et d'évaporation, liés aux collisions.

4- Perspectives

L'ensemble des résultats présenté dans cette partie de mon mémoire montre le fort potentiel, qu'offrent ces études en phase gazeuse sur des petits systèmes d'intérêt biologique, pour les physiciens que nous restons, afin de mettre en lumière certains effets de réactivités moléculaires parfois forts surprenants. Et même, si notre recherche doit être guidée par l'attrait d'une certaine compréhension radiobiologique sous-jacente (nous n'entrerons pas ici dans le débat que pourrait soulever une telle affirmation), la « zoologie » de ce type de molécules permet souvent de concilier les deux. C'est pour cette raison que nous avons de nombreux projets liés à la poursuite des études précédemment discutées, qui constituent donc pour moi la majeure partie de mon projet de recherche à moyens termes, ayant focalisé ma recherche sur cette thématique.

D'une part, les études sur les agrégats de molécules en phase gazeuse, bien que limitées à l'agrégation de petits systèmes qui résistent au processus de vaporisation, restent d'actualité, puisqu'à l'instar des résultats obtenus avec les bases nucléiques, ceux liés à la formation des agrégats d'acides aminés révèlent également des effets très intéressants. Par exemple, une étude toute récente, réalisée avec les isomères α et β de l'alanine (sur ARIBE en septembre 2007, avec l'équipe du KVI) met en lumière une influence de l'isomérisation sur le processus d'agrégation, qui se traduit par une différence dans la réponse du système suite à son irradiation par les ions. Dans le cas des agrégats de $(\beta-\mathrm{Ala})_n$, les collisions avec des He^{2+} (alphas) de 30 keV montre une possible formation de liaisons peptidiques (information extrêmement intéressante pour la compréhension des processus en exobiologie), signée par la perte d'une ou plusieurs molécules d'eau, comme le montre la Figure 67 ; bien entendu la compréhension de ce phénomène, qui semble directement relié à la nature structurelle de la molécule, nécessite une analyse détaillée, qui est actuellement en cours.

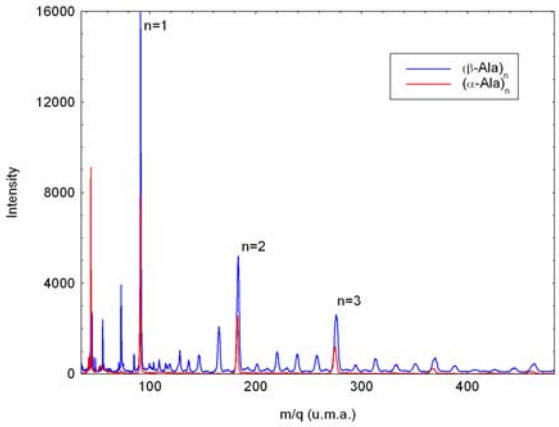

Figure 67 (données non publiées) : Comparaison des spectres de masse des agrégats de alpha et bêta alanine. Dans le second cas, on observe des pics intermédiaires entre les groupes entiers de molécules (monomère, dimère, …) qui correspondent à des agrégats ayant évaporé une ou plusieurs molécules d'eau.

D'autre part, concernant la suite des études, menées à Aarhus dans le cadre de la GAS collaboration, sur les systèmes nanohydratés, de nombreux processus restent à explorer et à comprendre. Nous avons effectué, par exemple, une série de mesures sur des dipeptides pour regarder non plus les processus de fragmentation induits par CID mais ceux liés à la double capture électronique lors de collisions dans une vapeur d'atomes de césium (ECID pour *Electron Capture Induced Dissociation*), ainsi que le réarrangement électronique qu'y s'en suit. Les résultats

préliminaires de ces études montrent que l'importance de la solvatation et son type (on peut utiliser d'autres solvants que l'eau) modifient fortement les rapports de branchement entre la perte d'un NH_3 et la production du fragment *z* ($CH_3CHCOOH$), suite à un clivage N-glycosidique, ce qui est en faveur d'une migration différente des charges excédentaires dans la molécule, liée à des changements de sa géométrie en fonction de la solvatation. Ces observations indiquent donc qu'un (multi)-chargement du système nanosolvaté peut induire, par transfert de charges sur la molécule d'intérêt biologique, un nombre (plus ou moins) important de charges excédentaires, qui provoquent son endommagement. Le rôle de l'environnement biochimique apparaît donc beaucoup plus complexe qu'un simple « tampon » permettant de stocker un surplus d'énergie d'excitation.

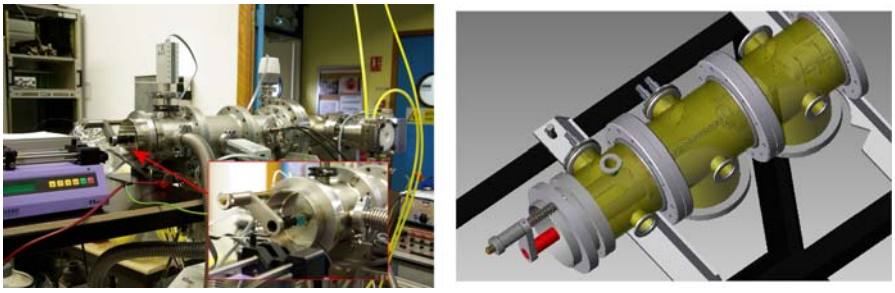

Figure 68 (données non publiées) : A gauche, une photographie d'ensemble de la source d'ions complexes de type « electrospray » présente sur l'installation ARIBE ; en insert, zoom sur la zone de nébulisation du liquide contenant le matériel moléculaire que l'on veut étudier. A droite, une vue 3D schématisée de la source ; l'octupôle de guidage (second étage, au centre) du faisceau d'ions est visible.

Dans le but d'interpréter plus en détail ces phénomènes d'endommagement causés par les premières couches d'hydratation, il serait alors intéressant de pouvoir charger ces systèmes nanohydratés plus fortement que par collision sur une vapeur d'atomes (donneurs d'électrons), en les multi-ionisant, par exemple, avec des ions lents multichargés : l'étude de nouvelles voies de dissociation et notamment les processus de fragmentation, liés aux clivages de certaines liaisons intramoléculaires (impossibles à obtenir via CID ou ECID), deviendraient accessibles. C'est pour cela, que dans le cadre du projet européen ITS LEIF, nous avons demandé à nos collaborateurs d'Aarhus de nous construire une source de type « electrospray » pour l'installation ARIBE (voir la Figure 68).

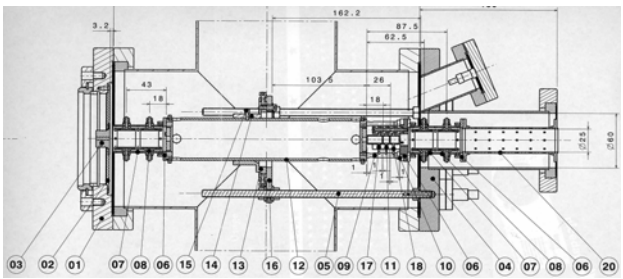

Figure 69 (donnée non publiées) : Plan technique d'ensemble du quadripôle électrodynamique, permettant la sélection en masse des ions moléculaires en sortie de la source de type « electrospray » (source du plan : J.M. Ramillon)

La caractérisation des performances de cette source et le développement d'un système, basé sur un quadripôle électrodynamique (voir la Figure 69), permettant un tri en masse dans le faisceau d'ions (ou d'anions) simplement chargés créés, est actuellement en cours de réalisation (dans le cadre de la thèse de Virgile Bernigaud). Les premières expériences d'interaction entre des

ions moléculaires complexes sélectionnés en masse et des ions atomiques multiplement chargés sont envisagées pour la première moitié de 2008. Celles-ci permettront ainsi de tester l'évolution de l'effet de l'environnement biochimique, lors de la présence de charges « libres » dans le système moléculaire, mais aussi d'investiguer plus en détails les dommages, provoqués par les ions moléculaires secondaires, produits le long de la trace d'un rayonnement ionisant, sur des systèmes d'intérêt biologique plus significatifs.

Par ailleurs, nous envisageons également d'étudier les dommages liés à la production de radicaux grâce à des expériences de collision à très basse énergie (quelques eV) entre radicaux et molécules d'intérêt biologique, qui seront bientôt réalisables sur le nouvel anneau de stockage DESIREE (en cours de développement à Stockholm). De plus, par une technique de « soft landing », nous désirons tenter la réalisation de dépôts de molécules antibiotiques sur des surfaces cliniquement propres et *préparées* (pour de possibles applications médicales), en collaboration avec la Queen's University de Belfast (groupe de Robert W. McCullough). Ces dernières expériences s'appuient sur de récents résultats, dans lesquelles les surfaces étaient préparées par impacts d'ions atomiques ou par le dépôt d'agrégats atomiques, où il a été montré une augmentation de la probabilité de greffage pour des systèmes moléculaires d'intérêt biologique[112].

[112] *R.E. Palmer et al., Nature Materials* ***2*** *(2003) 443 ; J.A. Collins et al., Appl. Surf. Sci.* ***226*** *(2004) 197.*

5- Bibliographie liée

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE DIRECT®

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 205 (2003) 666–670

NIM B Beam Interactions with Materials & Atoms

www.elsevier.com/locate/nimb

Fragmentation of thymidine and deoxyadenosine induced by slow multiply charged ions

B. Manil [a], H. Lebius [a], B.A. Huber [a,*], D. Cormier [b], A. Pesnelle [b]

[a] *Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers, CIRIL, CEA-CNRS-ISMRA, UMR6673, BP 5133, Rue Claude Bloch, F-14070 Caen Cedex 05, France*

[b] *Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA-Grnoble, 17, rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France*

Abstract

We have studied the fragmentation of thymidine and deoxyadenosine induced by slow multiply charged ions. The measured mass spectra specify as an important reaction channel the separation of the molecules into their basic and osidic parts, combined with some structural modifications. In particular for higher projectile charges singly and doubly charged small-size fragments ($m < 100$) are produced, but also the formation of large molecules (modified dimers or trimers) occurs in the sputtering process. The sputtering yield increases with the charge state, the grazing angle as well as the kinetic energy of the projectile.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.80.Lj; 82.30.Fi

Keywords: Biomolecules; Fragmentation; Mass spectrometry

Eur. Phys. J. D **25**, 139–148 (2003)
DOI: 10.1140/epjd/e2003-00093-9

THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D

Power-law decay of collisionally excited amino acids and quenching by radiative cooling

J.U. Andersen[1,a], H. Cederquist[2], J.S. Forster[3], B.A. Huber[4], P. Hvelplund[1], J. Jensen[2], B. Liu[1], B. Manil[4], L. Maunoury[4], S. Brøndsted Nielsen[1], U.V. Pedersen[1], H.T. Schmidt[2], S. Tomita[1], and H. Zettergren[2]

[1] Dept. of Physics and Astronomy, University of Aarhus, 8000 Århus C, Denmark
[2] Physics Dept., Stockholm University, SCFAB, 106 91 Stockholm, Sweden
[3] Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, H3C 317 Canada
[4] Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers, rue Claude Bloch, B.P. 5133, 14070 Caen Cedex 5, France

Received 12 December 2002 / Received in final form 27 February 2003
Published online 29 April 2003 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2003

Abstract. We have investigated the time dependence of the fragmentation of protonated amino acids stored at 22 keV in the electrostatic ring ELISA. The ions were produced in an electrospray source and after bunching in a quadrupole trap they were excited by collisions in a Ne gas. As in earlier studies of metal clusters and fullerenes produced in "hot" ion sources we find that the dissociation of metastable molecules follows approximately a $1/t$ decay law until a time τ after which the yield falls off much more rapidly. We interpret this reduction as a result of radiative cooling with a characteristic cooling time, $\tau_c \simeq G\tau$, where G is the magnitude of the exponent in an Arrhenius expression for the rate of the dominant fragmentation process. The values of τ obtained from fits to the data are in the range 9–17 ms corresponding to cooling times of a few hundred milliseconds, in good accord with the expected rate of cooling by emission from IR-active vibrations. The power-law behaviour for $t < \tau$ varies somewhat between the different amino acids, with powers between -0.9 and -1.1. We argue that this may be due to a competition between fragmentation channels with different Arrhenius parameters.

PACS. 82.39.-k Chemical kinetics in biological systems – 82.40.-g Chemical kinetics and reactions: special regimes and techniques – 87.15.-v Biomolecules: structure and physical properties

RESEARCH PAPER

PCCP
www.rsc.org/pccp

Photodissociation of protonated amino acids and peptides in an ion storage ring. Determination of Arrhenius parameters in the high-temperature limit

J. U. Andersen,[a] H. Cederquist,[b] J. S. Forster,[c] B. A. Huber,[d] P. Hvelplund,[a] J. Jensen,[b] B. Liu,[a] B. Manil,[d] L. Maunoury,[d] S. Brøndsted Nielsen,[a] U. V. Pedersen,[a] J. Rangama,[a] H. T. Schmidt,[b] S. Tomita[a] and H. Zettergren[b]

[a] *Institute of Physics and Astronomy, University of Aarhus, DK-8000, Aarhus C, Denmark*
[b] *Physics Department, Stockholm University, SCFAB, S-106 91, Stockholm, Sweden*
[c] *Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 317, Canada*
[d] *Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers, rue Claude Bloch, B.P. 5133, F-14070, Caen Cedex 5, France*

Received 22nd December 2003, Accepted 5th February 2004
First published as an Advance Article on the web 2nd March 2004

We have measured the time dependence of the fragmentation of protonated amino acids and peptides upon UV excitation in an electrostatic ion storage ring. After absorption of a 266 nm photon, protonated Trp ($TrpH^+$) has a lifetime of 10–20 μs but also a component with a millisecond lifetime is present. The long lifetime may be due to fluorescence, which leads to ions with lower excitation energy, or to the decay of the $Trp^{+\bullet}$ radical cation formed after prompt hydrogen loss in the laser interaction region. Only one component with a lifetime of about 10 μs was detected for $TyrH^+$. The lifetime of photoexcited $PheH^+$ is even shorter with an upper limit of a few microseconds. For the singly protonated tripeptides ($LysTrpLysH^+$ and $LysTyrLysH^+$), the decay curves are found to consist of a single component that can be reproduced with an assumption of statistical decay after equilibration of the photon energy among all vibrational modes. The rate constant is expressed in the Arrhenius form in terms of the microcanonical temperature, and the decay rate is obtained by integration over the energy distribution, which has a spread corresponding to the canonical energy distribution at room temperature. The resulting deviation from exponential decay makes it possible to determine the decay parameters from a measurement at a single photon wavelength. Activation energies of $E_a = 1.24 \pm 0.07$ and 1.5 ± 0.4 eV were determined for $LysTrpLysH^+$ and $LysTyrLysH^+$, respectively, with pre-exponential factors of $A_d = 10^{11.1\pm0.5}$ and $10^{12.9\pm2.6}$ s^{-1}.

PRL **97,** 133401 (2006) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 29 SEPTEMBER 2006

Collision-Induced Dissociation of Hydrated Adenosine Monophosphate Nucleotide Ions: Protection of the Ion in Water Nanoclusters

B. Liu, S. Brøndsted Nielsen, and P. Hvelplund
Department for Physics and Astronomy Aarhus, University of Aarhus, DK-8000 Århus C, Denmark

H. Zettergren and H. Cederquist
Department of Physics, Stockholm University, S-1062 Stockholm, Sweden

B. Manil and B. A. Huber
Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL)-CEA-CNRS-ENSICAEN, Boulevard Henri Becquerel, BP 5133, F-14070 Caen Cedex 05, France

(Received 22 March 2006; published 25 September 2006)

Fragmentation of singly charged anions of adenosine 5'-monophosphate (AMP^-) induced by collisions with neutral atoms (Ne, Na) has been studied at a collision energy of 50 keV. The experiments were performed with isolated AMP^- as well as with AMP^- anions nanosolvated in a cluster with a given number m of water molecules. In the first case, the dominant fragmentation channels concern the loss of adenine, PO_3^- and $H_2PO_4^-$. In the latter, loss of water molecules becomes the dominating process, and the AMP^- ion is fully protected when m is larger than ~13. The observed fragment distributions are well described with the model of an evaporative ensemble.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.133401 PACS numbers: 36.40.Qv, 87.15.−v

ARTICLES

DOI: 10.1002/cphc.200600361

Ion-Induced Biomolecular Radiation Damage: From Isolated Nucleobases to Nucleobase Clusters

Thomas Schlathölter,*[a] Fresia Alvarado,[a] Sadia Bari,[a] Aurelie Lecointre,[a] Ronnie Hoekstra,[a] Virgil Bernigaud,[b] Bruno Manil,[b] Jimmy Rangama,[b] and Bernd Huber[b]

A large number of studies are devoted to the investigation of the biomolecular ionization and fragmentation dynamics underlying biological radiation damage. Most of these studies have been based on gas-phase collisions with isolated DNA building blocks. The radiobiological significance of these studies is often questioned because of the lack of a chemical environment. To clarify this aspect, we studied interactions of keV ions with isolated nucleobases and with nucleobase clusters by means of coincidence time-of-flight spectrometry. Significant changes already show up in the molecular fragmentation patterns of very small clusters.

SYNTHESE

Durant ces 6 dernières années, ma thématique principale de recherche a été liée aux activités scientifiques du groupe de Bernd Huber, qui étudie l'instabilité de charge de nano- et micro-systèmes de taille finie. Au fil des ans, mon investissement et ma prise de responsabilité, au sein de cette équipe, se sont d'abord focalisés sur l'étude de la stabilité et des processus de fragmentation de fullerènes et des agrégats de fullerènes, puis dans celle de la stabilité et de la réactivité de molécules ou de systèmes d'intérêt biologique.

Un des principaux résultats de ces études concerne les agrégats moléculaires de fullerènes, qui sont en principe des agrégats de type Van der Waals, donc faiblement liés et surtout électriquement isolants. Or, dans ces agrégats, qui offrent une opportunité assez rare d'avoir simultanément deux liaisons moléculaires de nature extrêmement différente (une intermoléculaire électriquement isolante et l'autre intramoléculaire conductrice), nous avons montré que les espèces stables multiplement chargées, formées suite à des collisions avec des ions lents multichargés, qui ne subissent par ailleurs aucune modification structurelle profonde suite à leur chargement par impact d'ions, deviennent contre toutes attentes de bons conducteurs électriques ! Même si ce phénomène s'explique à posteriori par une tentative de ce système de taille finie de minimiser son énergie de répulsion coulombienne via un transfert électronique entre ces constituants, rendu plus favorable par leur forte polarisabilité et par le fait que la présence des charges excédentaires modifient la nature de certaines liaisons intermoléculaires, il met surtout en lumière la possibilité unique, qu'offrent généralement les nano-objets, de révéler de nouveaux effets physico-chimiques.

Les autres observations majeures obtenues dans ces recherches sont reliées la compréhension des mécanismes responsables à l'échelle moléculaire, en phase gazeuse, de l'endommagement de systèmes moléculaires d'intérêt biologique, suite à une irradiation avec des ions. Puisque la pertinence radiobiologique de telles études peut être mise en question, comme elles se font généralement sans tenir compte de l'environnement biochimique présent dans la cellule, nous nous sommes alors focalisés sur la clarification de cet aspect en réalisant des expériences, dans lequel nous simulons simplement cet environnement : soit en immergeant la molécule étudiée au sein d'un agrégat de molécules d'intérêt biologiques, soit en l'hydratant par la conservation en phase gaz d'un certain nombre de molécules de solvant, qui sont attachées autour d'elle. Ces études ont notamment montré : d'une part, que certains mécanismes de reconnaissance moléculaire persistent en phase gazeuse, et d'autre part, que même la présence d'un environnement biochimique simplifié modifie fortement la dynamique de l'instabilité de la charge de ces molécules d'intérêt biologique. Toutefois, ces derniers résultats mettent surtout en exergue l'importance d'interpréter correctement le rôle de l'environnement biomoléculaire, afin de pouvoir espérer extrapoler dans un futur proche l'ensemble des données obtenues sur ces systèmes en phase gazeuse vers le *vivant*. C'est pour cette raison que, dans les prochaines années, ma principale activité scientifique sera axée sur l'extension de ce type d'études à des systèmes d'intérêt biologique de plus en plus pertinents, c'est-à-dire de plus en plus structurellement complexes, qui pourra s'appuyer sur l'actuel développement d'une nouvelle ligne de faisceau d'ions lents moléculaires complexes sur l'installation ARIBE.