



HAL
open science

Molécules et nanoparticules aromatiques du milieu interstellaire : production et caractérisation au laboratoire

Géraldine Feraud

► **To cite this version:**

Géraldine Feraud. Molécules et nanoparticules aromatiques du milieu interstellaire : production et caractérisation au laboratoire. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112271 . tel-01081581

HAL Id: tel-01081581

<https://theses.hal.science/tel-01081581>

Submitted on 10 Nov 2014

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.



École Doctorale Ondes et Matière

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de
DOCTEUR en SCIENCES de l'UNIVERSITÉ PARIS XI
(spécialité Physique)
par
Géraldine FÉRAUD

**MOLÉCULES ET NANOPARTICULES AROMATIQUES
DU MILIEU INTERSTELLAIRE :
PRODUCTION ET CARACTÉRISATION AU LABORATOIRE**

Soutenue le 9 Novembre 2012
devant le jury composé de :

| | |
|------------------------|--------------------|
| Christine JOBLIN | Présidente |
| Christophe JOUVET | Rapporteur |
| Giovanni STRAZZULLA | Rapporteur |
| Nathalie HERLIN | Examinatrice |
| Anne ZEHNACKER-RENTIEN | Examinatrice |
| Alain LÉGER | Invité |
| Thomas PINO | Directeur de thèse |



À Vincent,
À mes parents,
À ma famille,

À la luciole...

RÉSUMÉ :

Ce travail de thèse traite d'expériences d'astrophysique de laboratoire sur des matériaux aromatiques, étudiés pour la plupart dans des conditions proches de celles rencontrées dans les milieux interstellaire et circumstellaire, comprenant rayons cosmiques et irradiations UV. Ces dernières sont à l'origine de bandes d'émission dans l'infrarouge moyen, dont les porteurs supposés sont principalement les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAHs) et les nanoparticules aromatiques.

Un nouveau spectromètre, FIREFLY (Fluorescence in the InfraRed from Excited FLYing molecules), contenant une réplique des filtres circulaires variables à bord de l'instrument ISOCAM du satellite ISO, a été mis au point et caractérisé au cours de cette thèse. Cet instrument a permis de mesurer la désexcitation infrarouge dans la région des modes d'élongations CH ($3.3 \mu\text{m}$, soit 3000 cm^{-1}) des dérivés du benzène et du naphthalène à température ambiante, suite à l'absorption d'un photon UV. Ceci montre, avec l'appui de la modélisation, que la spectroscopie d'émission IR est un outil puissant permettant de comprendre les effets d'anharmonicité liés à l'énergie interne, l'isomérisation voire même la dynamique intramoléculaire non-adiabatique, au travers de la spectroscopie d'excitation de fluorescence infrarouge (une nouvelle technique). Ce travail est préliminaire à la future mesure de fluorescence infrarouge de nanoparticules aromatiques en phase gazeuse et à basse température produites par une flamme basse pression, dans le but de comparer les spectres de laboratoire avec les observations astrophysiques.

Le dépôt d'énergie par les rayons cosmiques a été étudié grâce à une autre expérience, l'irradiation ionique d'analogues de poussières interstellaires et circumstellaires (suies produites par la flamme basse pression), mettant en évidence une réorganisation chimique. Les suies sont caractérisées par différents diagnostics complémentaires tels que la Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution et les spectroscopies infrarouge à Transformée de Fourier et Raman. L'ensemble des informations tirées permet de mieux cerner la nanostructuration des analogues et ainsi mieux identifier les différentes signatures spectrales astrophysiques (interprétation de la bande à $7.7 \mu\text{m}$ comme une bande de défauts). Grâce à ces expériences, nous espérons améliorer notre compréhension de la structure, croissance et évolution de la poussière, d'un point de vue astrophysique.

MOTS-CLEFS : milieu interstellaire, bandes aromatiques infrarouges, molécules aromatiques, PAHs, matériaux carbonés, suies, flamme, émission infrarouge, spectroscopie laser, spectrométrie de masse, spectroscopie d'absorption, spectroscopie Raman, microscopie électronique en transmission, irradiation ionique.

ABSTRACT :

The work presented in this thesis deals with laboratory astrophysics experiments of aromatic compounds, mostly studied in conditions similar to those encountered in interstellar and circumstellar environments, including cosmic rays and UV irradiations. These are the source of mid-infrared emission bands whose carriers are supposed to be composed mainly of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and aromatic nanoparticles.

A new spectrometer, FIREFLY (Fluorescence in the InfraRed from Excited FLYing molecules), containing a replica of the circular variable filters of the ISO-CAM instrument on-board the ISO satellite, was developed and characterized in this thesis. This instrument was used to measure the infrared de-excitation in the CH stretching mode region ($3.3 \mu\text{m}$ or 3000 cm^{-1}) from benzene derivatives and from naphthalene at room temperature, following the absorption of a single UV photon. With the support of modelling, IR emission spectroscopy is a powerful tool for understanding the effects of anharmonicity related to the internal energy, isomerization and also the non-adiabatic intramolecular dynamics through the new technique of IR fluorescence excitation spectroscopy. This work is preliminary to the infrared fluorescence measurement of low-temperature gas phase aromatic nanoparticles produced by a low pressure flame, in order to compare the laboratory spectra with astrophysical observations.

Cosmic-ray energy deposition has been studied with another experiment : the ionic irradiation of interstellar and circumstellar dust analogues (soot produced by the low pressure flame) highlights a chemical reorganization. Soot is characterized by complementary diagnostics such as High Resolution Transmission Electron Microscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. The results help identify the analogue nanostructures and better identify the astrophysical spectral signatures (interpretation of the $7.7 \mu\text{m}$ band as a defect band). Through these experiences, we hope to improve our understanding of the structure, growth and evolution of the dust, in the astrophysical context.

KEYWORDS : interstellar medium, aromatic infrared bands, aromatic molecules, PAHs, carbonaceous materials, soot, flame, infrared emission, laser spectroscopy, mass spectrometry, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, ionic irradiation.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier très chaleureusement mon directeur de thèse, Thomas Pino, pour ces trois années incroyablement foisonnantes et auxquelles je repense déjà avec une certaine nostalgie... Merci de m'avoir transmis ta passion pour la physique/chimie expérimentale et de m'avoir permis de travailler dans différentes activités de recherche, des expériences de laboratoire naissantes à l'ISMO aux Grands Instruments bien rodés, ce que j'ai trouvé très enrichissant. Ces différentes collaborations, le matériel à disposition au laboratoire ainsi que ton gigantesque taux d'idées m'ont offert une ambiance de travail extrêmement stimulante et d'une rare diversité. Je te suis très reconnaissante de l'autonomie, des libertés et de la confiance que tu m'as accordées dès mes stages de M1 et de M2 ainsi que tout au long de ma thèse. Je ne saurais que trop remercier ta bonne humeur omniprésente, ton optimisme et ta volonté face aux (trop) nombreux problèmes expérimentaux¹, qualités qui ont été de réels guides dans mon combat quotidien pour faire marcher l'expérience autour du spectromètre FIREFLY et qui resteront des modèles pour moi. Un merci sincère pour avoir répondu avec patience aux kilotonnes de questions que je t'ai posées, pour avoir relu très attentivement "ma prose" et pour m'avoir rassurée pour la soutenance... Ce fut donc une très grande chance et un très grand plaisir de travailler avec toi et je ne peux m'empêcher de te souhaiter encore plein de matière carbonée dans tous ses états et plein de photons IR, visibles et UV à détecter !

Je remercie tous les membres de mon jury d'avoir accepté d'en faire partie : Christine Joblin pour l'avoir présidé, mes rapporteurs Giovanni Strazzulla et Christophe Jouvét que je remercie également de m'embaucher en post-doctorat, Nathalie Herlin et Anne Zehnacker pour avoir examiné ce travail, ainsi qu'Alain Léger en tant que membre invité. Je souhaite tous les remercier d'avoir pris le temps de lire ce "pavé", pour l'attention qu'ils y ont porté ainsi que pour la reconnaissance scientifique qu'ils ont accordée aux travaux de ma thèse.

J'exprime ma gratitude à Yvain Carpentier pour m'avoir formée et pour m'avoir si bien passé le relais sur l'expérience Nanograins et sur les différents diagnostics sur les suies lors de mon stage de M2, période prolifique. Cher Yvain, j'ai fait brûler la flamme moins de quatre ans et c'était bien olympique côté spectromètre FIREFLY ! Je n'oublie pas ton aide précieuse sur les premières mises en place du spectromètre au début de ma thèse. Un grand merci pour tout !

1. Au passage, j'en profite pour ne PAS remercier les coupures d'électricité, les fuites, les baisses d'intensité de faisceau laser, les parasites électromagnétiques (France Bleu Paris), les bruits des pompes et la toxicité du benzène, des PAHs et des suies !!

J'adresse mes sincères remerciements à Philippe Bréchnac pour m'avoir accueillie dans son équipe et dans son laboratoire. Je tiens également à remercier dans les prochains paragraphes tous les collaborateurs avec qui j'ai travaillé. Un très grand merci et un très grand bravo à tous les collaborateurs qui ont conçu, modélisé et réalisé le spectromètre FIREFLY sans aucune erreur : Yvain Carpentier, Thierry Chamaillé, Emmanuel Dartois, Yuying Longval, Ramon Vasquez. Merci à Laurent Vigroux pour les filtres CVFs. Je tiens à remercier spécialement Julien Vincent pour avoir développé toute la partie contrôle-commande du spectromètre ainsi que pour ses aides dans tous les autres domaines de l'électronique ! Merci pour ta grande patience et bravo pour tes compétences variées. Je remercie également tous ceux qui m'ont prêté du matériel ainsi que tous ceux du bâtiment qui m'ont apporté leur force lorsqu'il fallait déplacer les 16 kg de l'excimer !!

Je tiens à remercier très sincèrement les deux théoriciens de l'équipe, Pascal Parneix et Cyril Falvo pour avoir implémenté les collisions dans le modèle d'émission IR, pour m'avoir communiqué les spectres ainsi que pour nos échanges souvent dans l'urgence... Merci à Cyril pour ses relectures attentives !

Merci au grand Emmanuel Dartois et à Marie Godard pour nous avoir permis de faire de la FTIR sur les suies à l'IAS, ainsi qu'à Rosario Brunetto, Marin Chabot, Jean Duprat et Cécile Engrand pour cette collaboration sur les expériences d'irradiations au Tandem, pour leur très grande sympathie et pour toutes les discussions scientifiques. Je remercie fortement Karine Béroff et Marin Chabot pour m'avoir accueillie dans leur collaboration AGAT et je les félicite pour ces beaux travaux ! Je n'oublierai pas les bons moments scientifiques et humains passés au Tandem (que ce soit pour les irradiations des suies ou pour les runs AGAT) associant de manière insolite expériences, discussions, crises de fou rire, repas et fatigue !

J'exprime également ma gratitude à ce cher Jean-Noël Rouzaud et à Emeline Charon pour m'avoir fait découvrir la microscopie Raman et la Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution et pour les discussions variées !

Je remercie à nouveau Christine Joblin ainsi qu'Anthony Bonnamy et Loïc Nogues pour m'avoir accueillie pendant une semaine à l'IRAP à l'occasion d'expériences de désorption laser (que j'ai finalement traitées !). Merci également à tous les membres de ANR Gasparim et Cosmisme.

Un très grand merci à tout le personnel des services techniques pour leur aide à tout instant. Plus particulièrement à Catherine Le Bris pour les lasers à colorant (merci d'avoir été là même dans les moments les plus difficiles de la vie...), Christophe Lefumeux pour sa patience avec Opolette (et pour ses blagues !), Nicolas Tournier pour son travail sur la tuyauterie et les pompes, Christophe Charrière pour les soudures délicates ainsi que Ramon Vasquez et Frédéric Ferreira pour les solutions aux problèmes mécaniques et électromagnétiques. J'ai également une pensée pour Marc Hilaire et nos discussions personnelles ! Merci à Marie-Claire Paul, Chantal Cuissard, Nathalie Delhaye ainsi qu'aux trois secrétaires de l'équipe qui se sont succédées Mélanie Decraene, Bénédicte Daly et Nathalie Escoubeirou pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Merci à Jérôme Leygnier, Christophe Balland, Séverine Boyé-Péronne, Hervé Bergeron et Pierre Tardiveau pour m'avoir permis d'enseigner au Magistère, ainsi qu'à tous les collègues enseignants pour leurs aides et conseils. Cette expérience d'enseignement a été extrêmement positive, et je remercie les étudiants pour les très bons moments que j'ai passés à enseigner, surtout en séance de TPs ! Je suis également très reconnaissante

envers Séverine Martrenchard pour m'avoir fait découvrir la vulgarisation et m'avoir fait encadrer des primaires pleins de vie !

Je souhaite remercier tous les membres permanents de l'équipe Astrophysique pour leur très grande sympathie, Karine Béroff, Séverine Boyé-Péronne, Stephane Douin, Dolorès Gauyacq, Minh Huong Ha Thi, Olivier Pirali, Niloufar Shafizadeh, ainsi qu'Anne-Lise Roche et Guy Taieb (merci pour les moments musicaux). Merci au stagiaire Pierre Colin-Lalu pour sa sympathie et pour m'avoir fait réaliser les difficultés liées à l'encadrement ! Je remercie également tous les collègues thésards et post-docs : Hela Friha à qui je souhaite du courage pour la fin, Bérenger Gans et Luiz Mendes pour leur bonne humeur, Hatem Labidi, ardent défenseur de \LaTeX , pour nos discussions scientifiques ou non que j'ai tant appréciées, Marie-Aline Martin ma collègue de conférence, Tamara Ovramenko, Benoît Rogez et Yang Zhang pour leur gentillesse, ainsi que Meriam Triki ma première collègue de bureau. Merci également à Emilie Bulard, Patrick Jacquet, Antonin Poisson, Raphaël Thon et Mayssa Yengui pour leur sympathie. Je souhaite bon courage aux nouveaux arrivants Sebastien Gruet, Viet Tiep Phung et Antonio Gamboa. Un merci spécial pour Marie Basire qui a fini sa thèse trop tôt : à peine es-tu partie que la manip a commencé à marcher, tu as échappé à de nombreuses discussions scientifiques !! Je te remercie tout particulièrement pour tes nombreux conseils sur la thèse et pour ton amitié...

Merci aux amis et à tous ceux qui m'ont soutenue lors de la troisième année qui a été d'une rare intensité. C'est inhabituel, mais je remercie les participants de la conférence COMET 2011 qui ont fait changer ma vision des conférences ! Merci à tous ceux qui ont croisé mon chemin, et à tous ceux que j'ai oubliés...

Merci à tous les membres de la famille qui se sont déplacés en très grand nombre depuis le Sud pour venir à ma soutenance de thèse, cela m'a beaucoup touchée ! Merci également pour toute votre aide pour le pot ! Je n'oublie pas ceux qui auraient voulu venir, Annie, Guillaume et Julia... Une pensée émue pour feus Tata Monique, Tata Zabeth et Papy Siméon à qui j'ai beaucoup pensé pendant la rédaction...

Un merci tout particulier à mes parents pour avoir financé mes études jusqu'au M2, pour leur très grand soutien et pour m'avoir toujours laissée totalement libre dans mes choix... Merci également à ma sœur Célia qui trouvera bientôt j'espère un métier qui lui plaît !

Pour finir, un merci spécial à Vincent pour m'avoir fait découvrir l'Astrophysique, ce qui a joué un rôle prépondérant dans mon choix de stage de M1 et par là-même de thèse. Merci du fond du cœur pour ta relecture du manuscrit, pour ton aide le jour de la soutenance, pour ton soutien de tous les jours et pour ton amour... Je te souhaite tout plein de bonnes choses pour la suite de ta thèse, te remercie d'accepter notre relation à distance pour le post-doctorat et nous souhaite du courage dans les difficiles prochaines années qui s'annoncent...

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Le Milieu Interstellaire : sources d'énergie et signatures spectrales | 5 |
| 1.1 Les différentes phases du milieu interstellaire | 6 |
| 1.2 La composition du milieu interstellaire | 6 |
| 1.2.1 Généralités sur les molécules et grains carbonés | 7 |
| 1.2.1.1 Généralités sur les PAH | 7 |
| 1.2.1.2 Généralités sur les grains carbonés | 9 |
| 1.2.2 Molécules du milieu interstellaire | 9 |
| 1.2.3 Grains du milieu interstellaire | 11 |
| 1.3 Sources d'énergie | 14 |
| 1.4 Cycle de vie de la matière interstellaire | 15 |
| 1.5 Signatures spectrales | 16 |
| 1.5.1 Extinction | 16 |
| 1.5.2 Emission | 17 |
| 1.5.2.1 Emission Rouge Etendue | 18 |
| 1.5.2.2 Emission thermique | 18 |
| 1.5.2.3 Emission dans l'infrarouge moyen : Aromatic Infrared Bands (AIB) | 19 |
| 1.6 Conclusions | 28 |
| 2 L'hypothèse PAH en astrophysique : l'apport de la physique moléculaire | 31 |
| 2.1 Historique et énoncé de l'hypothèse | 33 |
| 2.2 Préliminaires spectroscopiques | 34 |
| 2.2.1 Surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental et approximation adiabatique | 34 |
| 2.2.2 Vibration moléculaire et spectroscopie vibrationnelle | 35 |
| 2.2.2.1 Densité d'états vibrationnels | 35 |
| 2.2.2.2 Transition infrarouge | 35 |
| 2.2.2.3 Transition Raman | 36 |
| 2.2.2.4 Anharmonicité | 37 |
| 2.2.2.5 Du benzène aux hydrocarbures aromatiques polycycliques | 38 |
| 2.3 Spectroscopie électronique | 40 |
| 2.3.1 Intensité et principe de Franck-Condon | 40 |
| 2.3.2 Elargissement homogène | 42 |
| 2.3.3 Fluorescence et phosphorescence électronique | 44 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.3.4 | Cas du benzène | 45 |
| 2.4 | Processus non radiatifs | 46 |
| 2.4.1 | Généralités | 46 |
| 2.4.2 | Relaxation électronique ultra-rapide et intersection conique | 47 |
| 2.4.3 | Energy Gap Law | 48 |
| 2.4.4 | Conversion interne inverse | 48 |
| 2.4.5 | Redistribution de l'énergie Vibrationnelle Intramoléculaire (IVR) | 48 |
| 2.4.6 | Transfert d'énergie | 50 |
| 2.5 | Processus radiatifs : cas de la fluorescence vibrationnelle | 51 |
| 2.6 | Compétition avec d'autres processus : photodissociation et isomérisation | 52 |
| 2.6.1 | Photodissociation | 52 |
| 2.6.2 | Isomérisation | 54 |
| 2.7 | Modélisation | 55 |
| 2.8 | Techniques expérimentales | 56 |
| 2.9 | Conclusion | 57 |
| 3 | L'expérience d'émission infrarouge | 59 |
| 3.1 | Survol des expériences de fluorescence infrarouge existantes | 60 |
| 3.2 | Cellule | 61 |
| 3.2.1 | Description | 61 |
| 3.2.2 | Régime collisionnel | 62 |
| 3.3 | Sources de lumière | 63 |
| 3.4 | Le spectromètre FIREFLY | 64 |
| 3.4.1 | Description générale | 64 |
| 3.4.2 | Collection | 66 |
| 3.4.3 | Miroirs | 67 |
| 3.4.4 | Filtres Circulaires Variables | 67 |
| 3.4.5 | Rotation motorisée des filtres | 70 |
| 3.4.6 | Détecteur | 73 |
| 3.5 | Configurations de l'expérience et système d'acquisition | 76 |
| 3.5.1 | Hachage et détection synchrone | 77 |
| 3.5.2 | Système d'acquisition | 80 |
| 3.5.2.1 | Contrôle en position des CVFs | 80 |
| 3.5.2.2 | Enregistrement des signaux physiques | 82 |
| 3.5.3 | Vers de plus grands rapports signal/bruit | 83 |
| 3.5.3.1 | Calibration | 84 |
| 3.6 | Conclusions | 87 |
| 4 | L'Emission infrarouge, un chemin de relaxation de l'énergie | 89 |
| 4.1 | Traitement des données d'émission IR temporelle et spectrale | 90 |
| 4.2 | Emission infrarouge du benzène et étude de la compétition entre voies de relaxation | 95 |
| 4.2.1 | Déclin de fluorescence | 95 |
| 4.2.2 | Fluorescence IR dispersée et analyse de l'anharmonicité | 97 |
| 4.2.2.1 | Expérience | 97 |
| 4.2.2.2 | Comparaison à la théorie | 99 |
| 4.2.3 | Refroidissement collisionnel et compétition entre les voies | 102 |
| 4.2.3.1 | Refroidissement collisionnel | 102 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2.3.2 | Dissociation | 104 |
| 4.2.4 | Etude en pression | 105 |
| 4.3 | Spectroscopie d'excitation de fluorescence IR du benzène | 111 |
| 4.3.1 | Introduction | 111 |
| 4.3.2 | Déclins de fluorescence IR | 111 |
| 4.3.3 | Excitation de fluorescence IR | 113 |
| 4.3.4 | Fluorescence IR dispersée | 114 |
| 4.3.5 | Fluorescence IR et canal 3 dans le benzène | 117 |
| 4.4 | Emission des alkylbenzènes et de l'éthynylbenzène | 127 |
| 4.4.1 | Emission des alkylbenzènes | 131 |
| 4.4.1.1 | Emission du toluène et du cycloheptatriène comme sonde de l'isomérisation | 131 |
| 4.4.1.2 | Emission des xylènes | 136 |
| 4.4.1.3 | Emission de l'éthylbenzène | 137 |
| 4.4.2 | Emission de l'éthynylbenzène (phénylacétylène) | 138 |
| 4.4.3 | Emission des dérivés du benzène avec hétéroatomes | 141 |
| 4.5 | Intérêt astrophysique | 142 |
| 4.6 | Conclusions | 143 |
| 5 | Formation et structure d'analogues de grains interstellaires | 145 |
| 5.1 | Production d'analogues de grains interstellaires | 146 |
| 5.2 | Caractérisation des analogues de grains interstellaires | 153 |
| 5.2.1 | Analyse élémentaire des suies | 153 |
| 5.2.2 | Désorption des PAH à la surface des suies | 155 |
| 5.2.2.1 | Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) | 155 |
| 5.2.2.2 | Désorption laser couplée à la spectrométrie de masse à basse et haute résolution (LDI-MS) | 157 |
| 5.2.3 | Méthodes spectroscopiques et d'imagerie : spectroscopie IR en absorption, Raman et Microscopie Electronique en Transmission | 168 |
| 5.2.3.1 | Spectroscopie IR à Transformée de Fourier en absorption | 169 |
| 5.2.3.2 | Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR) | 177 |
| 5.2.3.3 | Spectroscopie Raman | 182 |
| 5.3 | Implications astrophysiques : interprétation de la bande à 8 μm et scénario de croissance et d'évolution | 188 |
| 5.3.1 | Interprétation de la bande à 8 μm comme une bande de défauts | 188 |
| 5.3.2 | Autres paramètres spectroscopiques | 189 |
| 5.3.3 | Scénario de croissance et d'évolution | 191 |
| 5.3.3.1 | Domaine de la combustion | 191 |
| 5.3.3.2 | Domaine de l'astrophysique | 193 |
| 5.4 | Conclusion | 195 |
| 6 | Evolution sous irradiation d'analogues de grains interstellaires | 197 |
| 6.1 | Irradiations et processus mis en jeu | 198 |
| 6.2 | Expérience | 200 |
| 6.3 | Diagnostic IR in-situ | 206 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 6.3.1 | Destruction/réorganisation de la région des elongations CH et modèle de recombinaison | 208 |
| 6.3.2 | Evolution des autres régions spectrales | 213 |
| 6.4 | Diagnostics Raman-MET ex-situ | 217 |
| 6.5 | Implications astrophysiques | 220 |
| 6.6 | Conclusions | 225 |
| | Conclusions et perspectives | 227 |

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Classification des PAH péricondensés et catacondensés | 8 |
| 1.2 | Diagramme de phase | 10 |
| 1.3 | La diversité des grains carbonés | 13 |
| 1.4 | Cycle de vie du milieu interstellaire | 15 |
| 1.5 | Courbe d'extinction interstellaire et sa modélisation DustEM | 16 |
| 1.6 | Fluctuations en température des grains interstellaires | 18 |
| 1.7 | Modélisation DustEM de l'émission IR dans le MIS diffus entre 2 μm et 1000 μm | 19 |
| 1.8 | Principales bandes d'émission infrarouge (AIB) et les modes de vibration qui leur sont associés | 22 |
| 1.9 | Sélection de trois spectres astrophysiques d'AIB pour chacune des trois classes A, B et C | 23 |
| 1.10 | Spectre d'émission IR à 3.3 et 3.4 μm de la nébuleuse M17 | 24 |
| 1.11 | Corrélation entre l'aire sous les bandes d'élongation CH (à 3.3 et 3.4 μm) et la position de la bande d'élongation C=C à 6.2 μm | 25 |
| 1.12 | Corrélation entre l'intensité de la bande à 7.7 μm et de la bande à 6.2 μm dans la galaxie M 82 | 26 |
| 1.13 | Spectre d'absorption d'un mélange de 6 PAH neutres et ionisés | 27 |
| 1.14 | Comparaison entre un spectre d'émission IR interstellaire moyenné, des PAH neutres et des PAH ionisés | 27 |
| 2.1 | Diagramme de Jablonski des principaux processus impliqués dans l'hypothèse PAH (cas d'une molécule PAH neutre) | 32 |
| 2.2 | Effet d'une résonance de Fermi sur deux niveaux vibrationnels | 37 |
| 2.3 | Les 20 modes normaux du benzène (notation de Wilson) | 39 |
| 2.4 | Spectres d'absorption IR de différents PAH en phase solide | 41 |
| 2.5 | Spectre Raman synthétique de 6 PAH | 41 |
| 2.6 | Transition verticale optique et principe de Franck-Condon | 42 |
| 2.7 | Sections efficaces absolues d'absorption du benzène gazeux entre 105 et 230 nm et entre 230 et 280 nm | 44 |
| 2.8 | Transition horizontale non radiative | 47 |
| 2.9 | Taux de relaxation électronique non radiative des PAH en fonction de l'écart en énergie entre états électroniques | 49 |
| 2.10 | Spectres modélisés d'émission (mode d'élongation C=C) du pyrène $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ excité à 193 nm | 51 |
| 2.11 | Spectres modélisés d'émission du naphthalène C_{10}H_8 excité à différentes longueurs d'onde depuis l'état S_0 et l'état T_1 | 53 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.12 | Trois mécanismes de photodissociation : dissociation directe, prédissociation et dissociation dans l'état fondamental | 53 |
| 2.13 | Comparaison de la bande à 3.28 μm observée par Sellgren et al. (1983) et de la modélisation de l'émission IR du benzène de Léger et Puget (1984) | 55 |
| 3.1 | Photographie et schéma du spectromètre FIREFLY | 65 |
| 3.2 | Photographie du filtre circulaire variable 2.45-4.55 μm | 68 |
| 3.3 | Fonction de réponse spectrale du CVF 1 par spectrométrie IR à Transformée de Fourier et du CVF 1 de l'instrument ISOCAM par photométrie de l'étoile HIC 96441 | 69 |
| 3.4 | Absorption d'une portion du filtre circulaire variable segment 1 mesurée par spectrométrie IR à Transformée de Fourier et ajustement gaussien | 70 |
| 3.5 | Variation de la position de la bande d'absorption du CO_2 en pas moteur du filtre CVF 1 d'un tour à l'autre de roue porte-filtre et absence de variation après correction | 72 |
| 3.6 | Variation sinusoïdale de la position en pas moteur du filtre CVF 1 d'un tour à l'autre de roue porte-filtre. | 73 |
| 3.7 | Courbe de réponse du détecteur InSb avant et après réparation | 74 |
| 3.8 | Spectre d'absorption avant et après purge du détecteur | 75 |
| 3.9 | Préamplificateur à bande passante 1.5 Hz-20 kHz | 76 |
| 3.10 | Schéma synthétique de FIREFLY et son système d'acquisition | 77 |
| 3.11 | Mise en évidence de l'évolution de l'environnement du spectromètre : absorption ou émission après excitation à 193 nm et émission après excitation accordable entre 237 et 249 nm | 78 |
| 3.12 | Fourchette à l'arrêt et vibrant à 200 Hz | 79 |
| 3.13 | Influence de l'éclairement de la fourchette sur la quantité de lumière transmise | 79 |
| 3.14 | Codeur optique, moteur et réducteur | 81 |
| 3.15 | Schéma logique simplifié de la gestion de l'alimentation du codeur (sur batterie ou sur secteur) et de son contrôle | 81 |
| 3.16 | Schéma logique simplifié des communications séries entre le PC, le driver du moteur et le driver du codeur et des communications analogiques entre le driver du moteur et le moteur et entre le codeur et son driver | 82 |
| 3.17 | Bruit radiofréquence du laser à excimère (entre 0 et 14 μs) capté par le détecteur IR et le préamplificateur en fonction du temps. | 83 |
| 3.18 | Variation de l'amplitude du bruit radiofréquence du laser à excimère capté par le détecteur IR et le préamplificateur en fonction de la fréquence du laser. | 84 |
| 3.19 | Blindage des câbles et du préamplificateur et mise à la masse commune des éléments métalliques et des alimentations | 85 |
| 3.20 | Spectres bruts d'absorption du CO_2 et de l'éthanol (mesure FIREFLY, <i>en noir</i>). Spectre brut de référence, cellule pompée (<i>en bleu</i>). | 85 |
| 3.21 | Spectres d'absorbance du CO_2 (4.27 μm) et de l'éthanol (≈ 3.4 μm et 2.72 μm), par mesure FIREFLY et mesure NIST | 86 |
| 3.22 | Spectres d'absorbance du benzène mesuré par FIREFLY et du NIST | 86 |
| 4.1 | Illustration de la soustraction du bruit du laser | 91 |
| 4.2 | Reconstruction de l'émission IR spectrale | 92 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.3 | Mise en évidence de la déformation du bruit du laser d'un fichier à l'autre | 92 |
| 4.4 | Etude du bruit moyenné sur différents pas de temps | 93 |
| 4.5 | Etude du bruit moyenné sur 1 μs ou sur 20 μs | 93 |
| 4.6 | Déclin de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm ($52\,000\text{ cm}^{-1}$) dans la région des elongations CH. | 96 |
| 4.7 | Intensité de l'émission IR en fonction de la fluence UV | 96 |
| 4.8 | Logarithme de la puissance du faisceau laser après absorption par le benzène en fonction du logarithme de la puissance du faisceau laser avant la cellule | 97 |
| 4.9 | Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des elongations CH entre 0 et 4 μs et entre 24 et 28 μs | 98 |
| 4.10 | Déclins de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm à 3.3 μm et à 3.5 μm | 98 |
| 4.11 | Déclin de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm ($52\,000\text{ cm}^{-1}$) dans la région des elongations CH : mesure et modélisation | 99 |
| 4.12 | Spectre théorique d'absorption IR à 300 K et d'émission IR microcanonique à $52\,000\text{ cm}^{-1}$ | 100 |
| 4.13 | Modélisation de l'émission IR du benzène après excitation à 193 nm dans les modes d'elongation CH, à un taux de collision entre molécules de benzène de $3\,10^6\text{ s}^{-1}$ et entre molécules de benzène et d'argon de $1.5\,10^7\text{ s}^{-1}$ | 101 |
| 4.14 | Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des elongations CH entre 0 et 4 μs , entre 1 et 5 μs etc., jusqu'entre 7 et 11 μs | 102 |
| 4.15 | Moyenne de l'énergie interne en fonction du temps pour l'ensemble des molécules excitées (modélisation de P. Parneix et C. Falvo). | 103 |
| 4.16 | Modélisation du taux de dissociation en fonction du taux de collision entre molécules. | 104 |
| 4.17 | Déclins de fluorescence IR à différentes pressions d'argon | 105 |
| 4.18 | Evolution du taux de décroissance IR en fonction de la pression d'argon | 106 |
| 4.19 | Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des elongations CH à une pression de benzène de $2.9\,10^{-2}\text{ mbar}$ et d'argon de 1.3 mbar | 106 |
| 4.20 | Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des elongations CH à une pression de benzène de $2\,10^{-2}\text{ mbar}$ et d'argon de 0.7 mbar | 107 |
| 4.21 | Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des elongations CH à une pression de benzène de $6\,10^{-2}\text{ mbar}$ et d'argon de 1.3 mbar | 107 |
| 4.22 | Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des elongations CH à une pression de benzène de $8\,10^{-2}\text{ mbar}$ et d'argon de 7.7 mbar | 108 |
| 4.23 | Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des elongations CH à une pression de benzène de $2.3\,10^{-1}\text{ mbar}$ et d'argon de 1.3 mbar | 108 |
| 4.24 | Déclin de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des elongations CH à une pression de benzène de $4\,10^{-2}\text{ mbar}$ et d'argon de 16.6 mbar et à une pression de benzène de $2.3\,10^{-1}\text{ mbar}$ et d'argon de 1.3 mbar | 109 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.25 | Spectres de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH à une pression de benzène de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar et d'argon de 16.6 mbar | 110 |
| 4.26 | Premiers moments de l'émission IR du benzène excité à 193 nm en fonction du temps | 110 |
| 4.27 | Déclin de fluorescence IR (pour toutes les élongations CH) après excitation à 247.1 nm, à 241.8 nm, à 237.6 nm et à 193 nm | 112 |
| 4.28 | Spectre d'absorption UV du benzène dans les bandes vibroniques de l'état S_1 , spectre d'excitation de fluorescence UV, rendement quantique de fluorescence UV et spectre d'excitation de fluorescence IR | 112 |
| 4.29 | Déclin de fluorescence IR modélisé après excitation à 241.8 nm et à 193 nm | 113 |
| 4.30 | Zoom sur le spectre d'excitation de fluorescence IR entre 41 270 et 41 420 cm^{-1} | 115 |
| 4.31 | Spectres de fluorescence IR du benzène après excitation à 247.1 nm, à 241.8 nm et à 193 nm | 115 |
| 4.32 | Variation de la position du premier moment de la fluorescence IR du benzène (dans les modes d'élongation CH) après excitation à 241.8 nm et à 193 nm | 116 |
| 4.33 | Spectre de fluorescence UV dispersée du benzène excité à $40\,258 \text{ cm}^{-1}$ (248.4 nm) | 117 |
| 4.34 | Spectre de fluorescence UV dispersée du benzène excité à $40\,449 \text{ cm}^{-1}$ (247.2 nm) | 118 |
| 4.35 | Spectre d'absorption UV du benzène dans les bandes vibroniques de l'état S_1 et spectre d'ionisation résonnante à deux photons, R2PI, du benzène | 119 |
| 4.36 | Dépendance du taux de relaxation électronique de l'état S_1 du benzène et de ses dérivés en fonction de l'excès d'énergie vibrationnelle | 120 |
| 4.37 | Coupe des surfaces d'énergie potentielle du benzène le long du mode pré-fulvène, du point Franck-Condon vers l'intersection conique S_1/S_0 | 122 |
| 4.38 | Structure du benzvalène | 123 |
| 4.39 | Structure du fulvène | 124 |
| 4.40 | Energies des états électroniques S_0 , S_1 et S_2 de la région Franck-Condon vers les intersections coniques S_2/S_1 et S_1/S_0 | 126 |
| 4.41 | Energies des états électroniques S_0 , S_1 et S_2 de la région Franck-Condon vers les intersections coniques S_2/S_1 et S_1 du benzène plan | 126 |
| 4.42 | Spectres d'absorption IR du benzène, du toluène, du cycloheptatriène, du xylène, de l'éthylbenzène et du phénylacétylène | 129 |
| 4.43 | Diagramme d'énergie pour les réactions d'isomérisation et de dissociation du toluène et du cycloheptatriène | 131 |
| 4.44 | Spectres de fluorescence IR dispersée du toluène après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μs et entre 20 et 24 μs | 132 |
| 4.45 | Spectres de fluorescence IR dispersée du CHT après excitation à 246 nm intégrés entre 4 et 8 μs et entre 15 et 19 μs | 133 |
| 4.46 | Spectres de fluorescence IR dispersée du CHT après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μs et entre 200 et 204 μs | 134 |
| 4.47 | Spectres de fluorescence IR dispersée du CHT après excitation à 193 nm et du benzène après excitation à 193 nm | 135 |
| 4.48 | Spectres de fluorescence IR dispersée des xylènes après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μs et entre 100 et 104 μs | 136 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.49 | Spectres de fluorescence IR dispersée de l'éthylbenzène après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μ s et entre 56 et 60 μ s | 138 |
| 4.50 | Déclins de fluorescence IR de l'éthylbenzène excité à 193 nm | 139 |
| 4.51 | Déclins de fluorescence IR du phénylacétylène excité à 193 nm | 139 |
| 4.52 | Spectres de fluorescence IR dispersée du PA après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μ s et entre 26 et 30 μ s | 140 |
| 4.53 | Spectres de fluorescence IR du naphthalène excité à 193 nm | 142 |
| 5.1 | Schéma de l'expérience "Nanograins" en configuration pour les dépôts de suies et photographie des trois chambres. Vue d'ensemble où l'on distingue les panneaux de contrôle des débits des gaz en haut de la photographie, et les tuyaux vers les pompes (au sous-sol) | 147 |
| 5.2 | Flamme pauvre (C/O=0.2). | 148 |
| 5.3 | Chromatogramme d'une suie de type 1 et identification des principaux PAH | 156 |
| 5.4 | Comparaison des spectres de masse de la suie aromatique déposée sur un substrat, avec celui de la pastille de suies | 158 |
| 5.5 | Schéma de l'expérience Pirenea | 159 |
| 5.6 | Intérieur de la chambre source de "Nanograins" où l'on aperçoit des zones de "ramonage" des suies à gauche du cône. | 160 |
| 5.7 | Solution d'éthanol avec au fond un dépôt insoluble de grosses particules de suies et cible de PIRENEA après désorption totale des suies en quatre points | 161 |
| 5.8 | Evolution de l'aire intégrée sous le pic de la masse 276.09 uma ($C_{22}H_{12}$) en fonction de l'intensité du laser de désorption. | 162 |
| 5.9 | Spectre de masse des espèces désorbées de la surface de la suie aromatique et de la suie aliphatique | 163 |
| 5.10 | Rapport du nombre d'atomes de carbone sur le nombre d'atomes d'hydrogène en fonction du nombre d'atomes de carbone dans les PAH désorbés de la suie aromatique de type 1 et dans les PAH en phase gazeuse | 165 |
| 5.11 | Représentation inspirée d'Homann (1998) de l'intensité du spectre de masse des PAH désorbés de la suie aromatique (type 1) en fonction du nombre d'atomes de carbone | 166 |
| 5.12 | Quelques exemples d'isomères possibles pour $C_{22}H_{10}$, $C_{22}H_{12}$ et $C_{22}H_{14}$ et $C_{23}H_{12}$, $C_{23}H_{14}$ et $C_{23}H_{16}$ | 166 |
| 5.13 | Isomères thermodynamiquement les plus stables (stabilomères) pour un nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène donnés | 167 |
| 5.14 | Schéma de principe de la spectroscopie IR à Transformée de Fourier | 169 |
| 5.15 | Transmission IR des dépôts 1, 2 et 3 et 2a, 2b et 3a et ajustement du continuum | 170 |
| 5.16 | Transmission IR d'un dépôt de type 1 présentant des franges d'interférence bien visibles | 171 |
| 5.17 | Absorbance des dépôts 1, 2 et 3 et 2a, 2b et 3a | 173 |
| 5.18 | Echantillon de suies grattées et pince inversée au bout de laquelle on voit une grille de MET. Zoom sur la grille de MET (de diamètre 3 mm) sur laquelle on aperçoit des morceaux de suies | 177 |
| 5.19 | Zooms successifs de haut en bas puis de gauche à droite obtenus au METHR | 179 |
| 5.20 | Projection METHR du graphite et d'un carbone amorphe hydrogéné | 180 |
| 5.21 | Sélection d'images MET des trois types de suies | 180 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.22 | Image MET d'une particule de suie de type 1 et image traitée | 181 |
| 5.23 | Image METHR d'une suie jeune et mature d'une flamme de benzène à la pression atmosphérique | 182 |
| 5.24 | Schéma de principe de la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes | 183 |
| 5.25 | La diversité de la matière carbonée dévoilée grâce à la spectroscopie Raman. | 184 |
| 5.26 | Spectres Raman au premier ordre des suies de type 1, 2 et 3 | 184 |
| 5.27 | Spectre Raman d'une suie de type 1, avec ajustement polynomial du conti- num. | 187 |
| 5.28 | Spectres Raman au second ordre des suies de type 1, 2 et 3 | 187 |
| 5.29 | Evolution de la position de la bande à 7.7-8 μm en fonction de celle à 6.2 μm | 190 |
| 5.30 | Absence de corrélation entre l'intensité de la bande d'élongation des CH aromatiques normalisée par l'élongation des C=C aromatiques en fonction de l'intensité de la bande de pliage hors plan solo normalisée par la bande de pliage hors plan quartet | 191 |
| 5.31 | Voie dominante de formation du naphthalène (2 cycles) à partir du benzène (1 cycle) par le mécanisme HACA | 192 |
| 5.32 | Scénarios possibles de croissance et d'évolution des poussières interstellaires | 194 |
| 6.1 | Courbe de Bragg des ions utilisés lors des expériences d'irradiations | 201 |
| 6.2 | Spectres IR en absorption des HAC 2 et 1 avant irradiation | 202 |
| 6.3 | Schéma et photographie de l'expérience d'irradiation des analogues de poussières interstellaires par des ions multichargés au Tandem | 202 |
| 6.4 | Photographies des suies de type 1 et 3 après irradiation au Tandem (C^{5+} à 50 MeV) et des HAC 1 et 2 irradiés aux ions α (He^{2+}) | 203 |
| 6.5 | Evolution sur toute la gamme 6500 à 600 cm^{-1} de la transmission IR d'une suie de type 1 au cours de l'irradiation par des ions Si^{7+} à 85 MeV . | 207 |
| 6.6 | Evolution sur la gamme 3400 à 600 cm^{-1} de la transmission IR et de l'absorbance d'une suie de type 1 au cours de l'irradiation par des ions Si^{7+} à 85 MeV | 207 |
| 6.7 | Evolution du spectre IR en absorption de l'HAC 1 et de la suie aliphatique au cours de l'irradiation par des ions Si^{7+} à 85 MeV | 208 |
| 6.8 | Evolution de la profondeur optique intégrée de la bande d'élongation CH aliphatique de l'HAC 1 en fonction de l'énergie déposée par les ions et les ajustements associés d'après le modèle de recombinaison | 210 |
| 6.9 | Evolution de la profondeur optique intégrée de la bande d'élongation CH aliphatique de la suie aliphatique de type 3 en fonction de l'énergie déposée par les ions et les ajustements associés d'après le modèle de recombinaison | 210 |
| 6.10 | Evolution de l'aire intégrée sous la bande d'élongation CH aliphatique de la suie aliphatique de type 3 en fonction de l'énergie déposée par les ions dans le cas de l'irradiation à H^+ à 10 MeV | 212 |
| 6.11 | Effet sur la transmission de l'arrêt de l'irradiation dans la région des CH aliphatiques | 212 |
| 6.12 | Evolution de l'aire sous les trois types principaux de bandes CH en fonction de la fluence | 214 |
| 6.13 | Evolution du rapport de l'intensité de la bande à 3.3 μm sur tous les CH en fonction de la position de la bande C=C aromatique vers 1600 cm^{-1} avec différentes conditions de production et au cours de l'irradiation . . . | 215 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.14 | Spectre IR avant et après irradiation à $1.3 \cdot 10^{15}$ ions.cm ⁻² en Ar ²⁺ | 216 |
| 6.15 | Augmentation du rapport de la bande solo sur tous les modes hors plans en fonction de la fluence | 217 |
| 6.16 | Spectre raman avant irradiation et après irradiation à $8 \cdot 10^{13}$ ions.cm ⁻² en Si ⁷⁺ | 218 |
| 6.17 | Spectre raman avant irradiation et après irradiation à $5.7 \cdot 10^{13}$ ions.cm ⁻² en Ni ⁹⁺ | 218 |
| 6.18 | METHR de la suie de type 1 à hydrogénation aromatique après irradiation au Si ⁷⁺ à 85 MeV à un grandissement $\times 100\ 000$ et $\times 500\ 000$ | 219 |
| 6.19 | METHR de la suie de type 2b à hydrogénation mixte avant irradiation et après irradiation à l'I ¹²⁺ à 160 MeV | 220 |
| 6.20 | METHR de la suie de type 2b (non irradiée par des <i>ions</i>) et effet inattendu d'irradiation sous faisceau <i>électronique</i> pendant 2 minutes pour chaque image à un courant de 400 pA/cm ² | 221 |
| 6.21 | Simulation de la diminution du taux d'hydrogène dans la poussière inter- stellaire de type aliphatique sous l'action des rayons cosmiques uniquement | 223 |
| 6.22 | Synthèse des temps caractéristiques de destruction de la poussière inter- stellaire par les rayons cosmiques et les photons UV dans différents milieux | 224 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Molécules identifiées dans le milieu interstellaire et circumstellaire | 12 |
| 2.1 | Modes de vibration du benzène avec la notation de Wilson et de Herzberg | 40 |
| 2.2 | Sections efficaces absolues d'absorption UV pour 4 longueurs d'onde d'excitation du benzène | 45 |
| 3.1 | Liste non exhaustive des expériences d'émission IR de molécules aromatiques ayant existé ou existant | 61 |
| 3.2 | Résolution et pouvoir de résolution du filtre CVF 1 à 3830, 3022 et 2375 cm^{-1} | 70 |
| 3.3 | Equivalences entre le nombre de pas moteur, le nombre de dents de la roue porte-filtre, l'angle de rotation de la roue porte-filtre et l'intervalle en μm dans le filtre CVF 1 | 71 |
| 4.1 | Ordre de grandeur des rendements quantiques de fluorescence IR dans les modes d'élongation CH ($Q_{f,IR}$) en fonction de la longueur d'onde UV excitatrice | 114 |
| 4.2 | Rendements quantiques de fluorescence du singulet S_1 et rendement quantique de phosphorescence du triplet du benzène excité dans l'état S_1 | 123 |
| 4.3 | Dérivés du benzène étudiés en spectroscopie d'émission IR | 128 |
| 4.4 | Valeurs expérimentales des constantes de dissociation $k(E_{ac})$ des liaisons C-H et C-C pour des alkylbenzènes | 130 |
| 5.1 | Les combustibles utilisés et leurs formules chimiques | 149 |
| 5.2 | Caractéristiques des quatre principales flammes utilisées | 151 |
| 5.3 | Abondance (en % atomique) des éléments C, H et O dans deux types de suies | 154 |
| 5.4 | Les masses des éléments Hydrogène, Carbone et Oxygène en Dalton (Da) | 164 |
| 5.5 | Identification des bandes vibrationnelles des six types d'échantillons | 176 |
| 5.6 | Caractéristiques spectrales des bandes Raman des 3 types de suies | 186 |
| 6.1 | Caractéristiques des irradiations ioniques | 205 |
| 6.2 | Table récapitulative des différents dépôts et des analyses ex-situ effectuées (Raman et METHR) | 206 |
| 6.3 | Les pouvoirs d'arrêt électroniques des rayons cosmiques traversant des carbones amorphes hydrogénés | 223 |

Introduction

Expériences de laboratoire, théorie et observations permettent de mieux comprendre la matière qui nous entoure, grâce à leur complémentarité. La matière interstellaire, située entre les étoiles, est d'autant plus difficile à étudier qu'elle n'est pas directement accessible. Elle comprend molécules et poussières, dont la caractérisation suscite de nombreuses recherches. Les seuls indices dont nous disposons sur la matière interstellaire sont ses signatures spectrales, résultant de son interaction avec les rayonnements électromagnétiques qui l'entourent. Les signatures spectrales sont différentes selon l'environnement interstellaire, montrant des modifications physico-chimiques dans la matière interstellaire. Ces environnements comprennent, par exemple, irradiations UV et rayons cosmiques. Molécules et grains naissent autour des étoiles en fin de vie, puis sont éjectés dans le milieu interstellaire (MIS), où ils peuvent former un nuage moléculaire qui peut s'effondrer pour former de nouvelles étoiles. . . C'est le cycle de vie de la matière interstellaire, au cours duquel elle rencontre tous ces différents environnements qui modifient ses signatures spectrales.

Parmi toutes les signatures spectrales, nous allons nous intéresser à la bande d'absorption à $3.4 \mu\text{m}$ et aux bandes d'émission dans l'infrarouge moyen à 3.3 , 6.2 , 7.7 - 8 , 8.6 , 11.3 et $12.7 \mu\text{m}$, appelées AIB (Aromatic IR Bands). Les porteurs supposés des AIB sont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH), chauffés par l'absorption d'un photon UV, d'après l'hypothèse proposée par A. Léger, J.L. Puget, L.J. Allamandola, A.G.G.M. Tielens et J.R. Barker en 1984 et 1985. Bien que ces molécules jouent un rôle capital dans l'évolution physico-chimique du milieu interstellaire, elles n'ont toujours pas été identifiées dans l'espace et aucune modélisation ou production expérimentale n'a pu reproduire exactement cette signature spectrale. La caractérisation des porteurs tend cependant vers des nanoparticules aromatiques (≈ 3 nm, quelques dizaines à quelques centaines d'atomes de carbone). La division en différentes classes A, B et C selon les positions des AIB a ouvert des recherches de liens d'évolution entre elles, les porteurs de la classe A étant les plus abondants et répondant au mécanisme de chauffage stochastique décrit dans l'hypothèse PAH.

Ce travail de thèse présente le développement et l'utilisation d'expériences d'astrophysique de laboratoire visant à étudier la composante aromatique de la matière interstellaire et circumstellaire carbonée. Il faut donc maîtriser différentes étapes, de sa production à la sonde de ses propriétés physico-chimiques, en passant par son étude dans des conditions proches du milieu interstellaire. La spectroscopie est donc un outil prépondérant dans l'interprétation des signatures spectrales au laboratoire (chapitres 2, 4 et 5), dans le but d'expliquer celles astrophysiques (chapitre 1), ainsi que dans la compréhension des processus pouvant les modifier (chapitre 6). La matière interstellaire est soumise à différents environnements, provoquant des interactions lumière/matière et matière/matière.

Nous allons reproduire, au laboratoire, ces deux types d'interaction : l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des molécules carbonées d'une part (photoexcitation UV, chapitres 3 et 4) et entre matière à haute énergie et matière carbonée d'autre part (irradiations ioniques, chapitre 6). Les effets d'énergie (absorption de photons UV et irradiations ioniques) dans des molécules aromatiques et des nanoparticules d'intérêt astrophysique sont diagnostiqués grâce à différentes techniques de spectroscopie ou d'imagerie (spectroscopie électronique, spectroscopie d'émission infrarouge nouvellement mise au point dans cette thèse, spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, Raman, Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR)...).

Une avancée dans ces deux grands projets expérimentaux est présentée au cours de ce manuscrit :

(i) la mise au point d'un spectromètre voué à la mesure de la fluorescence IR de molécules et nanoparticules aromatiques en phase gazeuse : FIREFLY (Fluorescence in the InfraRed from Excited FLYing molecules)

(ii) la recherche de conditions de production de nanoparticules aromatiques (classe A,B et C)

Ces projets ne sont pas encore couplés, ce qui peut expliquer les différences de systèmes utilisés. Par exemple, la fluorescence IR a uniquement été mesurée pour des petites molécules aromatiques (dérivés du benzène C_6H_6). Elles sont trop petites pour être candidates à l'émission des AIB. Cependant elles ont été choisies pour leurs propriétés aromatiques, leur donnant le rôle de brique élémentaire dans la famille des PAH. De plus, leur facilité d'utilisation était nécessaire dans la mise au point du nouvel instrument FIREFLY (chapitre 3). De nouveaux résultats ont pu être obtenus, concernant les effets d'anharmonicité liés à l'énergie interne, l'isomérisation, les processus non radiatifs à la base de l'hypothèse PAH (chapitre 4). Beaucoup de temps a été passé pour la mise en place du dispositif d'émission IR et sa caractérisation. Par conséquent, les résultats concernant la fluorescence IR, obtenus en fin de thèse, ne sont pas pleinement exploités et les interprétations proposées sont encore en évolution.

Tout ce travail est préliminaire à la future mesure de fluorescence infrarouge des analogues de la classe A en phase gazeuse et à basse température produits par une flamme basse pression (combustion d'hydrocarbures), dans le but de comparer les spectres de laboratoire avec les observations astrophysiques. La caractérisation multi-diagnostics des suies permet de mieux comprendre leur nanostructuration et de dessiner des scénarios de croissance. Les noyaux de suies constituent de bons analogues des classes B et C, cependant la production d'analogues de la classe A, de plus petite taille (≈ 3 nm, ≈ 50 à 500 atomes de carbone), nous échappe encore mais est en bonne voie. Ceci est exposé dans le chapitre 5.

Dans le chapitre 1, les diverses signatures spectrales des molécules et poussières du MIS (extinction et émission) sont exposées. Plusieurs porteurs, de composition et structure chimique différentes, pourraient en être à l'origine. L'accent est mis sur les porteurs des bandes d'émission IR (AIB), suivant l'hypothèse PAH. Les différentes sources d'énergie, liées aux différentes phases du MIS, sont également décrites. Elles peuvent modifier les molécules et grains, ce qui est vu à travers leurs signatures spectrales changeantes.

Un point est fait sur chacune des étapes de l'hypothèse PAH dans le chapitre 2. Il contient les concepts décrivant les processus photochimiques et photophysiques mis en jeu dans les molécules soumises à des excitations électroniques puis relaxant l'énergie

vers l'extérieur. Ces processus sont de type non radiatifs et radiatifs, et se déroulent sur des dynamiques temporelles très différentes (de la femtoseconde à plusieurs secondes). Les processus non radiatifs incluent la conversion interne, le croisement intersystème, l'isomérisation et la photodissociation. La fluorescence électronique, la plus étudiée dans la littérature, ainsi que la fluorescence vibrationnelle, dont on parle beaucoup dans cette thèse, seront présentées (processus radiatifs).

La mise au point et la caractérisation du spectromètre FIREFLY (Fluorescence in the InfraRed from Excited FLYing molecules) sont exposées en chapitre 3. Cet instrument "fait maison" a pour vocation de mesurer la fluorescence infrarouge (émission spontanée) des PAH en phase gazeuse, après absorption d'un photon UV. L'émission IR est un long phénomène (plusieurs secondes), sa mesure est donc un réel défi. Il contient une réplique des filtres circulaires variables qui étaient à bord de l'instrument ISOCAM du satellite ISO. Ceci autorise donc une comparaison proche entre les spectres obtenus avec cet instrument et les observations astrophysiques.

Dans le chapitre 4, nous présentons les spectres d'émission IR des dérivés du benzène (et du naphthalène) à température ambiante et en phase gazeuse, après excitation électronique. Les spectres sont enregistrés dans la région des modes d'élongation CH ($2800-3300\text{ cm}^{-1}$). Ceci a permis de sonder les effets d'anharmonicité et de refroidissement collisionnel en étroite collaboration avec une modélisation. Les changements dans les spectres d'émission IR peuvent directement tracer les réactions d'isomérisation, comme illustré dans le cas de l'isomérisation du toluène et du cycloheptatriène, diagnostiquée par émission IR pour la première fois à notre connaissance. De plus, grâce à l'émission de photofragments potentiels, il s'avère être un outil d'étude (indirecte) de la photodissociation. Ce nouvel instrument et les progrès dans les lasers ont également permis la naissance d'une nouvelle spectroscopie, l'excitation de fluorescence infrarouge. Elle consiste à balayer l'excitation ultraviolette d'une transition électronique en enregistrant simultanément l'émission infrarouge, constituant ainsi une spectroscopie électronique très originale et apportant un réel complément d'information au rendement quantique de fluorescence électronique car elle porte un éclairage sur les processus non radiatifs.

Un réacteur basse pression (combustion d'hydrocarbures) permet de produire des molécules et nanoparticules aromatiques (appelées suies) qui constituent de bons analogues de la poussière interstellaire et circumstellaire et de les observer dans des conditions similaires à celles régnant dans le MIS, comme présenté dans le chapitre 5. Les molécules aromatiques peuvent se coller aux nanoparticules. Des expériences de désorption-ionisation laser de ces analogues de poussière avec couplage à un spectromètre de masse permettent d'explorer ce lien entre les deux phases. Différents diagnostics complémentaires sont effectués (spectroscopie IR en absorption FTIR, spectroscopie Raman et Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution HRTEM). Ils permettent d'accéder à des informations sur la structure des analogues de la poussière interstellaire (classe B et C), et de construire un scénario de leur croissance et évolution dans le milieu astrophysique. La production et la caractérisation précise des analogues de la classe A restent encore à faire.

Finalement, nous caractériserons les changements chimiques et structuraux survenus dans les analogues de poussières suite à l'irradiation par un faisceau d'ions lourds au Tandem à Orsay et au Laboratoire d'Astrophysique Expérimentale à Catane, simulant

l'action des rayons cosmiques (chapitre 6). L'apport en énergie modifie les électrons et/ou les noyaux des analogues, provoquant des modifications du matériau à différentes échelles (destruction et formation de certaines liaisons chimiques). Le diagnostic in situ principalement utilisé est la spectroscopie IR en absorption. La spectroscopie Raman et la Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution des échantillons irradiés sera également brièvement présentée. L'analyse spectroscopique comparée de leur structure avant, pendant, et après irradiation par des ions lourds révèle des effets complexes. Elle permet cependant de mieux comprendre le cycle de vie de la poussière en milieu astrophysique, à travers l'interprétation de l'observation ou la non observation de la bande d'absorption à $3.4 \mu\text{m}$. Ce travail est réalisé au sein de collaborations avec l'Institut d'Astrophysique Spatiale, le Laboratoire de Géologie de l'ENS et l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (accélérateur de particules Tandem) et le Laboratoire d'Astrophysique Expérimentale à Catane.

Cette thèse s'inscrit ainsi dans différentes disciplines comme la spectroscopie, la combustion, les irradiations ioniques, l'astrophysique/astrochimie appliquées sur des systèmes en phase gazeuse ou solide, comportant des langages et techniques expérimentales variés. Le but global est de mieux comprendre la formation et les modifications de la matière carbonée aromatique dans les milieux interstellaires et circumstellaires.

Chapitre 1

Le Milieu Interstellaire : sources d'énergie et signatures spectrales

Discussion entre ma meilleure amie célibataire et moi :
« Alors tes amours ? »
« C'est le vide intersidéral... »
« Rassure toi, l'espace intersidéral n'est pas vide, un jour tu trouveras ta petite poussière... »

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Les différentes phases du milieu interstellaire | 6 |
| 1.2 | La composition du milieu interstellaire | 6 |
| 1.2.1 | Généralités sur les molécules et grains carbonés | 7 |
| 1.2.1.1 | Généralités sur les PAH | 7 |
| 1.2.1.2 | Généralités sur les grains carbonés | 9 |
| 1.2.2 | Molécules du milieu interstellaire | 9 |
| 1.2.3 | Grains du milieu interstellaire | 11 |
| 1.3 | Sources d'énergie | 14 |
| 1.4 | Cycle de vie de la matière interstellaire | 15 |
| 1.5 | Signatures spectrales | 16 |
| 1.5.1 | Extinction | 16 |
| 1.5.2 | Emission | 17 |
| 1.5.2.1 | Emission Rouge Etendue | 18 |
| 1.5.2.2 | Emission thermique | 18 |
| 1.5.2.3 | Emission dans l'infrarouge moyen : Aromatic Infrared Bands (AIB) | 19 |
| 1.6 | Conclusions | 28 |

Le milieu interstellaire (MIS), c'est-à-dire le milieu qui existe entre les étoiles, est composé de *gaz* ($\approx 90\%$ d'hydrogène, en nombre d'atomes, $\approx 10\%$ d'hélium, et quelques éléments lourds comme C, N, O, Mg, Si, Fe), et de *grains* (encore appelés poussières). Il compte pour environ 10% de la masse totale des étoiles dans une galaxie. Bien que ne représentant qu'une faible fraction en masse du milieu interstellaire (environ 1%), les poussières jouent un rôle prépondérant dans la chimie du gaz et dans la dynamique de formation des étoiles. Les molécules et grains subissent diverses évolutions lorsqu'ils sont soumis aux rayonnements cosmiques ou au rayonnement UV des étoiles. L'unification des réflexions issues des observations, des modèles théoriques et des expériences de laboratoire est nécessaire à l'interprétation complète des signatures spectrales dans les différents environnements interstellaires, afin de mieux comprendre la physico-chimie à l'œuvre dans le MIS.

1.1 Les différentes phases du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire présente différentes phases selon que l'hydrogène est ionisé (HII), neutre (HI) ou sous forme moléculaire (H_2). Le seuil d'ionisation de l'hydrogène est à 911.3 \AA (13.6 eV) et le seuil de dissociation du dihydrogène à 4.8 eV. On peut lister les phases du MIS comme ceci (d'après [Lequeux \(2002\)](#)) :

1. le milieu ionisé chaud (milieu diffus)
2. le milieu ionisé tiède (milieu diffus)
3. le milieu neutre tiède (milieu diffus)
4. le milieu neutre froid (milieu diffus)
5. nuage moléculaire (milieu dense)

Le milieu neutre tiède représente l'une des plus grandes phases en volume. L'hydrogène neutre est détecté grâce à l'émission de sa raie à 21 cm (onde radio) liée à la structure hyperfine de son niveau fondamental. Les températures du milieu neutre froid varient entre 10 et 100 K, alors que celles du milieu ionisé chaud peuvent atteindre 10^7 K. L'hydrogène ionisé est détecté au travers de la raie de recombinaison de la série de Balmer de l'hydrogène ($n = 3 \rightarrow 2$) à 656.3 nm. Les interfaces entre nuages moléculaires et régions HII sont appelées régions de photodissociation (souvent abrégé en PDR pour PhotoDissociation Region) qui sont l'objet de nombreuses observations. Les nuages moléculaires représentent 30 à 60 % de la masse du MIS galactique et sont des régions denses ($\approx 10^3$ particules/cm³) et froides (quelques dizaines de Kelvins). Ils sont protégés des rayonnements durs, permettant ainsi la formation de molécules (table 1.1). Cette liste de phases est idéaliste puisqu'en réalité elles se mélangent entre elles sous l'action des vents stellaires, des explosions de supernovae et des turbulences.

On regroupe le plus souvent les différentes phases en milieu diffus (comprenant le milieu ionisé et neutre) et en milieu dense (comprenant les nuages moléculaires, principalement composés de H_2) proche des étoiles.

1.2 La composition du milieu interstellaire

Afin de ne pas perdre le lecteur dans des termes trop spécifiques, nous commençons cette partie par quelques généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques

(PAH) et grains carbonés au laboratoire ou sur Terre. Nous parlerons ensuite des molécules et grains du MIS. Les molécules en phase gazeuse peuvent réagir entre elles (chimie homogène) ainsi qu'avec les grains (chimie hétérogène).

1.2.1 Généralités sur les molécules et grains carbonés

Cette partie détaille quelques notions importantes relatives à la matière carbonée produite de manière contrôlée au laboratoire ou malheureusement rejetée de manière polluante dans l'environnement, ou encore produite de manière naturelle dans l'espace.

En guise de préliminaire, nous introduisons le concept d'hybridation sp , sp^2 et sp^3 . L'élément carbone possède 6 électrons, dont 4 électrons de valence. Voici sa configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$. Les orbitales atomiques $2s$ et $2p$, très proches en énergie, peuvent s'hybrider selon trois états d'hybridation sp , sp^2 et sp^3 . Dans l'état sp^3 , l'orbitale $2s$ se mélange avec les 3 orbitales $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Les 4 électrons forment ainsi des liaisons simples, comme observé dans le cas du diamant ou dans des chaînes dites aliphatiques (saturées en hydrogène). Dans l'état sp^2 , il y a seulement hybridation entre l'orbitale $2s$ et les deux orbitales $2p_x$ et $2p_y$. Nous avons ainsi une liaison double C=C et deux liaisons simples dans le cas du graphite ou des chaînes oléfiniques. Enfin, la configuration sp correspond à la formation d'une liaison triple et d'une liaison simple (cas des carbynes) ou de trois liaisons doubles =C=C= (cas des cumulènes). La notion de chaîne aliphatique reviendra dans les chapitres 5 et 6 : il s'agit d'une chaîne comportant du carbone non aromatique, hybridé sp , sp^2 ou sp^3 .

1.2.1.1 Généralités sur les PAH

La règle de Hückel définit un composé *aromatique* comme cyclique, entièrement conjugué et dont la conjugaison porte sur $4n+2$ électrons π . Les liaisons doubles sont délocalisées au niveau du cycle. Les atomes de carbone peuvent être remplacés par les hétéroatomes N et O.

Le benzène (C_6H_6), l'hydrocarbure aromatique le plus simple, a été détecté dans une nébuleuse protoplanétaire (Cernicharo et al., 2001) et dans l'atmosphère de Titan (Wilson et Atreya, 2003). C'est un composé chimique important, notamment très utilisé comme précurseur dans les industries pharmaceutique et pétrochimique. Il constitue la brique élémentaire des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH). Les PAH sont définis comme des molécules planes dans lesquelles les cycles aromatiques hexagonaux sont accolés, les atomes de carbone périphériques étant liés à des atomes d'hydrogène. Chaque atome de carbone forme avec les atomes voisins de carbone ou d'hydrogène trois liaisons σ coplanaires (hybridation sp^2). Les quatrièmes électrons de valence des atomes de carbone forment des liaisons π alternées. La délocalisation de la charge s'effectue sur des cycles particuliers, d'après la règle des sextets (Clar, 1964). On distingue deux classes de PAH selon la compacité de la structure aromatique : si aucun atome de carbone ne fait partie de plus de 2 cycles, le PAH est catacondensé ; si des atomes de carbone font partie de 3 cycles, le PAH est péricondensé. Quelques exemples de PAH sont donnés en figure 1.1.

Les PAH sont produits de manière naturelle dans les dérivés lourds du pétrole et du charbon. Le déversement accidentel du pétrole en mer constitue un problème de pollution important, puisque les PAH, notamment, sont des polluants organiques persistants. Rambeloarisoa et al. (1984) ont montré que 83% des composés aromatiques (jusqu'à trois

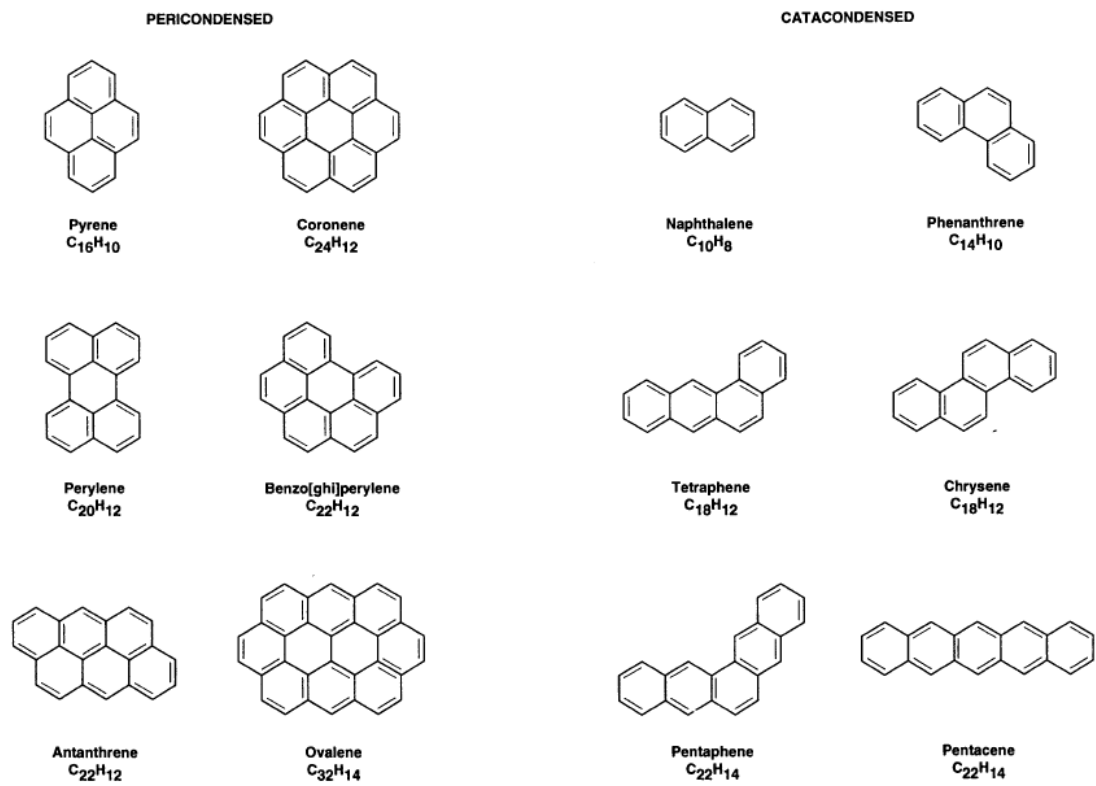


FIGURE 1.1 – Classification des PAH péricondensés et catacondensés. Les atomes d'hydrogène périphériques ne sont pas représentés. Source : [Salama et al. \(1996\)](#).

cycles) du pétrole en mer sont dégradés par certaines bactéries en 12 jours. Les dérivés du benzène et les PAH produits par l'homme proviennent de combustions incomplètes et sont notamment produits par les voitures, le chauffage domestique, les industries et les incinérateurs, comme dénoncé par l'agence Environmental Protection Agency (voir aussi [Monod et al., 2001](#), par exemple). Les influences sur la santé sont préoccupantes (toxicité, propriétés cancérigènes voire mutagènes), comme rapporté par exemple par [Doornaert et Pichard \(2003\)](#) (rapport INERIS). Les espèces contenant de l'azote sont encore plus néfastes ([Bonnefoy et al., 2012](#)). L'atmosphère contient également des aérosols, définis par l'Agence Européenne de l'Environnement comme des systèmes composés de particules solides ou liquides en suspension dans une phase gazeuse et ayant une vitesse de sédimentation négligeable. Les PAH et dérivés peuvent se coller aux aérosols et particules de suies, pouvant être ainsi transportés dans l'atmosphère ([Venkataraman et al., 1999](#), par exemple). Ils peuvent également s'en décoller très facilement. Le lien entre les PAH en phase gazeuse et les suies de laboratoire sera détaillé dans la partie 5.2.

1.2.1.2 Généralités sur les grains carbonés

Le fullerène C_{60} a été découvert *par hasard* dans des expériences d'ablation laser du graphite visant à comprendre les mécanismes de formation des longues chaînes carbonées dans le milieu interstellaire ([Kroto et al., 1985](#)). Les auteurs Kroto, Curl et Smalley ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 1996. Les fullerènes sont des cages fermées composées de cycles à 5 et à 6 atomes de carbone. Le C_{60} a exactement la forme d'un ballon de football, dont une photo est d'ailleurs montrée dans l'article original de [Kroto et al. \(1985\)](#)! Sa taille est environ 7 Å (distance entre noyaux). Les fullerènes (principalement C_{60} et C_{70}) sont produits par pyrolyse laser et dans les flammes ([Homann, 1998](#), par exemple).

Le diamant et le graphite sont les deux formes cristallines du carbone. Le graphite est composé de plans aromatiques infinis parallèles entre eux. Ils sont séparés de 3.35 Å dans la direction normale aux plans. Les liaisons entre les plans sont de type Van Der Waals. Un seul plan est appelé graphène ou encore feuillet aromatique. La liaison CC dans le graphite mesure 1.42 Å, ce qui est intermédiaire entre une liaison simple (1.54 Å) et une liaison double (1.34 Å). Du fait de la délocalisation des liaisons au niveau des feuillets aromatiques, les électrons sont très mobiles et les conductivités électrique et thermique du graphite sont donc grandes. En d'autres termes, la bande π du graphite est pleine d'électrons et la bande π^* vide d'électrons. Ces deux bandes se touchent à la zone de Brillouin.

Le diagramme de phase ternaire de la figure 1.2 représente la diversité de la matière carbonée en fonction du taux d'hydrogénation et des deux principaux types de liaisons (sp^2 et sp^3) qui sont aux sommets du triangle. Les PAH sont situés sur le segment le plus à droite. Plus ils sont gros, moins ils sont hydrogénés et plus ils se rapprochent du sommet graphite (graphène). On reparlera du rapport C/H dans les PAH dans la partie 5.2.2.2. Les carbones amorphes ont plus de carbone sp^3 et sont donc décalés vers la gauche du diagramme. D'autres diagrammes que celui présenté en figure 1.2 peuvent être consultés dans [Ferrari et Robertson \(2000\)](#) et [Dartois et al. \(2007\)](#).

1.2.2 Molécules du milieu interstellaire

Environ 170 molécules ont été détectées dans le MIS (table 1.1) et 53 dans des sources extragalactiques (non représentées). Leur identification repose principalement

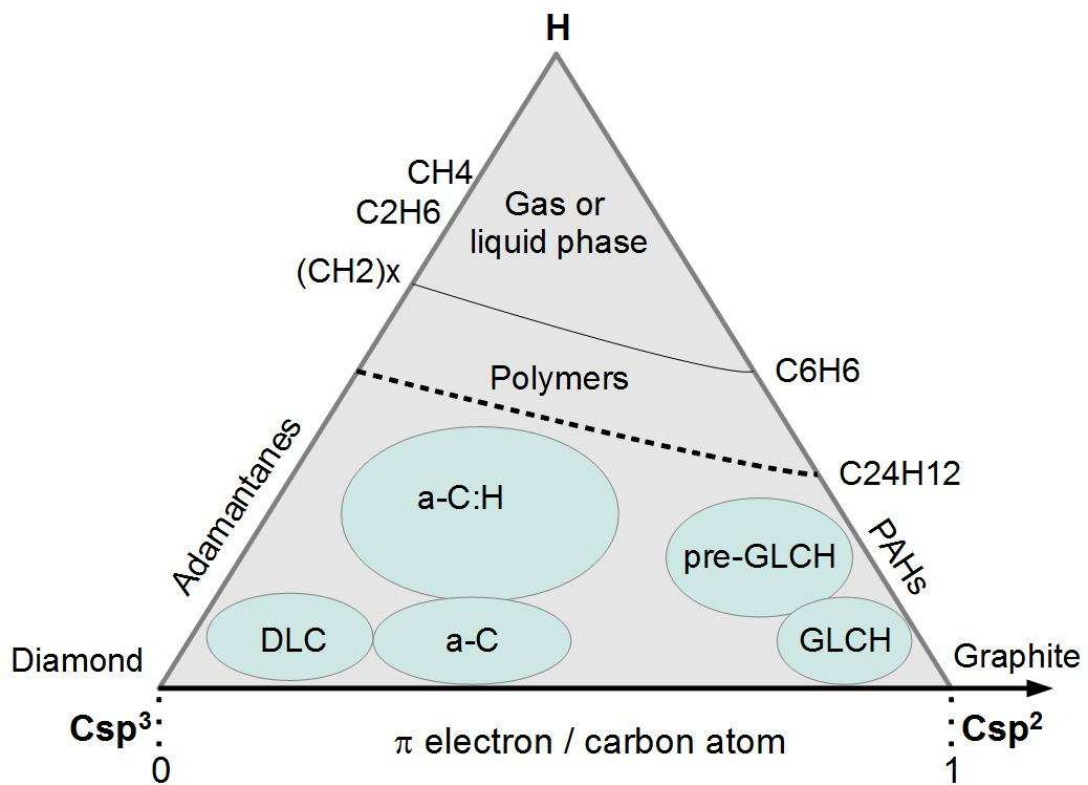


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase. a-C :H signifie carbone amorphe hydrogéné (noté HAC dans ce manuscrit), a-C carbone amorphe, DLC “Diamond-like Carbon” et GLHC Graphite-Like Hydrocarbon. Communication privée de Thomas Pino, d’après [Delhaes \(2010\)](#).

sur leurs transitions rotationnelles et plus rarement sur leur spectre électronique ou de rotation-vibration. Ce nombre ne cesse d'augmenter, grâce aux progrès de la spectroscopie millimétrique. La plupart des molécules sont très petites (<6 atomes) et sous forme linéaire. En effet, pour être détectées par spectroscopie de rotation, les molécules doivent avoir un fort moment dipolaire permanent. Parmi les formes cycliques, on remarquera la détection du benzène C_6H_6 par [Cernicharo et al. \(2001\)](#) grâce à la branche Q du mode ν_4 (pliage des CH hors plans, notation de Herzberg) à 673.97 cm^{-1} soit $14.837\text{ }\mu\text{m}$. C'est une détection ISO dans le milieu circumstellaire (atmosphère riche en carbone de la nébuleuse proto-planétaire CRL 618). C'est la seule source où la molécule de benzène a été détectée.

Les détections des fullerènes C_{60} et C_{70} sont également reportées dans la table 1.1. Ce sont les plus grosses molécules détectées. Les premiers à les avoir proposés, mais qui ne sont que très rarement cités, sont [Werner et al. \(2004\)](#) et [Sellgren et al. \(2007\)](#) (nébuleuse en réflexion observée par Spitzer). La confirmation de la détection s'est faite un peu après par [Sellgren et al. \(2010\)](#) et [Cami et al. \(2010\)](#), dans une nébuleuse en réflexion et dans une nébuleuse planétaire riche en carbone, respectivement. Les bandes observées sont à $7\text{ }\mu\text{m}$ (1418 cm^{-1}), $8.5\text{ }\mu\text{m}$ (1176 cm^{-1}), $17.4\text{ }\mu\text{m}$ (575 cm^{-1}) et $18.9\text{ }\mu\text{m}$ (529 cm^{-1}). Entre 0.1 et 0.6 % du carbone interstellaire serait sous forme de C_{60} ([Sellgren et al., 2010](#)). Toutes ces considérations sont un peu remises en question par [Duley et Hu \(2012\)](#) qui ont mesuré des bandes IR correspondant à celles du C_{60} dans des carbones amorphes hydrogénés (HAC) qui ne contiennent pas de C_{60} . La technique utilisée n'est pas la spectroscopie IR en absorption mais la diffusion Raman (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS). D'après ces auteurs, des précurseurs de fullerènes contenant des cycles à 5 atomes de carbones suffiraient à expliquer les positions des bandes qui étaient exclusivement associées au C_{60} . Mais ces travaux restent exploratoires et ne peuvent remettre en cause l'attribution à C_{60} et C_{70} en l'état.

La recherche du toluène ($C_6H_5-CH_3$), du phénol (C_6H_5-OH), de la pyridine (C_5H_5N) ainsi que des PAH neutres dans le MIS a toujours été vaine. En effet, la plupart des espèces aromatiques est non polaire, donc leurs transitions rotationnelles micro-ondes sont faibles. La détection des cations naphthalène et anthracène par leurs transitions électroniques a été proposée dans une seule source ([Iglesias-Groth et al., 2010](#)). La présence des PAH dans le MIS est fortement suggérée par l'hypothèse PAH (partie 1.5.2.3 et chapitre 2).

1.2.3 Grains du milieu interstellaire

Les poussières ne représentent qu'environ 1% de la masse du gaz dans notre galaxie. On appelle grains (ou poussières) des "petits solides isolés les uns des autres" de taille sub-micronique contenus dans le MIS. Molécules et grains du MIS sont intimement liés : par exemple, des molécules peuvent se coller ou se décoller à/de la surface des grains (par collision ou par absorption d'un photon UV) ou bien s'y former. L'exemple de la formation de H_2 à la surface des grains à partir de deux atomes d'hydrogène initialement adsorbés est le plus étudié ([Hollenbach et Salpeter, 1970](#)). La présence catalytique de la surface du grain est nécessaire pour expliquer l'abondance de la molécule H_2 en phase gazeuse par rapport à la faible efficacité de sa formation en phase gazeuse. La formation d'une autre molécule, H_2O , à partir d'atomes d'hydrogène et d'oxygène sur la surface d'analogues de grains glacés a été mise en évidence par [Dulieu et al. \(2010\)](#).

| 2 atoms | 3 atoms | 4 atoms | 5 atoms | 6 atoms | 7 atoms | 8 atoms | 9 atoms | 10 atoms | 11 atoms | 12 atoms | >12 atoms |
|--------------------------|--|---------------------------------------|---|---|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|---------------------------|
| H ₂ | C ₃ * | c-C ₃ H | C ₅ * | C ₅ H | C ₆ H | CH ₃ C ₃ N | CH ₃ C ₄ H | CH ₃ C ₅ N | HC ₉ N | c-C ₆ H ₆ * | HC ₁₁ N |
| AlF | C ₂ H | <i>i</i> -C ₃ H | C ₄ H | <i>i</i> -H ₂ C ₄ | CH ₂ CHCN | HC(O)OCH ₃ | CH ₃ CH ₂ CN | (CH ₃) ₂ CO | CH ₃ C ₆ H | C ₂ H ₅ OCH ₃ ? | C ₆₀ * 2012 |
| AlCl | C ₂ O | C ₃ N | C ₄ Si | C ₂ H ₄ * | CH ₃ C ₂ H | CH ₃ COOH | (CH ₃) ₂ O | (CH ₂ OH) ₂ | C ₂ H ₅ OCHO | <i>n</i> -C ₃ H ₇ CN | C ₇₀ * |
| C ₂ ** | C ₂ S | C ₃ O | <i>i</i> -C ₃ H ₂ | CH ₃ CN | HC ₅ N | C ₇ H | CH ₃ CH ₂ OH | CH ₃ CH ₂ CHO | | | |
| CH | CH ₂ | C ₃ S | c-C ₃ H ₂ | CH ₃ CN | CH ₃ CHO | C ₆ H ₂ | | | | | |
| CH ⁺ | HCN | C ₂ H ₂ * | H ₂ CCN | CH ₃ OH | CH ₃ NH ₂ | CH ₂ OHCHO | C ₆ H | | | | |
| CN | HCO | NH ₃ | CH ₄ * | CH ₃ SH | c-C ₂ H ₄ O | <i>i</i> -HC ₆ H * | CH ₃ C(O)NH ₂ | | | | |
| CO | HCO ⁺ | HCCN | HC ₃ N | HC ₃ NH ⁺ | H ₂ CCHOH | CH ₂ CHCHO (?) | C ₆ H ⁻ | | | | |
| CO ⁺ | HCS ⁺ | HCNH ⁺ | HC ₂ NC | HC ₂ CHO | C ₆ H ⁻ | CH ₂ CCHCN | C ₃ H ₆ | | | | |
| CP | HOC ⁺ | HNCO | HCOOH | NH ₂ CHO | | H ₂ NCH ₂ CN | | | | | |
| SiC | H ₂ O | HNCS | H ₂ CNH | C ₅ N | | | | | | | |
| HCl | H ₂ S | HOCO ⁺ | H ₂ C ₂ O | <i>i</i> -HC ₄ H * | | | | | | | |
| KCl | HNC | H ₂ CO | H ₂ NCN | <i>i</i> -HC ₄ N | | | | | | | |
| NH | HNO | H ₂ CN | HNC ₃ | c-H ₂ C ₃ O | | | | | | | |
| NO | MgCN | H ₂ CS | SiH ₄ * | H ₂ CCNH (?) | | | | | | | |
| NS | MgNC | H ₃ O ⁺ | H ₂ COH ⁺ | C ₅ N ⁻ | | | | | | | |
| NaCl | N ₂ H ⁺ | c-SiC ₃ | C ₄ H ⁻ | | | | | | | | |
| OH | N ₂ O | CH ₃ * | HC(O)CN | | | | | | | | |
| PN | NaCN | C ₃ N ⁻ | | | | | | | | | |
| SO | OCS | PH ₃ ? | | | | | | | | | |
| SO ⁺ | SO ₂ | HCNO | | | | | | | | | |
| SiN | c-SiC ₂ | HOCN | | | | | | | | | |
| SiO | CO ₂ * | HSCN | | | | | | | | | |
| SiS | NH ₂ | H ₂ O ₂ 2011 | | | | | | | | | |
| CS | H ₃ ⁺ * | | | | | | | | | | |
| HF | H ₂ D ⁺ , HD ₂ ⁺ | | | | | | | | | | |
| HD | SiCN | | | | | | | | | | |
| FeO ? | AlNC | | | | | | | | | | |
| O ₂ | SiNC | | | | | | | | | | |
| CF ⁺ | HCP | | | | | | | | | | |
| SiH ? | CCP | | | | | | | | | | |
| PO | AlOH | | | | | | | | | | |
| AlO | H ₂ O ⁺ | | | | | | | | | | |
| OH ⁺ | H ₂ Cl ⁺ | | | | | | | | | | |
| CN ⁻ | KCN | | | | | | | | | | |
| SH ⁺ 2011 | FeCN 2011 | | | | | | | | | | |
| SH 2012 | HO ₂ 2012 | | | | | | | | | | |
| HCl ⁺ 2012 | | | | | | | | | | | |

TABLE 1.1 – Molécules identifiées dans le milieu interstellaire et circumstellaire (Août 2012). Toutes les molécules ont été détectées par leur spectre de rotation (domaine radiofréquence/IR lointain), * indique une détection par le spectre de rotation-vibration et ** par le spectre électronique. ? indique une détection qui a des chances d'être correcte et (?) une détection quasi confirmée. c- signifie cyclique. La couleur bleue ou noire n'est pas à prendre en compte. Base de données de Cologne (<http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>).

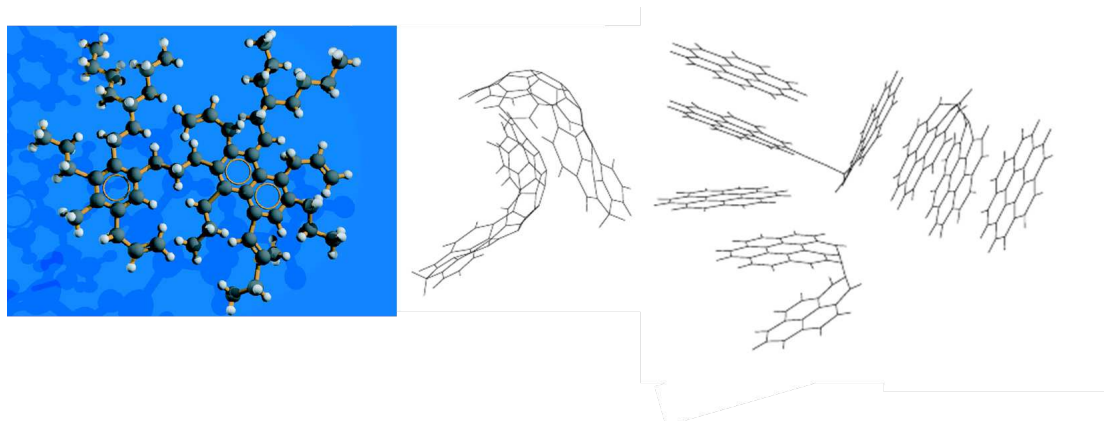


FIGURE 1.3 – La diversité des grains carbonés. *A gauche*, motif de base représentant le squelette d'un grain de carbone amorphe et *au milieu et à droite*, noyaux de suie dont les feuillets aromatiques sont courbes ou plans, respectivement. Le motif de base d'un grain de carbone amorphe (*à gauche*) mesure ≈ 3 nm, le noyau de suie *au milieu* ≈ 2 nm et le noyau de suie *à droite* ≈ 3 nm. Les grains peuvent avoir un rayon de plusieurs nanomètres à 150 nm.

Deux grands types de poussières existent : les poussières silicatées et les poussières carbonées. Les poussières carbonées sont de type aromatique, carbone amorphe, diamantoides. Les fullerènes peuvent être classés à la fois dans les molécules et les poussières (de par leur structure tridimensionnelle). Ceci montre bien que la frontière entre molécules et poussières n'est pas stricte.

La figure 1.3 présente les deux types principaux de structure de grains carbonés : le motif de base d'un grain de carbone amorphe (*à gauche*) et des noyaux de suies (*au milieu et à droite*). Le spectre d'absorption du carbone amorphe est dominé par la bande des CH aliphatiques à $3.4 \mu\text{m}$: son hydrogénation est principalement aliphatique saturée (c'est-à-dire que les atomes d'hydrogène sont dans des groupements méthyle $-\text{CH}_3$ et méthylène $-\text{CH}_2$), seuls quelques cycles aromatiques existent et sont reliés à des chaînes aliphatiques plutôt qu'à des atomes d'hydrogène, ce qui explique la faible signature à $3.3 \mu\text{m}$ (associée aux CH aromatiques). Par contre, les noyaux de suie comprennent principalement du carbone sp^2 sous forme de feuillets hydrogénés en leur bord et reliés entre eux par quelques chaînes aliphatiques. Les feuillets peuvent soit être courbes (noyau de suie du milieu de la figure 1.3) soit être plans (noyau de suie à droite de la figure 1.3). La courbure peut soit être naturelle, soit induite par des cycles non hexagonaux de carbones. Le carbone amorphe ne présente aucun degré d'ordre alors que les suies en ont un certain (chapitre 5). Un noyau de suie, d'une taille de 2-3 nm, contient 100 à 1000 atomes de carbone (*au milieu et à droite* de la figure 1.3). Une particule primaire de suie, d'environ 15 nm de diamètre, contient quelques 100 000 atomes de carbone.

La question de la proportion relative de carbone sp^2 et sp^3 a d'abord été reliée à l'environnement interstellaire : les grains dominés par du carbone sp^2 survivent dans différents environnements, alors que les grains dominés par du carbone sp^3 sont associés au milieu diffus (Duley et Williams, 1981). En utilisant des simulations de réseaux neuronaux pour prédire les spectres infrarouges associés à une structure, Dartois et al. (2004) ont montré qu'un squelette carboné ne doit pas forcément être très aromatique pour reproduire les spectres interstellaires, l'importance étant la présence des chaînes

aliphatiques pour reproduire la bande d'absorption à $3.4 \mu\text{m}$ (partie 1.5). La contrainte $H_{sp^2}/H_{sp^3} \leq 0.08$ a été déterminée à partir de l'observation de IRAS 08572+3915, source extragalactique pour laquelle les bandes d'absorption entre 3 et $7 \mu\text{m}$ présentent une grande profondeur optique et une bonne sensibilité (Dartois et al., 2007). Ceci montre encore que l'hydrogénation des carbones amorphes est fortement aliphatique.

Dans les régions les plus froides et denses, les grains peuvent être recouverts d'un manteau de glace (principalement d'eau amorphe) pouvant contenir de la matière carbonée (Jenniskens et al., 1993; Gudipati et Yang, 2012, par exemple).

1.3 Sources d'énergie

Différentes sources d'énergie existent dans le MIS : le rayonnement électromagnétique, les rayonnements cosmiques, les collisions, les chocs et le champ magnétique. Elles contraignent l'évolution et les processus de croissance des molécules et poussières.

Les sources de rayonnement électromagnétique (on considère ici les photons) sont de deux types : l'émission des étoiles et l'émission des poussières. En première approximation, cela forme le champ de radiation interstellaire moyen. Les étoiles émettent de l'UV à l'IR proche, selon leur type spectral. L'émission est grossièrement de type corps noir de luminance $L(\lambda, T)$:

$$L(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (1.1)$$

Ainsi, pour des températures de 5000 K, 10 000 K, 20 000 K et 25 000 K, l'émission est maximale vers 600 nm, 300 nm, 150 nm et 120 nm soit 2 eV, 4.1 eV, 8.3 eV et 10.3 eV. La distribution de photons UV est maximale vers 10 eV (Lequeux, 2002). L'absorption de photons UV mène à différents processus comme l'ionisation, la désorption, l'isomérisation, la fragmentation et l'émission IR des molécules et grains interstellaires. Ces trois derniers seront détaillés dans le chapitre 2. L'émission des poussières, principalement dans l'IR, est décrite en partie 1.5.2.

Les rayons cosmiques sont des ions énergétiques (≈ 90 % de protons, ≈ 8 % d'hélium et ≈ 2 % d'éléments plus lourds comme les noyaux de fer) et des électrons (< 1 %) principalement relativistes. Leur origine est encore discutée. Les éléments lourds proviendraient des grains interstellaires érodés par le gaz et accélérés par les chocs des explosions de supernovae (Hörandel, 2008). Le flux de particules est environ de 1 particule/cm²/s autour de 1 GeV par nucléon (GeV/n) et décroît beaucoup pour des énergies plus fortes. Il est à noter que la densité énergétique de photons et de rayons cosmiques dans le milieu interstellaire est similaire : 1 eV/cm³. La distribution des rayons cosmiques est isotrope, ce qui est important puisqu'ils sont présents dans toutes les phases du milieu interstellaire de manière égale (partie 6.5). GALPROP (Moskalenko et al., 2002) est l'un des modèles de propagation de rayons cosmiques qui existent, et qui a été utilisé dans le calcul des flux différentiels d'un rayon cosmique (partie 6.5). Les rayons cosmiques que l'on a essayé de reproduire dans les expériences d'astrophysique de laboratoire (chapitre 6) ont des énergies de quelques centaines de keV/nucléon ou plusieurs dizaines de MeV/nucléon.

Dans les régions denses, des collisions entre poussières et molécules du gaz permettent un transfert d'énergie efficace des grains vers le gaz (Tielens et al., 1994).

Les chocs (vitesses de 100 km/s) peuvent fortement modifier les PAH (Micelotta et al., 2010). Nous ne nous attardons pas sur leurs caractéristiques car nous n'avons pas cherché à reproduire leur action au laboratoire.

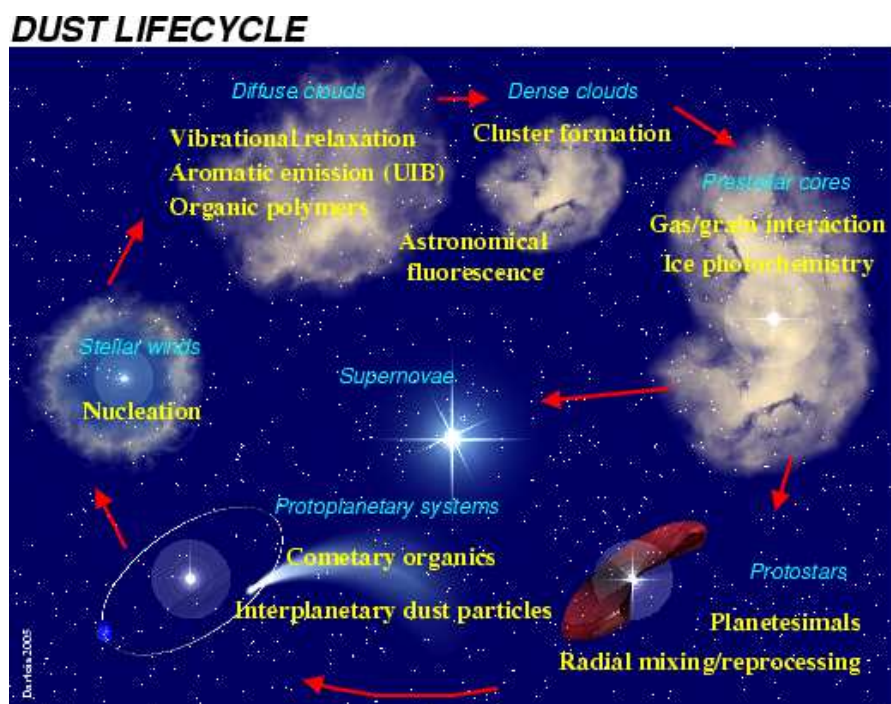


FIGURE 1.4 – Cycle de vie du milieu interstellaire. Communication privée d’Emmanuel Dartois.

1.4 Cycle de vie de la matière interstellaire

Le cycle de vie de la matière cosmique est très relié au cycle de vie du milieu interstellaire (fig. 1.4). La poussière est principalement formée autour des étoiles en fin de vie, qui ont synthétisé les éléments lourds (C,N,O...). La nucléation d’atomes et molécules s’effectue dans les vents stellaires. La matière est ensuite expulsée dans le MIS, peut croître par coagulation et est soumise aux divers environnements (partie 1.3) des différentes phases du MIS. Quand un nuage moléculaire atteint une certaine masse critique, il s’effondre pour former de nouvelles étoiles. Les grains sont incorporés dans l’objet proto-stellaire et peuvent poursuivre leur évolution dans les disques proto-planétaires et les systèmes stellaires. La matière interstellaire peut alors se retrouver dans des objets du système planétaire, comme les comètes et astéroïdes.

La compréhension de la formation du système solaire peut passer par l’analyse des poussières qu’il contient. Les poussières extraterrestres collectées comprennent les météorites, les micrométéorites, les poussières interplanétaires (Interplanetary Dust Particles, IDPs) récupérées par des avions et les grains collectés par des missions spatiales comme Stardust. Cette mission a permis de collecter des échantillons d’une comète et de les ramener sur Terre. Ils contiendraient de la glycine, qui est un acide aminé (Elsila et al., 2009). L’analyse isotopique confirmerait qu’il s’agit bien d’une origine extraterrestre et pas d’une contamination de l’aérogel.

Les micrométéorites antarctiques sont des grains interplanétaires préservés qui ont la particularité d’être collectés sur Terre (et pas dans la haute atmosphère) dans la neige de l’Antarctique, à 4 mètres de profondeur, ce qui correspond à des chutes datant de 50 ans. La neige est fondue, et l’eau est filtrée. Leur taille varie entre 20 et 700 μm et elles

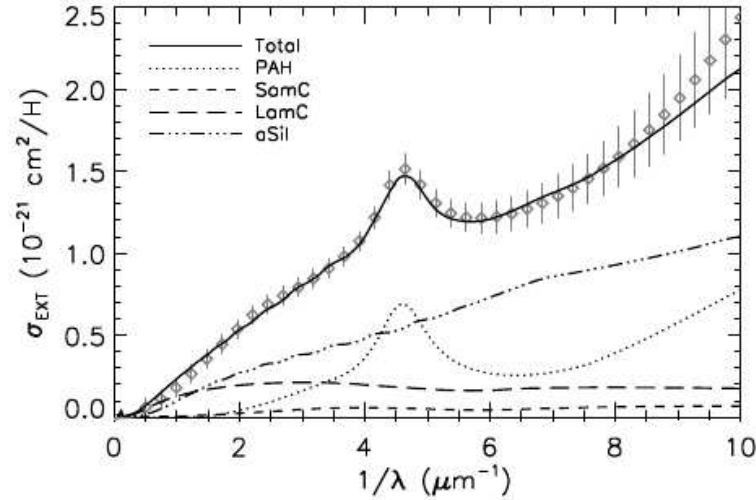


FIGURE 1.5 – Courbe d’extinction interstellaire et sa modélisation DustEM (les contributions des PAH, des petits grains de carbones amorphes (SamC), des gros grains de carbone amorphe (LamC) et des grains de silicates amorphes (aSil) sont prises en compte). Source : [Compiègne et al. \(2011\)](#).

pèsent ≈ 100 ng. Parmi elles, certaines sont à grain fin et ressemblent aux poussières interplanétaires alors que d’autres présentent la caractéristique d’être ultra-carbonées (UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites, UCAMMs, cf [Duprat et al. \(2010\)](#) par exemple et thèse d’Elena [Dobrica \(2010\)](#)). En effet, elles contiennent jusqu’à 85 % de matière organique en volume. Leur analyse isotopique et minéralogique confirme que ces grains sont d’origine extraterrestre et plus précisément d’origine cométaire. Ces micrométéorites sont donc de la matière solaire primitive, vestiges de notre disque protoplanétaire.

Matière solaire primitive et matière interstellaire interagissent donc : certains PAH pourraient être dans des météorites ([Plows et al., 2003](#)) et des comètes.

1.5 Signatures spectrales

Au contraire des poussières interplanétaires, nous ne pouvons malheureusement pas aller prélever les poussières interstellaires et les analyser directement. Par conséquent, on ne les connaît qu’indirectement, à travers leurs signatures spectrales (interaction rayonnement électromagnétique-matière) qui sont de deux types : *(i)* absorption et diffusion (extinction) de photons si la source de lumière, le nuage, et l’observateur sont alignés et *(ii)* émission de lumière isotrope.

1.5.1 Extinction

On appelle extinction l’absorption et la diffusion de la lumière par les poussières. C’est grâce à ces signatures spectrales que l’existence du MIS a été remarquée par [Trumpler \(1930\)](#). L’extinction augmente avec l’énergie des photons UV (jusqu’à 13.6 eV). Une courbe d’extinction est représentée en figure 1.5. Elle possède deux signatures principales : une bosse à 217.5 nm et des bandes dans la partie visible et proche IR du spectre (non visibles sur la figure 1.5).

La bosse (“bump”) correspond à une absorption à 217.5 nm ($4.6 \mu\text{m}^{-1}$). Elle est présente dans de nombreux environnements astrophysiques. Sa position est remarquablement constante mais sa largeur et son intensité varient d’une ligne de visée à une autre (Fitzpatrick et Massa, 1986). Son profil est de Drude ou lorentzien. Platt (1956) et Donn (1968) ont réalisé que les petites particules (1 nm) pourraient jouer un rôle important dans l’extinction interstellaire et que les porteurs seraient de type organique ou graphitique. Le graphite absorbe effectivement à 217 nm, mais sa largeur reste constante. La variabilité de la largeur de l’absorption pourrait provenir de différents taux d’hydrogénation ou de la variation de la structure électronique d’un matériau aromatique polycyclique. Les PAH sont également proposés pour être les porteurs du bump (Joblin et al., 1992, par exemple).

La courbe d’extinction interstellaire inclut en outre un grand nombre de raies, connues sous le nom de Bandes Diffuses Interstellaires (Diffuse Interstellar Bands, DIBs). Leur largeur (0.5 à 30 Å) est plus importante que celle due à un élargissement Doppler, ce qui leur vaut le qualificatif de “diffuses”. Ces bandes d’absorption sont observées dans la partie visible et proche IR (Geballe et al., 2011) du spectre. Malgré leur première détection dès 1922 (Heger, 1922), aucune des 600 bandes répertoriées à ce jour (≈ 400 bandes confirmées) n’a pu être identifiée formellement. Elles constituent le plus vieux problème de spectroscopie non résolu en astrophysique (pour des revues récentes, voir par exemple Sarre (2006) et Cox (2011)). Elles seraient dues à des transitions électroniques dans des molécules de taille suffisante pour impliquer des largeurs supérieures à 1 Å. Les molécules carbonées sont de bons candidats, reste à trouver sous quelle forme (PAH, chaînes linéaires, ...). Les PAH ont souvent été présentés comme candidats, dans leur état neutre (Salama et al., 1996), ionisé (Salama et al., 1996; Bréchignac et Pino, 1999; Friha et al., 2012) ou protoné (Snow et al., 1998). Récemment, Maier et al. (2011) auraient identifié les absorptions à 488.1 et 545.0 nm comme venant de la chaîne H_2CCC .

Dans le domaine IR, une extinction est également observée à $3.4 \mu\text{m}$ (2940 cm^{-1}), caractéristique du mode d’élongation C-H dans un composé aliphatique. Cette bande d’absorption structurée (découverte par Allen et Wickramasinghe (1981)) est omniprésente dans le milieu interstellaire diffus, mais n’est pas du tout détectée dans le milieu dense. Cette question sera discutée dans la partie 6.5, à la lumière des expériences d’irradiations d’analogues de poussières. Des modes de pliage à 6.85 et 7.25 μm sont également observés en absorption dans le milieu diffus. Le porteur de ces bandes contient une fraction importante du carbone cosmique (5 à 30 %, d’après Duley et al. (1998)). Les carbones amorphes hydrogénés (HAC) constituent de bons analogues de ce type de poussière (Dartois et al. (2004) et thèse de Marie Godard).

1.5.2 Emission

L’autre grand type de signatures spectrales est lié à l’émission de photons. L’absorption d’un photon UV peut être à l’origine d’une émission visible, probablement due à la photoluminescence de porteurs encore inconnus. C’est l’émission rouge étendue. L’absorption d’un photon UV peut également provoquer un chauffage constant ou un chauffage stochastique, comme illustré dans la figure 1.6. Les grains d’une taille inférieure à 10 nm ont leur température qui varie suite à l’absorption d’un photon UV, ce qui n’est pas le cas des grains d’une taille supérieure à 10 nm. L’absorption d’un photon UV peut donc mener à deux mécanismes d’émission de photons IR différents, selon la

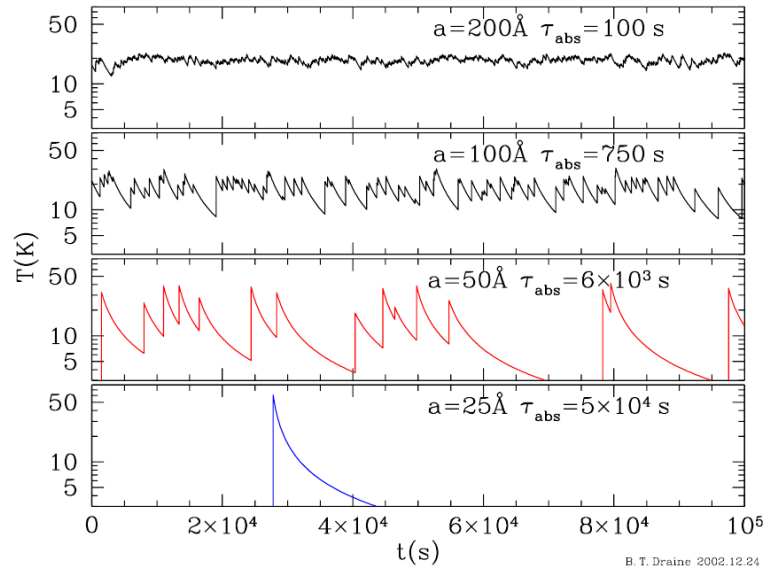


FIGURE 1.6 – Fluctuations en température des grains interstellaires chauffés par le champ de rayonnement interstellaire standard au cours d’une journée. τ_{abs} représente le temps moyen entre deux absorptions successives d’un photon. a représente la taille des grains. Source : [Draine \(2003\)](#).

taille du grain. On distingue l’émission IR stochastique (hors équilibre) des nanoparticules (≈ 3 nm, 50 à 500 atomes de carbone) dans des bandes à 3.3, 6.2, 7.7-8, 8.6, 11.3 et 12.7 μm ([Allamandola et al., 1979](#)) de l’émission des très petits grains et des gros grains à l’équilibre thermique dans l’IR et le submillimétrique ([Dwek et al., 1980](#)).

1.5.2.1 Emission Rouge Étendue

L’émission rouge étendue (ERE) est une large bande d’émission entre 500 et 950 nm, dont le maximum est situé entre 600 et 800 nm et la largeur à mi-hauteur varie entre 100 et 220 nm. Elle ne présente pas de structure. Elle a d’abord été observée dans le Rectangle Rouge ([Cohen et al., 1975](#)), puis dans le milieu interstellaire diffus, les régions H II, les nébuleuses par réflexion, les nébuleuses planétaires riches en carbone... Les carbones amorphes hydrogénés semblent de bons candidats, ayant un rendement quantique de photoluminescence compris entre 0.01 et 1 %, comparable à celui déduit des observations, comme montré dans [Godard et Dartois \(2010\)](#).

1.5.2.2 Emission thermique

Les photons UV chauffent les petits grains et les gros grains qui émettent un rayonnement de type corps noir dans l’IR (figure 1.7). Le maximum de l’émission des gros grains étant vers 150 μm , leur température est vers 20 K. Le maximum de l’émission des très petits grains étant vers 50 μm , les fluctuations de température de ces grains permettent d’explorer jusqu’à 60 K. Les petits et gros grains ont une taille assez grande pour rester à l’équilibre thermique : pour un flux de photons UV donné, leur température reste constante (figure 1.6 pour $a=20$ nm). Plus le flux de photons UV est grand, plus la température est élevée, et donc plus la longueur d’onde IR maximale émise est petite.

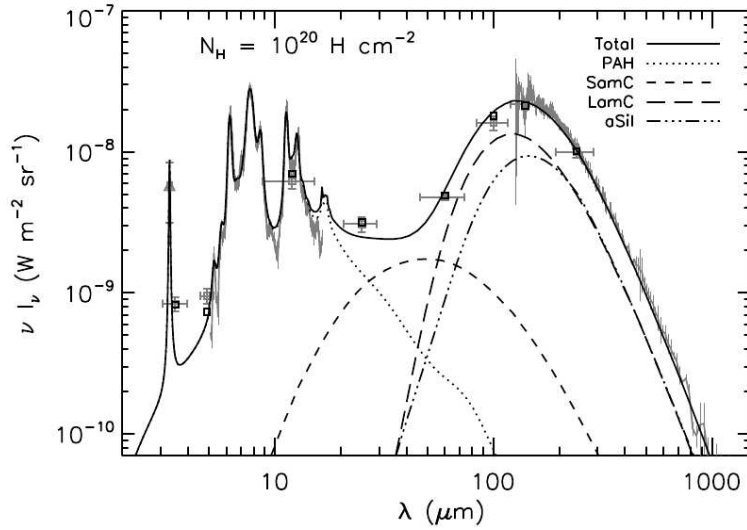


FIGURE 1.7 – Modélisation DustEM de l’émission IR dans le MIS diffus entre $2 \mu\text{m}$ et $1000 \mu\text{m}$. Les contributions des PAH, des petits grains de carbones amorphes (SamC), des gros grains de carbone amorphe (LamC) et des grains de silicates amorphes (aSil) sont prises en compte. Source : [Compiègne et al. \(2011\)](#).

L’émission thermique peut également se faire sous forme de bandes dans l’IR moyen, émises par les porteurs de la classe C à l’équilibre thermique avec le milieu environnant (voir partie suivante).

1.5.2.3 Emission dans l’infrarouge moyen : Aromatic Infrared Bands (AIB)

[Gillett et al. \(1967\)](#) ont détecté un excès de lumière infrarouge (appelé continuum) sur la gamme $8\text{-}14 \mu\text{m}$ grâce à un bolomètre en germanium dopé en gallium dans la nébuleuse planétaire NGC 7027 riche en carbone. Du fait des grandes barres d’erreur aucune conclusion quant à la forme spectrale n’a pu être avancée. Les auteurs ont cependant remarqué que le flux infrarouge observé est deux ordres de grandeur supérieur à celui prédit à $10 \mu\text{m}$. Les sources qu’ils proposent sont les radiations de grains interstellaires. Voici leur hypothèse précurseur qui n’est malheureusement jamais citée : “*it is possible that interstellar grains in the nebula absorb optical radiation and emit in the infrared.*” Des calculs ont été faits par [Krishna Swamy et O’dell \(1968\)](#) pour aller plus loin dans cette hypothèse. Ils ont trouvé une bonne corrélation entre les observations et l’absorption de photons Lyman α suivie d’une émission IR thermique par des grains (‘flocons’) de graphite à 200 K . Ils seraient situés dans ou autour de la nébuleuse. [Gillett et al. \(1973\)](#) ont détecté pour la première fois des bandes d’émission IR sur la même nébuleuse qu’en 1967 et sur deux autres supplémentaires, entre 8 et $13 \mu\text{m}$. Elles sont appelées UIR pour Unidentified IR emission bands. La détection de la bande d’émission à $11.3 \mu\text{m}$ est mise en avant, en même temps que celle des bandes atomiques (Ne II à $12.78 \mu\text{m}$, S IV à $10.52 \mu\text{m}$ et Ar III à $9.0 \mu\text{m}$). La résolution est $\delta\lambda/\lambda=0.015$.

Les bandes d’émission infrarouge à $3.27 \mu\text{m}$ et $3.4 \mu\text{m}$ ont été détectées pour la première fois par [Merrill et al. \(1975\)](#) puis [Russell et al. \(1977\)](#) confirment la détection des bandes infrarouges à $6.2 \mu\text{m}$ et $7.7 \mu\text{m}$ grâce au Kuiper Airborne Observatory toujours dans la nébuleuse planétaire NGC 7027. La résolution est la même que dans [Gillett et al.](#)

(1973). Willner et al. (1979) montrent à quel point les différentes hypothèses d'identification des UIR sont floues. Duley et Williams (1981) ont proposé un matériau aromatique, de type “bulk” comprenant des liaisons CH et CC. Cependant, la question de la température d'équilibre radiatif des grains reste ouverte. En effet, la lumière infrarouge est détectée loin de la source excitatrice ultraviolette, où la température est 10-75 K. Allamandola et al. (1979) et Sellgren (1984) ont apporté une solution en proposant qu'étant donnée la faible capacité calorifique des très petits grains, l'absorption d'un seul photon UV peut provoquer une très grande augmentation de sa température (1000 K). Elle est suivie d'un refroidissement par émission de photons IR. C'est le mécanisme de chauffage et d'émission stochastique, caractéristique d'un état hors équilibre (au contraire de l'émission thermique des petits et gros grains). L'énergie d'un seul photon UV dépasse la capacité calorifique totale de la nanoparticule. Il y a 28 ans, Léger et Puget (1984) et Allamandola et al. (1985) proposent les PAH comme étant ces petits grains responsables des bandes d'émission stochastique. C'est la très fameuse *hypothèse PAH*. Les bandes UIR sont alors renommées AIB pour “Aromatic IR Bands”. On détaillera l'hypothèse PAH dans son contexte spectroscopique dans le chapitre 2.

L'absorption du photon UV suivant fait réaugmenter la température, si le grain a eu le temps de se refroidir (si le temps entre l'absorption de deux photons est supérieur au temps de refroidissement, figure 1.6). A la différence de l'intensité de l'émission thermique, l'intensité des bandes IR émises ne dépend pas du flux de photons UV mais de son énergie et des caractéristiques chimiques du grain. Les photons UV proviennent soit du champ moyen du MIS soit de l'émission des étoiles avoisinantes. Boulanger et al. (1998) ont effectivement montré que le flux IR émis est proportionnel au champ de radiation interstellaire moyen, renforçant l'hypothèse que les porteurs sont des petites espèces isolées¹. Ceci est conforté par le fait que l'émission IR est observée pour des faibles flux et énergies d'UV (Uchida et al., 1998). Par contre, il semblerait qu'il manque à ce jour une étude astrophysique des effets de dureté du rayonnement UV sur les AIB, c'est à dire une étude des AIB en fonction de la longueur d'onde excitatrice, entre 6 et 10 eV typiquement. Cette étude serait la bienvenue pour les astrophysiciens de laboratoire, qui peuvent (pourront) changer la longueur d'onde excitatrice et voir l'effet sur les bandes d'émission (quelques effets seront montrés dans le chapitre 4).

Duley et Williams (2011) proposent un autre mécanisme que le chauffage photonique : une énergie chimique serait “stockée” dans le grain et “relâchée” soudainement, permettant de porter des grains de carbone amorphe, de 5 à 100 nm, à des températures suffisantes pour émettre à 3.3 μm . Ils évoquent donc des porteurs des AIB plus grands que ceux qui sont d'habitude proposés et autorisent une réorganisation chimique dans le grain (une réorganisation chimique sous irradiation ionique sera discutée en chapitre 6).

L'émission infrarouge est observée dans quasiment tous les environnements astrophysiques : milieu interstellaire diffus, bords des nuages moléculaires, régions HII interstellaires, nébuleuses par réflexion, nébuleuses planétaires, matière circumstellaire d'étoiles post-AGB, étoiles Herbig Ae-Be, restes de supernovae, et même dans des galaxies jusqu'à des redshifts $z \sim 3$ (galaxies normales, starburst, ultralumineuses, et AGN).

1. L'expression en vol libre, “free-flying”, a souvent été employée dans les années 2000 mais ne semble maintenant plus à la mode, cédant place à des porteurs de structure plus complexe.

Missions spatiales

Les observations au sol et atmosphériques (Jourdain de Muizon et al., 1986; Giard et al., 1989) puis en orbites (IRAS, ISO, Spitzer, AKARI, Herschel) permettent de compléter les données sur les bandes d'émission IR. Les observations en orbite ont l'avantage de s'affranchir de l'absorption de l'atmosphère terrestre dans certaines gammes de longueur d'onde. L'espace a ainsi été sondé à toutes les longueurs d'onde infrarouges. Les observations au sol sont améliorées grâce à l'optique adaptative (Goto et al., 2003, par exemple, Télescope Subaru au Japon).

Le satellite IR Astronomique IRAS (USA, UK et Pays-Bas) a été lancé en 1983, et a permis de faire des observations de tout le ciel de 8 à 120 μm . La guerre froide a "permis" de développer la sensibilité des détecteurs infrarouges embarqués dans le satellite.

Le satellite ISO (ESA) a été lancé en 1995 et a fini sa mission en 1998. Les observations s'étendent de 2.5 à 240 μm . Il contient 4 instruments : Short Wavelength Spectrometer (SWS), Long Wavelength Spectrometer (LWS), Camera (ISOCAM) et Photometer (PHOT). SWS permet des observations de 2.5 à 45 μm avec une résolution variant entre 200 et 2000. ISOCAM (Cesarsky et al., 1996) permet des observations entre 2.5 et 5.5 μm (détecteur InSb) ou entre 4 et 17 μm (détecteur HgCdTe). Des mesures de polarisation peuvent être effectuées, ainsi qu'à longueur d'onde fixe ou balayée grâce aux filtres circulaires variables. Notre équipe dispose d'une copie de ces filtres (partie 3.4.4), autour desquels le spectromètre FIREFLY s'est construit (chapitre 3). Le satellite ISO a permis de confirmer la présence des AIB, et nous espérons bien que les prochaines mesures avec FIREFLY permettront de comparer les spectres d'émission de PAH au laboratoire (dans des conditions proches de celles du milieu interstellaire) avec ses observations.

Le télescope spatial Spitzer, lancé par la NASA en 2005 et toujours en activité non cryogénique en 2012, permet grâce à son spectromètre IR (IRS) d'observer de 5.2 à 38 μm à basse résolution (60 à 130) et de 10 à 37 μm à haute résolution (600). Il ressemble globalement à ISO, sa sensibilité étant meilleure, ce qui permet d'étudier des sources plus faibles, et même de sonder des galaxies allant jusqu'à des redshifts $z \sim 3$.

La mission japonaise AKARI (JAXA/ISAS), lancée en 2006, comprend une caméra IR permettant des observations entre 1.7 μm et 180 μm (résolution de 100). Elle a notamment permis de découvrir une nouvelle composante chaude de poussières dans des restes de supernova, ainsi que de corrélérer les bandes d'émission IR à 3.3, 5.2 et 5.7 μm (Onaka, 2012).

Finalement, le satellite Herschel (2009-) possède trois instruments : Photodetector Array Camera and Spectrometer (PACS), Spectral and Photometric Imaging REceiver (SPIRE) et Heterodyne Instrument for the Far Infrared (HIFI). Il permettrait d'identifier les modes basses fréquences plus spécifiques à certains PAH (Joblin et al., 2011, par exemple).

L'étude des spectres d'émission infrarouge permet également de sonder les conditions physiques des régions de formation d'étoiles et de planètes (Calzetti, 2011). L'amélioration de la sensibilité des observations (par exemple grâce à Spitzer) a permis de mesurer l'émission infrarouge de PAH dans d'autres galaxies que la nôtre, montrant qu'elle dépend fortement de leur métallicité. L'émission radio des PAH autour de 1 cm domine d'ailleurs l'émission des galaxies (thèse de Nathalie Ysard).

Caractéristiques spectroscopiques

Les AIB sont principalement observées à 3.3, 6.2, 7.7-8, 8.6, 11.3 et 12.7 μm . Elles sont attribuées aux modes de vibration caractéristiques des matériaux aromatiques (Léger et Puget, 1984; Allamandola et al., 1985). Ils sont référencés en figure 1.8.

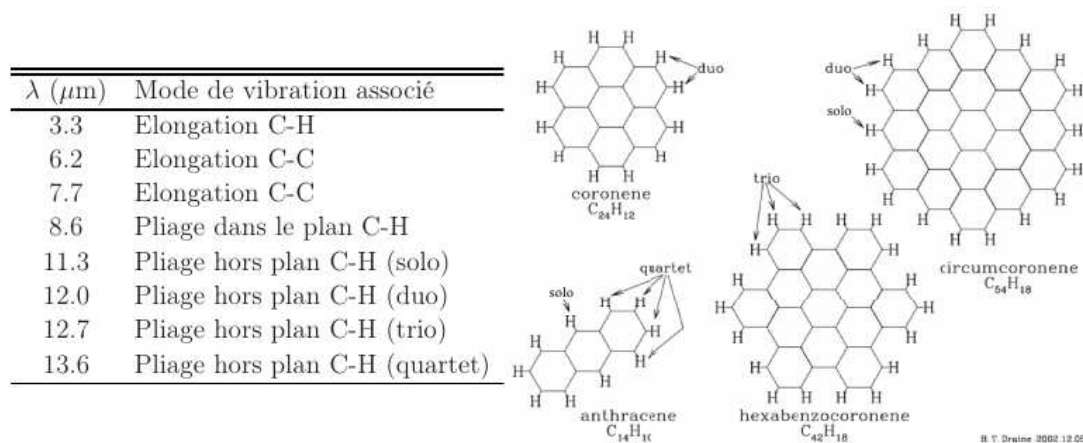


FIGURE 1.8 – Principales bandes d'émission infrarouge (AIB) et les modes de vibration qui leur sont associés, typiques de composés aromatiques. *A droite*, illustration des différents modes de pliage hors-plans des CH aromatiques (solo, duo, trio et quartet). Source : Draine (2003), montage réalisé par M. Godard.

Au premier ordre, les AIB sont similaires dans l'univers, un regard plus approfondi permet de les différencier spatialement au sein de sources étendues mais également en positions, formes et intensités relatives d'une source à l'autre.

L'analyse des différentes caractéristiques spectroscopiques des AIB résolues spatialement a permis de proposer un scénario d'évolution physico-chimique des porteurs dans les régions de photo-dissociation (Rapacioli et al., 2005; Berné et al., 2007; Pilleri et al., 2012). L'évaporation de très petits grains (sous forme d'agrégats de PAH loin de l'étoile) serait à l'origine des PAH neutres. Cette population de PAH neutres serait plus ionisée près de l'étoile.

Les AIB sont classiquement séparées en trois principales classes A,B et C (Peeters et al., 2002) selon les positions des bandes à 6.2 μm et à "7.7" μm . A l'origine, cette classification est basée sur le fait que la classe C est décalée vers le rouge par rapport à la classe B, elle-même décalée vers le rouge par rapport à la classe A. Ces classes ne sont pas rigides, certaines bandes appartenant à deux classes différentes ont été trouvées (classe BC d'après Sloan et al. (2007)). La classe A est, de loin, la plus observée, la classe C étant la plus rarement observée (phase post-AGB, nébuleuses protoplanétaires). Cependant ces différentes classes révèlent différentes familles de porteurs, avec différents scénarios de croissance et évoluant de l'une à l'autre (Sloan et al., 2007; Pino et al., 2008; Acke et al., 2010; Carpentier et al., 2012). Une émission de grains de la classe C à l'équilibre thermique suffirait à expliquer les flux observés, alors que les nanoparticules de la classe A doivent être hors équilibre. L'émission IR thermique est la convolution d'un spectre d'absorption IR avec un spectre de corps noir.

Les spectres d'émission sont souvent représentés sur une plage spectrale limitée (à cause du télescope ou du satellite utilisé). Cependant il est très intéressant d'avoir la totalité des bandes entre 3 et 14 μm , notamment pour pouvoir faire des corrélations entre les positions des bandes ou bien pour étudier leur rapport d'intensité. Ce travail a été effectué dans [Pino et al. \(2008\)](#), et est reproduit en figure 1.9.

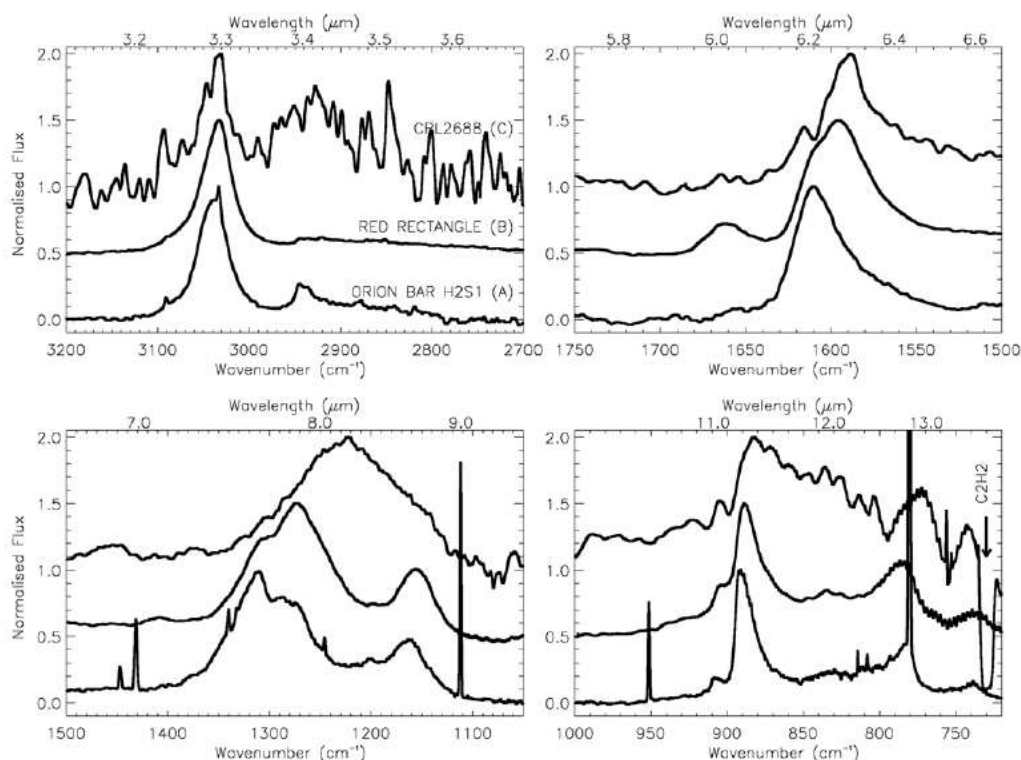


FIGURE 1.9 – Sélection de trois spectres astrophysiques d'AIB entre 3 et 14 μm pour chacune des trois classes A, B et C. Le continuum est soustrait comme dans [Peeters et al. \(2002\)](#). Source : [Pino et al. \(2008\)](#) et ses références.

Ceci est notamment vrai pour la bande à 3.3 μm , qui est souvent mise à part du fait des contraintes d'observation. En ce qui concerne les bandes à 3.3 et 3.4 μm , différentes classes sont définies selon leurs positions et leurs formes ([van Diedenhoven et al., 2004](#); [Candian et al., 2012](#)). [Goto et al. \(2003\)](#) et [Goto et al. \(2007\)](#) ont permis de caractériser les composantes aromatiques et aliphatiques des bandes d'émission IR à 3.3 et 3.4 μm , caractéristiques de la classe C. On distingue nettement l'émission à 3.3 et 3.4 μm grâce aux observations récentes du satellite AKARI (figure 1.10).

De nombreuses corrélations entre les positions et les intensités des bandes sont recherchées ([Peeters et al., 2002](#); [Galliano et al., 2008](#); [Pino et al., 2008](#); [Peeters et al., 2012](#); [Carpentier et al., 2012](#)). Une corrélation entre l'intensité de la bande d'élongation CH à 3.3 μm et la position de la bande à 6.2 μm est reproduite en figure 1.11. Elle est valable pour les poussières interstellaires observées ainsi que pour les analogues de laboratoire (suies) analysés. La position de la bande d'élongation C=C est à 6.2 μm (classe A) quand l'hydrogénation est aromatique (bande d'élongation CH à 3.3 μm) et se décale à 6.3 μm (classe C) quand l'hydrogénation est aliphatique (bande d'élongation CH à 3.4 μm).

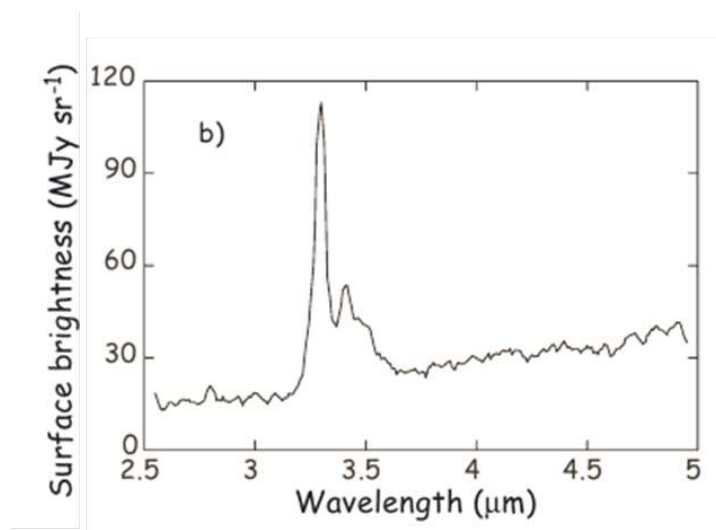


FIGURE 1.10 – Spectre d'émission IR à 3.3 et 3.4 μm de la nébuleuse M17. Source : [Onaka et al. \(2011\)](#).

La position de la bande d'élongation C=C est reliée à l'évolution du matériau carboné, comprenant une substitution des hydrogènes aromatiques par des chaînes aliphatiques. De plus, les rapports d'intensité entre la bande à 3.3 μm et celle à 11.3 μm pourraient être reliés au processus d'émission thermique ou stochastique.

La bande à "7.7" μm est en fait un complexe de bandes vers 7.6 μm (observée dans les régions HII) ou vers 7.8-8 μm (observée dans les nébuleuses planétaires) comme détaillé dans [Peeters et al. \(2002\)](#) et ses références. Elle se mélange avec la bande à 8.6 μm pour la classe C. La corrélation entre l'intensité de la bande à "7.7" μm et celle à 6.2 μm est présentée dans [Galliano et al. \(2008\)](#) (fig. 1.12). Une corrélation entre la position de la bande à "7.7" μm et celle à 6.2 μm est présentée dans [Acke et al. \(2010\)](#). Cette dernière corrélation est reproduite pour les poussières produites au laboratoire (partie 5.3.1). L'analyse croisée des spectres IR, Raman et des images de microscopie ont permis une nouvelle interprétation de la bande à 7.7 μm comme une bande de défauts dans les feuillets aromatiques ([Carpentier et al. \(2012\)](#) et partie 5.3.1). Le terme défauts inclut les cycles non hexagonaux de carbones et les chaînes aliphatiques dans ou autour des feuillets.

Les largeurs des bandes d'émission sont peu exploitées, elles sont principalement dues à la largeur homogène, à la distribution des PAH et à l'anharmonicité (grande température). Cette dernière sera détaillée dans les chapitres 2 et 4.

Le problème de la soustraction du continuum s'est vite posé, deux principales méthodes ont émergé : ajustement simultané des bandes et du continuum ([Boulanger et al., 1998](#), par exemple) ou bien séparé ([Peeters et al., 2002](#), par exemple). [Sellgren et al. \(1983\)](#) proposent que le continuum d'émission est dû au chauffage stochastique des très petits grains. [Peeters et al. \(2012\)](#) ont étudié les AIB de la nébuleuse en réflexion NGC 2023 dans la région 15-20 μm comprenant les modes de pliage CH hors plan des PAH, l'émission du C₆₀ et de H₂. Des corrélations entre les bandes et le plateau 15-18 μm ont abouti à la séparation des espèces en plusieurs groupes, selon leur état de charge ou leur

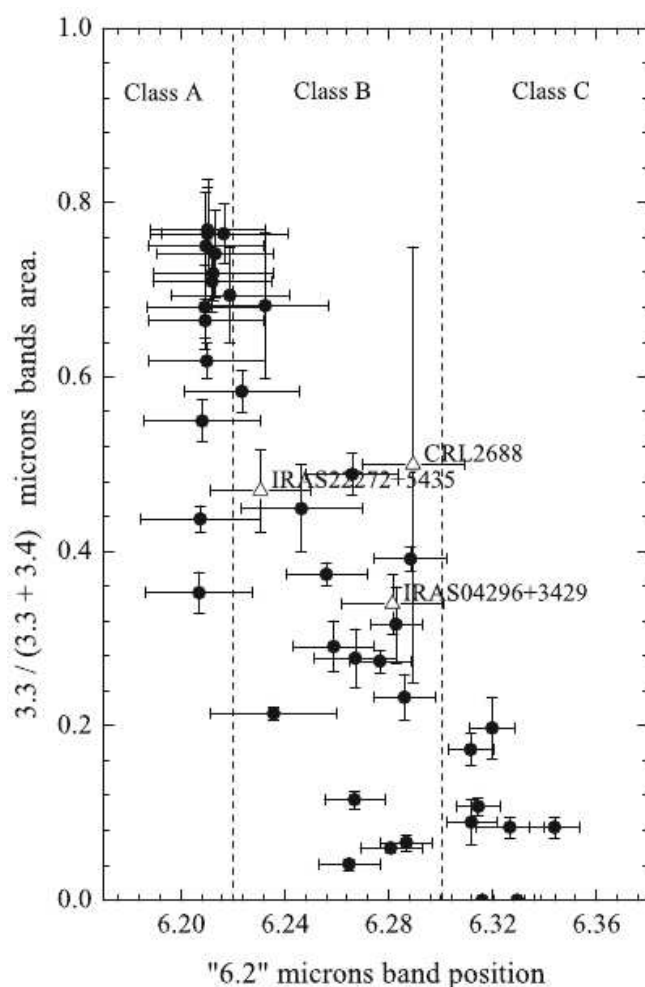


FIGURE 1.11 – Corrélation entre l'aire sous les bandes d'élongation CH (à 3.3 et 3.4 μm) et la position de la bande d'élongation C=C à 6.2 μm . *Cercles noirs* : données expérimentales de la variété de suies produites lors des thèses d'Anh Tuan Cao et Yvain Carpentier ; *Triangles ouverts* : observations astrophysiques. Source : Pino et al. (2008).

structure (PAH, C_{60} ou VSG). La conclusion avancée est que les porteurs des bandes et du plateau 15-18 μm sont différents. Continuum et bandes sont donc très liés, et la forme des bandes influe beaucoup sur la force du continuum.

Porteurs

Les bandes d'émission contiennent 20-30% du rayonnement galactique IR, et donc 10-15% de la puissance rayonnée totale (galactique). Les PAH contiendraient 10-20% du carbone cosmique. La question de l'altération chimique (par des hétéro-atomes, composés métalliques, isotopes, ou encore des chaînes aliphatiques), de la taille et de l'état de charge (cations, protonés) des émetteurs est au cœur des recherches liées aux AIB. Hudgins et Allamandola (1999) ont montré, à partir de l'espacement entre les bandes à 6.2 μm et à 7.7 μm , que les espèces contenant 50 à 80 atomes de carbone sont les émetteurs

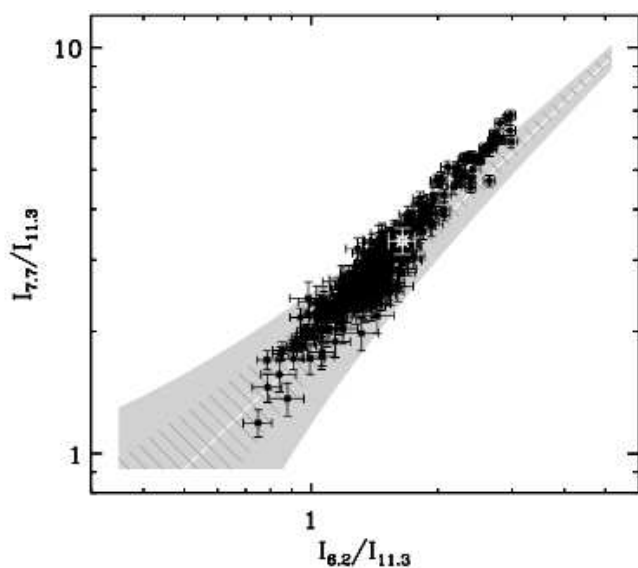


FIGURE 1.12 – Corrélation entre l’intensité de la bande à $7.7 \mu\text{m}$ et la bande à $6.2 \mu\text{m}$ dans la galaxie à sursaut de formation d’étoiles M 82. La zone grisée représente la corrélation pour les spectres intégrés pour un plus grand nombre de sources galactiques et extragalactiques. Le symbole blanc représente la mesure sur toute la galaxie. Source : Galliano et al. (2008).

dominants. Les observations de l’émission de l’harmonique à $1.6 \mu\text{m}$ de la bande à $3.3 \mu\text{m}$ de Geballe et al. (1994) pourraient contraindre l’espèce émettrice à ≈ 60 atomes de carbone.

La comparaison de la figure 1.13 montre que l’ionisation a une plus grande influence sur l’intensité que sur les positions des bandes d’absorption IR (Pauzat et al., 1992; Szczepanski et Vala, 1993). Plus précisément, la contribution des PAH neutres est importante dans les modes d’élongation et de pliage hors plan des CH aromatiques (bande d’émission à $3.3 \mu\text{m}$ et à $11\text{-}14 \mu\text{m}$) et celle des PAH ionisés dans les modes de pliage CH et CC, entre 6 et $10 \mu\text{m}$ (figure 1.13) car l’intensité des bandes CH s’effondre avec l’ionisation alors que les intensités des bandes CC croissent fortement. Cependant Schmidt et al. (2009) ont montré que l’intensité de la bande à $3.3 \mu\text{m}$ pour les cations dont la taille excède 60 atomes de carbone est comparable à celle des neutres. La situation est plus complexe pour les modes hors plans (figure 1.14) : le mode de pliage hors plan solo semble être à $11.0 \mu\text{m}$ pour les PAH neutres et à $11.25 \mu\text{m}$ pour les cations PAH. Cependant nos analogues de laboratoire (suies neutres) présentent cette bande solo à $11.3 \mu\text{m}$ (chapitre 5). L’étude de la matière carbonée aromatique neutre dans cette thèse montre ainsi les effets possibles de substitution, difficilement caractérisables dans la région des modes hors plans.

Des nanodiamants ont été trouvés dans la matière organique de météorites, d’une taille moyenne de 10 \AA (Anders et Zinner, 1993, par exemple). Certaines comparaisons sont faites entre les bandes infrarouges des résidus diamants dans la météorite Allende et les AIB (Koike et al., 1995). Guillois et al. (1999) ont observé pour la première fois des cristallites de diamants dans l’enveloppe de HD 97048 et ont identifié les bandes

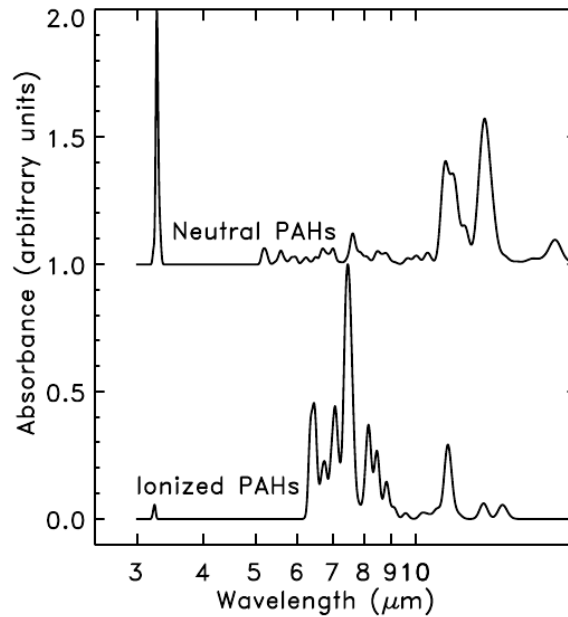


FIGURE 1.13 – Spectre d’absorption d’un mélange de 6 PAH jusqu’au coronène a) PAH neutres et b) PAH ionisés. Source : Peeters et al. (2002) et Allamandola et al. (1999).

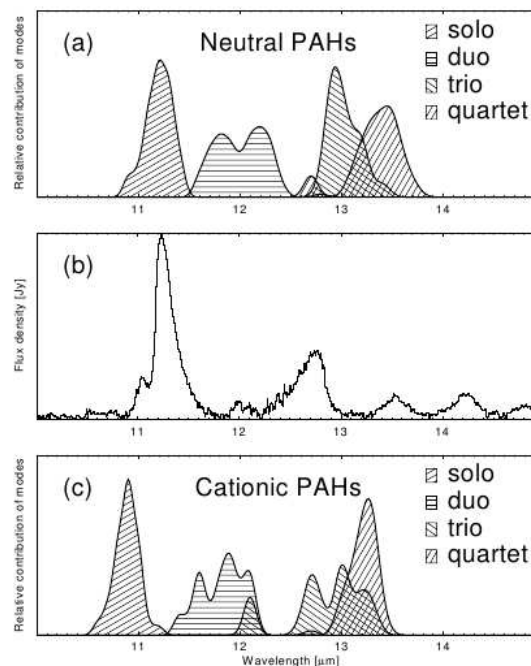


FIGURE 1.14 – Comparaison entre un spectre d’émission IR interstellaire moyenné à partir de différentes sources (régions HII, Young stellar Objects et étoiles évoluées) obtenu avec ISO/SWS (b) et des PAH neutres (a) et ionisés (c) de la base de Hudgins. L’aire représente la section efficace d’absorption du groupe fonctionnel. Source : Hony et al. (2001)

d'émission à 3.43 et 3.53 μm comme les modes vibrationnels des hydrogènes (respectivement dans les groupements méthylène et méthine) au bord de la structure diamant. [Goto et al. \(2009\)](#) ont résolu spatialement l'émission des PAH et des diamants (modes CH) dans un disque protoplanétaire. L'émission des diamants est plus proche de l'étoile que l'émission des PAH, ce qui pourrait tracer l'évolution de grains à l'hydrogénation aromatique en grains à l'hydrogénation aliphatique, du fait du bombardement par des particules à haute énergie.

1.6 Conclusions

Des modèles de grains de différentes tailles et compositions sont développés pour reproduire les signatures spectrales que l'on vient d'évoquer dans l'UV, le visible, l'IR et le domaine millimétrique ([Draine, 2003](#), pour une revue).

Un tout premier modèle ([Mathis et al., 1977](#)) explique l'extinction interstellaire par des grains carbonés et silicatés avec une large distribution de taille (entre 5 nm et 1 μm pour la composante carbonée). Le modèle de [Désert et al. \(1990\)](#) explique à la fois l'extinction et l'émission grâce à trois familles de grains :

1. les PAH (0.4 à 1.2 nm) responsables des émissions des AIB, de la remontée non-linéaire dans l'UV lointain et des DIBs
2. les très petits grains carbonés (Very Small Grains, très souvent appelés VSGs), d'une taille de 1.2 à 15 nm, responsables de l'émission dans l'infrarouge de 25 à 60 μm et porteurs du bump à 217.5 nm. Ce dernier est caractéristique d'une transition $\pi^* \leftarrow \pi$. Les porteurs sont donc au moins partiellement aromatiques, cependant leur nature exacte reste à déterminer (graphitiques, amorphes, PAH déshydrogénés, ...), voir par exemple [Duley et Lazarev \(2004\)](#); [Duley et Kuzmin \(2010\)](#); [Mulas et al. \(2011\)](#)
3. les gros grains carbonés et silicatés (15 à 110 nm) responsables de l'émission thermique dans l'infrarouge lointain, de la croissance linéaire de la courbe d'extinction dans le visible et de l'absorption à 9.8 et 18 μm (gros grains silicatés) et à 3.4, 6.85 et 7.25 μm (gros grains carbonés).

Le modèle DustEM de [Compiègne et al. \(2011\)](#), basé sur le modèle de [Désert et al. \(1990\)](#), prédit l'émission et l'extinction des grains de poussières (PAH, carbones amorphes et silicates amorphes), comme reproduit en figures 1.5 et 1.7. Les paramètres d'entrée sont leur distribution en taille et leurs propriétés optiques et thermiques. Il est utilisé dans l'interprétation des observations de Planck et Herschel dans l'IR lointain et le domaine millimétrique, qui permettent d'obtenir une distribution d'énergie spectrale complète de l'émission du MIS galactique.

Parmi toutes les signatures spectrales existantes, leurs porteurs potentiels et les différentes sources d'énergie pouvant les modifier, nous allons préciser lesquels nous allons produire et caractériser dans cette thèse expérimentale.

Quoi ? L'émission dans les bandes aromatiques (AIB) à 3.3, 6.2, 7.7-8, 8.6, 11.3 et 12.7 μm et l'absorption IR à 3.4 μm .

Où ? Les AIB sont observées dans une grande variété de sources, dans quasiment tous les environnements astrophysiques : du milieu interstellaire diffus aux bords des nuages moléculaires. Une corrélation de l'émission avec la distance à l'étoile est observée : les gros grains, proches de l'étoile, auraient une excitation de type thermique ; les plus petits grains (porteurs de la classe A), plus loin de l'étoile, auraient une excitation stochastique. Les plus gros grains seraient toujours présents à ces distances de l'étoile, mais n'auraient plus de signature spectroscopique en émission (Pino et al. (2008); Carpentier et al. (2012)).

La bande d'absorption à $3.4 \mu\text{m}$ est largement observée dans le milieu interstellaire diffus, mais pas dans le milieu dense. La question de la non observation de la bande à $3.4 \mu\text{m}$ dans le milieu dense sera discutée dans la partie 6.5, à la lumière des expériences d'irradiations d'analogues de poussières.

Qui ? La production d'analogues de la classe A (classification de Peeters et al. (2002)) grâce à l'expérience Nanograins n'est pas encore contrôlée (chapitre 5). Ils seraient des nanoparticules ($\approx 3 \text{ nm}$), comprenant plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'atomes de carbone, assimilables aux noyaux de suies dans la littérature de la combustion (au milieu et à droite de la figure 1.3). Les porteurs de la classe A sont les plus observés. Les analogues des classes B et C produits au laboratoire montrent des caractéristiques spectrales proches des observations (chapitre 5).

Des porteurs de la bande à $3.4 \mu\text{m}$ (carbones amorphes et suies aliphatiques) seront également discutés dans le chapitre 6. Le lien entre l'absorption par les carbones amorphes à $3.4 \mu\text{m}$ dans le milieu diffus et les AIB émises par une composante principalement aromatique n'est pas encore identifié.

Pourquoi et comment ? C'est par l'interaction des grains avec la lumière (photons UV) ou avec la matière (rayons cosmiques) que les signatures spectrales sont créées ou sont modifiées. Les expériences décrites dans cette thèse ne cherchent "que" à reproduire l'action du rayonnement électromagnétique (photons UV d'un laser, chapitres 3 et 4) et des rayons cosmiques (irradiations ioniques, chapitres 6).

On a vu que l'absorption d'un seul photon UV suffit à porter les nanoparticules de la classe A à des hautes températures. C'est le chauffage et l'émission stochastique. Le spectromètre FIREFLY (Fluorescence in the InfraRed from Excited FLYing molecules), décrit dans le chapitre 3, est dédié à la mesure de la fluorescence des analogues de la classe A. Il est important d'effectuer ces mesures d'émission, puisque les effets d'énergie interne sont bien à prendre en compte pour les plus petites structures, comme montré par Joblin et al. (1995) dans le cas de PAH (jusqu'à l'ovalène $\text{C}_{32}\text{H}_{14}$). L'anharmonicité modifie ainsi la position et la forme des bandes en émission IR par rapport à celles en absorption IR (chapitre 4).

En ce qui concerne les grains de la classe C, ils sont assez gros pour n'émettre que thermiquement. La mesure de l'absorption IR des analogues de laboratoire (suies de type 3 présentées en chapitre 5) est alors pertinente et se compare bien aux observations de l'émission des porteurs de la classe C (chapitre 5).

Chapitre 2

L'hypothèse PAH en astrophysique : l'apport de la physique moléculaire

I think I can safely say that
nobody understands quantum
mechanics.

Richard Feynman

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Historique et énoncé de l'hypothèse | 33 |
| 2.2 | Préliminaires spectroscopiques | 34 |
| 2.2.1 | Surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental et approximation adiabatique | 34 |
| 2.2.2 | Vibration moléculaire et spectroscopie vibrationnelle | 35 |
| 2.2.2.1 | Densité d'états vibrationnels | 35 |
| 2.2.2.2 | Transition infrarouge | 35 |
| 2.2.2.3 | Transition Raman | 36 |
| 2.2.2.4 | Anharmonicité | 37 |
| 2.2.2.5 | Du benzène aux hydrocarbures aromatiques polycycliques | 38 |
| 2.3 | Spectroscopie électronique | 40 |
| 2.3.1 | Intensité et principe de Franck-Condon | 40 |
| 2.3.2 | Elargissement homogène | 42 |
| 2.3.3 | Fluorescence et phosphorescence électronique | 44 |
| 2.3.4 | Cas du benzène | 45 |
| 2.4 | Processus non radiatifs | 46 |
| 2.4.1 | Généralités | 46 |
| 2.4.2 | Relaxation électronique ultra-rapide et intersection conique | 47 |
| 2.4.3 | Energy Gap Law | 48 |
| 2.4.4 | Conversion interne inverse | 48 |
| 2.4.5 | Redistribution de l'énergie Vibrationnelle Intramoléculaire (IVR) | 48 |
| 2.4.6 | Transfert d'énergie | 50 |
| 2.5 | Processus radiatifs : cas de la fluorescence vibrationnelle | 51 |
| 2.6 | Compétition avec d'autres processus : photodissociation et isomérisation | 52 |

| | | |
|-------|-------------------------------------|----|
| 2.6.1 | Photodissociation | 52 |
| 2.6.2 | Isomérisation | 54 |
| 2.7 | Modélisation | 55 |
| 2.8 | Techniques expérimentales | 56 |
| 2.9 | Conclusion | 57 |

L'hypothèse PAH, énoncée en 1984 et 1985 (Léger et Puget, 1984; Allamandola et al., 1985), propose les PAH comme porteurs des bandes d'émission observées dans l'IR moyen dans de nombreux objets astrophysiques. Nous avons vu la diversité des porteurs dans le chapitre précédent. Le mécanisme invoqué dans l'hypothèse est le chauffage stochastique par des photons UV. Une transition électronique amène de l'état électronique fondamental vers un état excité (section 2.3) puis des processus non radiatifs comme la conversion interne ou le croisement intersystème ont lieu (section 2.4), et ont pour effet, par exemple, de ramener le système vers l'état électronique fondamental excité vibrationnellement. A chacune des étapes, l'énergie est redistribuée sur tous les modes vibrationnels de la molécule via le processus appelé IVR (Intramolecular Vibrational energy Redistribution) décrit en partie 2.4.5. Finalement, l'énergie peut être restituée à l'extérieur par émission de plusieurs photons IR, formant une "cascade". C'est la fluorescence IR, encore appelée émission (spontanée) IR. Les principaux processus mis en jeu dans l'hypothèse PAH sont représentés dans le diagramme de Jablonski (fig. 2.1). Ils sont complexes, et se déroulent sur des échelles de temps extrêmement différentes, allant de la femtoseconde pour la conversion interne à plusieurs secondes pour la cascade d'émission IR.

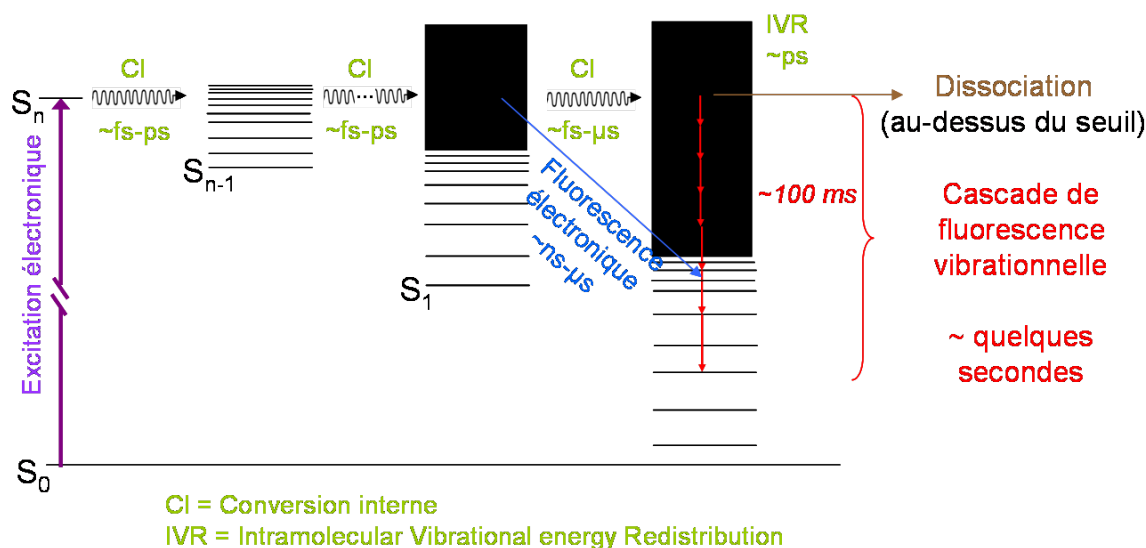


FIGURE 2.1 – Diagramme de Jablonski des principaux processus impliqués dans l'hypothèse PAH (cas d'une molécule PAH neutre). Seuls les états singulets $S_0, S_1 \dots$ sont indiqués, mais les états triplets $T_1, T_2 \dots$ sont également présents.

En plus de la désexcitation vibrationnelle dans l'IR, une désexcitation électronique (fluorescence électronique), généralement dans l'UV-visible, peut avoir lieu. Elle est en quelque sorte la "concurrente" de la fluorescence IR. Elle ne fait pas partie de l'hypothèse PAH à strictement parler, mais elle y est très liée (partie 2.3).

D'autres mécanismes que l'émission de photons peuvent changer l'énergie interne : la dissociation et l'isomérisation (section 2.6). En fait, l'isomérisation ne change pas l'énergie globale, seulement l'énergie interne vibrationnelle de l'isomère (qui a une énergie de liaison différente de celle de la molécule de départ).

Une grande partie des processus radiatifs sera illustrée dans le cas du benzène, molécule très étudiée, notamment grâce à sa disponibilité en grande quantité et à sa facilité de vaporisation. De plus, il constitue une brique élémentaire de la famille des PAH. On présentera son spectre d'émission IR dans le chapitre 4.

Note : Dans ce chapitre, on ne traitera que des PAH neutres, les notions évoquées étant généralisables pour les cations PAH. Toutes les transitions électroniques sont donc associées au domaine UV-visible.

2.1 Historique et énoncé de l'hypothèse

Il y a plus de 55 ans, Platt (1956) a suggéré la présence de très petites particules dans le MIS. Quelques années plus tard, Donn (1968) propose l'existence d'hydrocarbures polycycliques dans l'espace d'après leur spectre UV.

Les bandes diffuses IR observées en émission dans différents environnements astrophysiques ont été décrites en partie 1.5.2.3. Dès 1981, Duley et Williams associent la bande astrophysique en absorption à $3.4 \mu\text{m}$ aux CH aliphatiques et la bande astrophysique en émission à $3.3 \mu\text{m}$ et à $11.3 \mu\text{m}$ aux CH aromatiques à la surface de grains. Cependant la notion de molécules est déjà sous-jacente, puisque, toujours dans ce même article, il est écrit : “*Infrared spectra showing features of likely molecular origin are obtained in absorption along the line of sight to the Galactic Centre [...] and emission in a variety of objects [...]*”.

En ce qui concerne les mécanismes à l'origine de l'émission IR, Dwek et al. (1980) proposent l'émission à l'équilibre thermique de petits grains (10 nm) qui doivent être très près de la source UV. L'autre mécanisme est le pompage UV hors équilibre suivi de la relaxation vibrationnelle dans l'IR moyen, énoncé par Allamandola et al. (1979). Les processus concurrents de l'émission IR évoqués sont le chauffage, l'émission de photons UV-visibles et la “réactivité”. Les porteurs proposés étaient les molécules (méthane) des manteaux glacés des grains, excluant clairement la phase gazeuse. Sellgren et al. (1983) ont réalisé que les flux IR (bandes à $3.3 \mu\text{m}$ - $3.4 \mu\text{m}$ et continuum) observés dans trois nébuleuses en réflexion ne pouvaient être dus à des gros grains de taille $0.1 \mu\text{m}$ à une température d'équilibre. Sellgren (1984) détaille un modèle de fluctuation thermique de nanoparticules par absorption d'un seul photon UV pour expliquer le continuum d'émission IR. La taille des grains graphitiques proposée est 6 \AA , soit ≈ 90 atomes de carbone.

C'est réellement Léger et Puget (1984) et Allamandola et al. (1985) qui ont énoncé l'hypothèse PAH, consistant à proposer les PAH comme porteurs des bandes d'émission IR. Elle est basée sur le processus hors équilibre de pompage UV (Allamandola et al., 1979) et sur les familles de porteurs (hydrogénation à la surface de grains et très petits grains graphitiques) proposées par Duley et Williams (1981) et Sellgren (1984). Les PAH sont définis comme de grosses molécules planes hydrogénées en leur périphérie. La modélisation d'Allamandola et al. (1985) porte sur le chrysène $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$. La modélisation de l'émission IR du coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ chauffé à 600 K montre un très bon accord avec les

positions des bandes interstellaires (Léger et Puget, 1984). Le coronène est choisi comme exemple, les porteurs du MIS sont décrits comme plus gros et comme un mélange de différentes molécules. Les bandes IR astrophysiques sont donc bien expliquées par la relaxation radiative des niveaux vibrationnels excités associés aux modes de vibrations d'élongation et de pliage dans des molécules hydrocarbonées aromatiques. Le problème de l'origine du continuum d'émission reste ouvert (Léger et Puget, 1984).

L'article de Léger et Puget (1984) est cité plus de 1000 fois, c'est dire à quel point il est fondateur et marque le début de nombreuses recherches sur les PAH, que ce soit en modélisation, observation ou astrophysique de laboratoire. Cependant, à ce jour, aucun PAH spécifique n'a été identifié dans le milieu interstellaire. C'est dû au fait que plusieurs tailles et états de charge de PAH sont présents sur une même ligne de visée, ces effets incluant le rôle de la photodissociation étant discutés par Omont (1986) par exemple. Seule une identification collective d'une famille de porteurs, les PAH, est donc proposée. La question de la taille des porteurs reste constamment au centre des travaux expérimentaux et théoriques, permettant de contraindre les recherches à plus d'une cinquantaine d'atomes de carbones. En ce qui concerne l'état de charge, la contribution des PAH neutres est importante dans les modes d'élongation et de pliage hors plan des CH aromatiques (bande d'émission à $3.3 \mu\text{m}$ et à $11\text{-}14 \mu\text{m}$) et celle des PAH ionisés dans les modes de pliage CH et CC, entre 6 et $10 \mu\text{m}$ (figure 1.13). Ceci reste cependant une vision simplifiée, et pour plus de détails, on renvoie le lecteur aux revues récentes de Tielens (2008) et Joblin et Tielens (2011).

2.2 Préliminaires spectroscopiques

2.2.1 Surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental et approximation adiabatique

Les surfaces d'énergie potentielle (Potential Energy Surfaces, PES en anglais) déterminent les mouvements des noyaux d'une molécule. Elles sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger électronique pour une configuration nucléaire donnée. Le minimum global de l'énergie correspond à la configuration nucléaire la plus stable.

Cette surface d'énergie potentielle est obtenue dans le cadre de l'approximation adiabatique (approximation de Born-Oppenheimer BO) qui consiste à séparer les fonctions d'onde électroniques et nucléaires. Les noyaux, lourds, sont supposés fixes par rapport aux électrons.

Dans les molécules polyatomiques (> 2 atomes), les surfaces d'énergie potentielle sont multidimensionnelles. Le nombre de dimensions est le nombre de degrés de liberté (définis ci-après) : $3N-6$. On les représente alors selon une coupe (à une dimension) suivant une coordonnée de vibration (normale), de réaction, ... La réaction englobe les changements de géométrie (déformation ou isomérisation), la dissociation, ou encore la réaction chimique. Les points selles ou les maxima locaux le long de ces coordonnées correspondent aux états de transition, et les minima locaux aux intermédiaires de réaction.

Des calculs *ab initio* des PES résolvent l'équation de Schrödinger électronique pour des petites molécules. Les autres méthodes existant sont les méthodes semi-empiriques.

2.2.2 Vibration moléculaire et spectroscopie vibrationnelle

Le diagramme de Jablonski (figure 2.1) représente, pour des PAH neutres, une séquence de niveaux d'énergie électronique, chaque niveau ayant ses propres sous-niveaux vibrationnels, dont les énergies et les fonctions d'onde dépendent de l'état électronique. Ce sont les états vibroniques.

2.2.2.1 Densité d'états vibrationnels

Le modèle le plus simple pour expliquer la vibration des noyaux d'une molécule est l'oscillateur harmonique. Pour la molécule diatomique, on imagine qu'un ressort relie les deux atomes. On montre alors que l'énergie de vibration est discrète, et qu'elle prend la forme : $E_v = \hbar\omega(v+1/2)$ (en Joules), avec \hbar la constante de Planck réduite, ω la fréquence de vibration, et v un nombre quantique de vibration pouvant prendre les valeurs 0,1,2... L'énergie de point zéro (Zero Point Energy, ZPE en anglais) correspond à $v=0$.

Considérons maintenant une molécule polyatomique, c'est-à-dire une molécule contenant N atomes. Si elle est non linéaire, elle a $3N-6$ modes de vibration (on retranche les 6 coordonnées associées à la rotation et à la translation); si elle est linéaire, elle a $3N-5$ modes de vibration. Il existe deux grands types de vibration moléculaire : la vibration d'élongation (oscillation selon l'axe de la liaison telle que la distance inter-atomique augmente ou diminue) et la vibration de pliage (changement des angles entre les liaisons).

La vibration des noyaux s'effectue autour d'une position d'équilibre. Dans l'approximation des vibrations harmoniques et pour un mode donné, tous les atomes de la molécule vibrent à la même fréquence. La matrice de l'énergie potentielle est alors diagonale dans le système de coordonnées normales Q (au nombre de $3N-6$). En réalité, la surface d'énergie potentielle est anharmonique, ce qui est à l'origine de l'anharmonicité *intramode*. De plus, pour bien décrire les états vibrationnels d'une molécule, il faut prendre en compte les couplages des différents modes normaux. C'est l'anharmonicité *intermode*. Les couplages augmentent avec l'énergie interne de la molécule.

La densité d'états vibrationnels ρ est le nombre d'états vibrationnels par unité d'énergie. Elle augmente avec l'énergie. Elle atteint 10^{12} états par cm^{-1} pour le naphthalène C_{10}H_8 pour une énergie interne autour de 2 eV. C'est donc une grandeur statistique. Le calcul de la densité d'états quantique de systèmes anharmoniques couplés est maintenant possible (Basire et al., 2008). L'anharmonicité intramode et l'anharmonicité intermode sont donc prises en compte.

2.2.2.2 Transition infrarouge

Tous les modes de vibration ne donnent pas lieu à l'absorption ou l'émission de photons. Le moment dipolaire de la molécule doit changer pendant une vibration pour qu'une transition dipolaire électrique puisse avoir lieu. Le mode de vibration est alors actif en infrarouge. Le moment dipolaire est une mesure de la séparation de la charge dans un système. Pour N charges ponctuelles, on a :

$$\vec{D} = \vec{D}_{elec} + \vec{D}_{noyau} = \sum_i -e\vec{r}_{e_i} + \sum_n Z_n e\vec{r}_n \quad (2.1)$$

où \vec{D} est le moment dipolaire décomposé en une partie électronique \vec{D}_{elec} et une partie nucléaire \vec{D}_{noyau} , e est la charge élémentaire, $Z_n e$ la charge du noyau n et \vec{r}_{e_i} et \vec{r}_n les

“positions” de l'électron i et du noyau n .

Par exemple, le moment dipolaire du CO_2 (molécule linéaire) ne change pas pendant la vibration d'élongation CO symétrique, ce mode de vibration est donc inactif dans l'IR. Par contre, les élongations CO anti-symétriques et le pliage sont actifs dans l'IR.

Pour des transitions dipolaires électriques, le moment dipolaire dans un état électronique fixé $\vec{\mu}$ est défini par :

$$\vec{\mu} = \int \Psi^{e*} \vec{D}_{elec} \Psi^e d\tau_e + \vec{D}_{noyau} \quad (2.2)$$

avec Ψ^e la fonction d'onde électronique (on a appliqué la séparation de Born-Oppenheimer). Si la configuration moléculaire à l'équilibre est symétrique dans l'état électronique initial, alors la relation 2.2 établit les règles de sélection pour les transitions optiques (conservation du groupe de symétrie de la configuration d'équilibre dans l'état électronique initial). La transition peut être interdite par symétrie (l'élément de matrice 2.2 est nul). Son développement en série des coordonnées normales donne :

$$\mu_{x,y,z} = \mu_{x,y,z}^0 + \sum_{s\sigma} \left(\frac{\partial \mu_{x,y,z}}{\partial q_{s\sigma}} \right)_0 q_{s\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{s\sigma s'\sigma'} \left(\frac{\partial^2 \mu_{x,y,z}}{\partial q_{s\sigma} \partial q_{s'\sigma'}} \right)_0 q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} + \dots \quad (2.3)$$

avec $\mu_{x,y,z}^0$ le moment dipolaire permanent (c'est-à-dire à l'équilibre), s l'indice de la vibration normale, σ l'indice de la vibration dégénérée et $q_{s\sigma}$ la coordonnée normale sans dimension.

L'intensité de la transition vibrationnelle (de type dipolaire électrique) fait intervenir l'expression $\sum_{M_a, M_b} |\langle a | \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} | b \rangle|^2$, avec M_a et M_b les dégénérescences des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$, et $\vec{\epsilon}$ un vecteur unitaire définissant la polarisation du rayonnement.

Emission spontanée

L'émission spontanée (qu'elle soit électronique ou vibrationnelle) est isotrope. Dans le cas d'un système à deux niveaux 1 et 2, l'évolution de la population N_2 dans le niveau 2 suit la loi :

$$dN_2 = -N_2 A_{21} dt \quad (2.4)$$

La probabilité d'émission spontanée $P(t)$ d'un photon suit une loi exponentielle décroissante en fonction du temps :

$$P(t) \propto e^{-A_{21}t} \quad (2.5)$$

avec A_{21} (s^{-1}) la probabilité d'émission spontanée d'un photon par molécule et par seconde (coefficient d'Einstein). La durée de vie du niveau 2 est alors $1/A_{21}$. Le coefficient d'émission spontanée A_{21} est relié au coefficient d'Einstein d'émission stimulée B_{21} par :

$$A_{21} = \frac{\hbar \omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} B_{21} \quad (2.6)$$

2.2.2.3 Transition Raman

Un mode peut être actif en IR et/ou en Raman. Pour qu'il soit actif en Raman, il faut que la polarisabilité de la molécule soit non nulle (comme on vient de le voir, pour qu'il soit actif en IR, il faut que le moment dipolaire soit non nul). On reparlera plus en détails de la spectroscopie Raman dans la partie 5.2.3.3.

2.2.2.4 Anharmonicité

Un spectre IR n'est pas uniquement composé de bandes fondamentales. Des *bandes de combinaison* peuvent être observées lorsque deux modes de vibrations ou plus sont excités/se désexcitent simultanément. On peut faire l'addition ou la soustraction des deux fréquences. Une bande de combinaison peut inclure un mode non actif en IR.

Des dégénérescences accidentelles mènent à des *résonances de Fermi*. Elles apparaissent quand deux niveaux vibrationnels sont proches en énergie (même symétrie des états vibrationnels). Les résonances de Fermi sont donc liées aux couplages anharmoniques entre modes, l'amplitude de la résonance dépendant donc des coefficients d'anharmonicité. Concrètement, les deux niveaux originels se mélangent dans le processus de résonance, produisant deux nouveaux niveaux avec l'intensité spectrale du fondamental distribuée entre eux. Ceci est schématisé en figure 2.2.

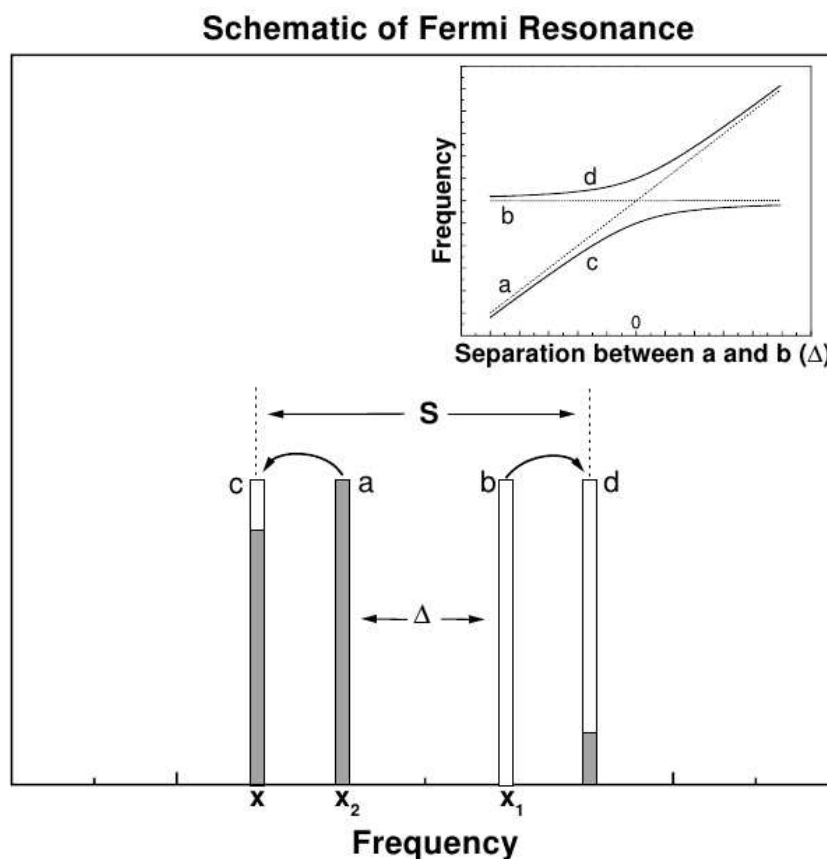


FIGURE 2.2 – Effet d'une résonance de Fermi sur deux niveaux vibrationnels *a* et *b*. *a* est actif et *b* non. La résonance résulte en deux nouvelles bandes *c* et *d*, toutes deux actives. L'intensité de *a* apparaît donc diminuée. Encart : Positions relatives des états en fonction de la séparation entre *a* et *b*. On remarque que plus la séparation entre les états *a* et *b* est grande en fréquence, plus les états *c* et *d* seront éloignés de leur fréquence originelle, par résonance de Fermi. Source : [Kondratyuk \(2005\)](#).

On parle de *bande chaude* (de combinaison ou pas) dès que le nombre de quanta est supérieur ou égal à 2 pour une transition $\Delta v < 0$ (émission de photons IR), ou supérieur ou égal à 1 pour une transition $\Delta v > 0$ (absorption de photons IR). Le fait que les bandes chaudes se distinguent des bandes fondamentales de par leur position est le résultat de l'anharmonicité intramode. Les potentiels de Morse ou de Lennard-Jones sont des exemples de potentiels anharmoniques. Les bandes harmoniques (overtones en anglais) sont caractérisées par le fait que $\Delta v \geq 2$, donc les photons émis ou absorbés sont plus énergétiques : on se déplace donc vers le domaine visible et les effets d'anharmonicité peuvent être mesurés (pour la spectroscopie d'émission de la première harmonique des élongations CH dans les petits hydrocarbures on peut citer Nesbitt et Leone (1982) et Reddy et al. (1982) pour le cas du benzène).

2.2.2.5 Du benzène aux hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le benzène est une molécule semi-rigide puisqu'elle ne possède pas de modes à très basse fréquence ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) à haut degré de symétrie (D_{6h}). Il possède 30 degrés de liberté vibrationnels, dont 10 ne sont pas dégénérés et 10 sont doublement dégénérés. C'est donc pour cela que les nombres désignant les modes normaux sont compris entre 1 et 20. Ils sont représentés en figure 2.3. La notation des modes de vibration du benzène la plus utilisée est celle de Wilson (table 2.1). Le benzène possède 6 modes d'élongation CH (de symétrie a_{1g} , e_{2g} , b_{1u} et e_{1u}). Quatre parmi eux (de symétrie e_{2g} et e_{1u}) sont doublement dégénérés, dont 2 sont actifs en IR (un doublement dégénéré). C'est le mode ν_{12} ($3e_{1u}$) d'après la numérotation de Herzberg ou ν_{20} d'après la numérotation de Wilson, de type perpendiculaire.

Pour des raisons de symétrie, le benzène n'a pas de moment dipolaire permanent, donc sa structure rotationnelle ne peut pas être analysée par spectroscopie micro-ondes. L'absorption du benzène en phase gazeuse à 204 K et 297 K à haute résolution (limitée par effet Doppler) a été enregistrée pour la première fois par Plíva et Pine (1982) dans la région $3020\text{-}3125 \text{ cm}^{-1}$.

Le benzène présente une résonance de Fermi (triade) de ν_{12} avec $\nu_{13} + \nu_{16}$ et $\nu_2 + \nu_{13} + \nu_{18}$ (en notation de Herzberg), d'après Plíva et Pine (1982) et ses références.

Plus la molécule considérée est grande, plus le nombre de modes est grand et plus la densité d'états est grande. La figure 2.4 montre les spectres d'absorption pour une série de PAH collés sur une fenêtre en CsI obtenus pendant la thèse d'Anh Tuan Cao, et comparés à un spectre de suies (cf chapitre 5). De nombreux spectres IR théoriques et expérimentaux de PAH sont disponibles dans les bases de données <http://astrochemistry.ca.astro.it/database/pahs.html> (Mallocci et al., 2007) et www.astrochem.org/pahdb/ (Bauschlicher et al., 2010).

Colangeli et al. (1992) ont mesuré les spectres Raman du benzène et de plusieurs PAH (jusqu'au coronène), dont la superposition est reproduite en figure 2.5. Les bandes qui ressortent le plus sont celles à 1600 cm^{-1} et 1370 cm^{-1} (élongations CC) et à 3050 cm^{-1} (élongations CH). Les signatures moléculaires sont clairement visibles, de par des bandes très fines et qui se distinguent les unes des autres. On verra dans le chapitre 5 des spectres Raman de suies qui ne présentent que deux bandes très larges dans la région des élongations CC, sans aucune sous-structure et caractéristiques de matériaux dont les unités aromatiques polycycliques sont plus ou moins liées entre elles.

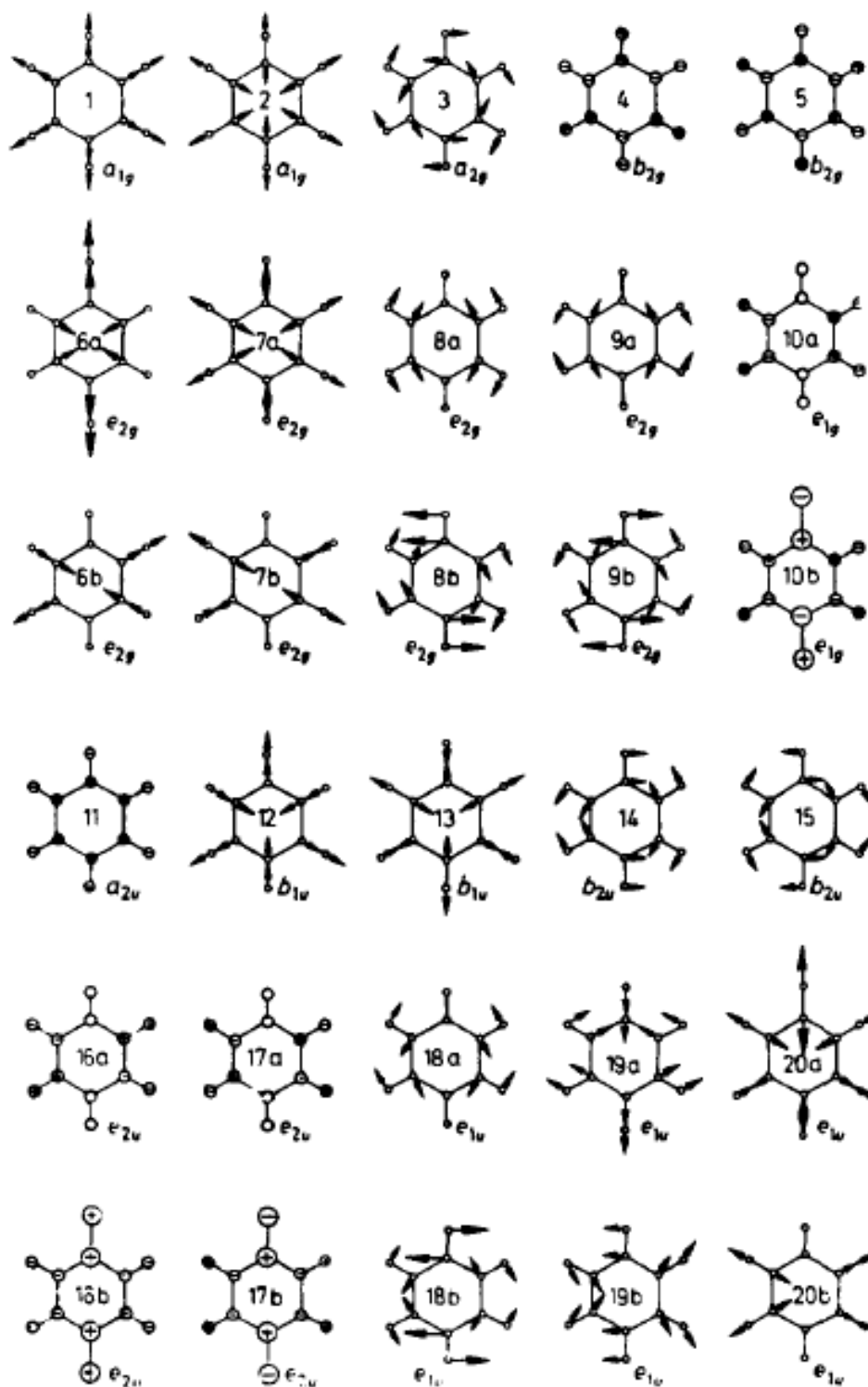


FIGURE 2.3 – Les 20 modes normaux du benzène (notation de Wilson). Source : [Stephenson et Rice \(1984\)](#).

| Mode | Symmetry | CAS(6,6) | Experimental | Description |
|-------|------------------|----------|---------------|--------------------------|
| W H | | | [43] Activité | |
| 1 2 | 1a _{1g} | 1042.0 | 992.8 R | Breathing |
| 2 1 | 2a _{1g} | 3385.7 | 3073.6 R | C-H breathing |
| 3 3 | 1d _{2g} | 1500.9 | 1350.1 | C-H twist |
| 4 8 | 1b _{2g} | 724.2 | 707.3 | Chair |
| 5 7 | 2b _{2g} | 1037.2 | 989.6 | Anti-symmetric C-H bend |
| 6 18 | 1e _{2g} | 714.6 | 608.1 R | Quinoid |
| 7 15 | 4e _{2g} | 3355.0 | 3056.6 R | C-H breathing |
| 8 16 | 3e _{2g} | 1739.6 | 1601.0 R | Anti-symmetric C-H bend |
| 9 17 | 2e _{2g} | 1275.9 | 1177.5 R | Symmetric C-H bend |
| 10 11 | 1e _{1g} | 875.9 | 847.6 R | Anti-symmetric C-H bend |
| 11 4 | 1d _{2u} | 654.1 | 672.6 IR | C-H bend |
| 12 6 | 1b _{1u} | 1099.3 | 1009.7 | Anti-symmetric twist |
| 13 5 | 2b _{1u} | 3345.3 | 3056.6 | C-H breathing |
| 14 9 | 2b _{2u} | 1340.0 | 1308.9 | C-C stretch |
| 15 10 | 1b _{2u} | 1185.6 | 1147.6 | C-C stretch |
| 16 20 | 1e _{2u} | 431.5 | 397.6 | Boat |
| 17 19 | 2e _{2u} | 992.8 | 967.0 | Out of plane C-H bend |
| 18 14 | 1e _{1u} | 1114.6 | 1038.0 IR | Twist |
| 19 13 | 2e _{1u} | 1630.0 | 1484.0 IR | C-H anti-symmetric twist |
| 20 12 | 3e _{1u} | 3373.6 | 3063.9 IR | C-H breathing |

TABLE 2.1 – Modes de vibration du benzène avec la notation de Wilson (W) et de Herzberg (H). Les énergies sont indiquées en cm⁻¹. L'activité est abrégée comme ceci : IR (infrarouge), R (Raman). Source : Penfold et Worth (2010), Goodman et al. (1991) et leurs références.

2.3 Spectroscopie électronique

2.3.1 Intensité et principe de Franck-Condon

Le principe de Franck-Condon (FC) stipule que, lors d'une transition dipolaire électrique entre deux états, les coordonnées et les moments d'inertie des noyaux de la molécule restent inchangés. En effet, les mouvements associés aux noyaux se déroulent sur des échelles de temps bien plus longues que ceux impliquant les électrons (approximation de Born-Oppenheimer). La transition jusqu'au point Franck-Condon est donc verticale. Le deuxième élément du principe de Franck-Condon est que l'intensité de la transition vibronique est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des états initial et final. La probabilité d'une transition vibronique est gouvernée par l'élément de matrice :

$$\int \Psi'^* \vec{D}_{elec} \Psi d\tau \quad (2.7)$$

avec Ψ et Ψ' les fonctions d'onde totales initiales et finales. Il contient la partie électronique et le facteur de FC qui déterminera l'enveloppe du système de bandes vibroniques.

La figure 2.6 représente une transition FC (verticale) dans le cas de l'émission d'un photon UV-visible. Il s'applique pour toute transition électronique, en absorption ou en

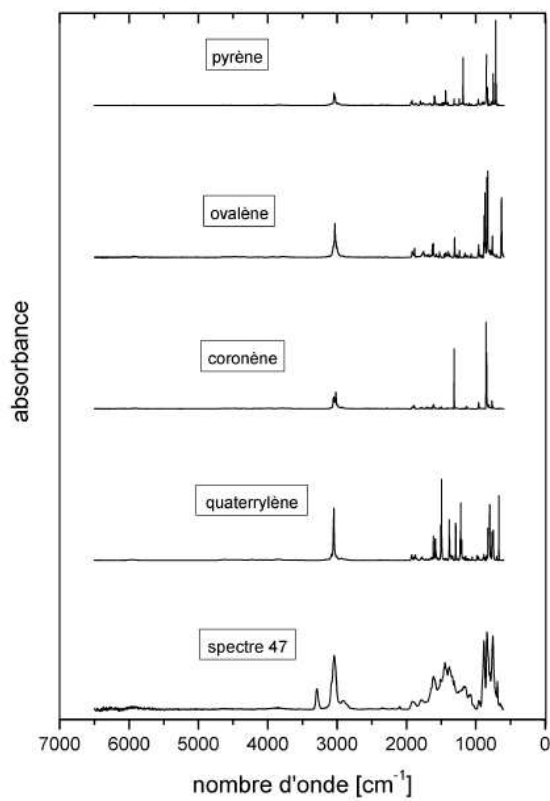


FIGURE 2.4 – Spectres d'absorption IR de différents PAH en phase solide. Le spectre 47 est le spectre d'un dépôt de suies. Source : thèse d'Anh Tuan Cao.

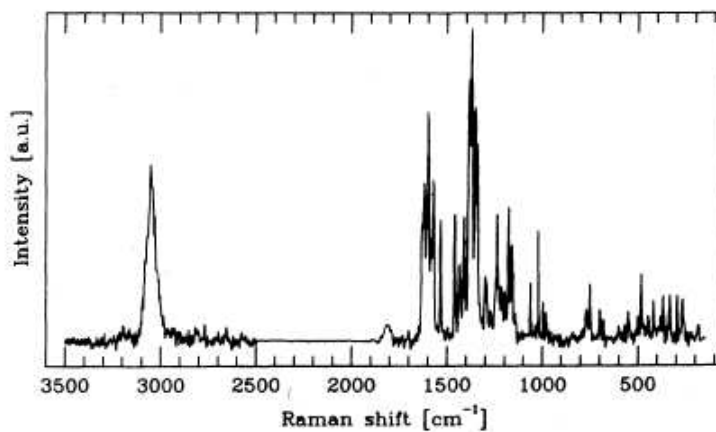


FIGURE 2.5 – Spectre Raman synthétique de 6 PAH (Benzène C_6H_6 , Chrysène $C_{18}H_{12}$, Triphenylène $C_{18}H_{12}$, Pérylène $C_{20}H_{12}$, Benzo[α]pyrène $C_{20}H_{12}$, Pentacène $C_{22}H_{14}$ et Coronène $C_{24}H_{12}$). Source : Colangeli et al. (1992).

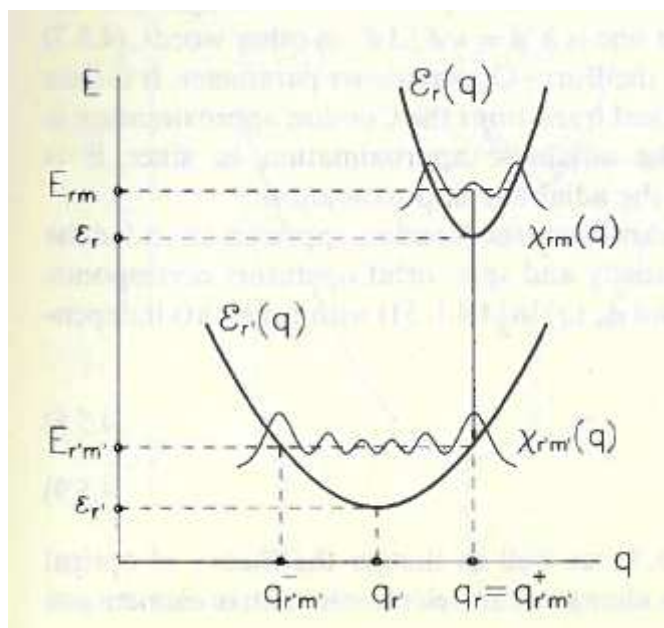


FIGURE 2.6 – Transition verticale optique et principe de Franck-Condon. Source : [Medvedev et Osherov \(1995\)](#).

émission. Les intensités des différentes bandes vibroniques sont gouvernées par le principe de FC.

Les transitions de fluorescence (dispersée) peuvent être à plus basse ou à plus haute énergie, c'est-à-dire à plus grande longueur d'onde que les transitions d'absorption. Le spectre de fluorescence est le miroir de celui en absorption. Par convention, on écrit toujours le niveau vibrationnel de l'état excité à gauche et celui de l'état fondamental à droite. La flèche les reliant est donc de gauche à droite pour la fluorescence et de droite à gauche pour l'absorption.

Au contraire d'une transition FC, une transition adiabatique autorise le changement de coordonnées des noyaux et conserve le niveau d'excitation vibrationnelle. Elle n'est donc pas verticale. Il est important de souligner que la forme du spectre de fluorescence dispersée d'une molécule isolée en phase gazeuse dépend de la longueur d'onde d'excitation.

2.3.2 Elargissement homogène

Dans le processus d'absorption de photons UV, un seul état vibronique n'est pas préparé, mais une superposition d'états vibroniques l'est. En effet, la largeur d'un laser nanoseconde étant de l'ordre de 10^{-1} cm^{-1} , elle est plus grande que l'écart typique entre états (10^{-12} cm^{-1} dans l'exemple du naphthalène avec une énergie interne de 2 eV).

Ces états s'appellent les états "porte", qui sont radiants s'ils sont couplés radiativement à l'état fondamental. Ils sont également couplés à des états non couplés de manière radiative avec l'état fondamental : les états "noirs". La demi-largeur à mi-hauteur Δ du spectre d'absorption est gouvernée par la densité d'états ρ et par l'intensité du couplage V entre ces deux états. Dans le cadre de l'approximation de [Bixon et Jortner \(1968\)](#), le couplage V est constant et les états sont également espacés entre eux d'une valeur ϵ' .

C'est le cas limite statistique. La demi-largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption est alors :

$$\Delta = \pi\rho V^2 \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\pi V\rho}\right)^2} \quad (2.8)$$

La demi-largeur Δ est une fonction croissante de ρ à V fixé, et de V à ρ fixé. Dans la limite statistique ($V \gg \epsilon'$ et pour un temps d'observation inférieur au temps de récurrence $T = 2\pi\hbar\rho$), on a :

$$\Delta = \frac{\pi V^2}{\epsilon'} \quad (2.9)$$

On en déduit la durée de vie τ (ns) de l'état par :

$$\tau = \frac{1}{60\pi\Delta} \quad (2.10)$$

avec Δ en cm^{-1} . Plus la largeur de la bande d'absorption est grande, plus la durée de vie est petite.

Dans cette partie, on décrit brièvement le rendement quantique de fluorescence UV Q_f^{UV} , grandeur très utilisée en spectroscopie de fluorescence, et ses interprétations possibles. On note le domaine (UV ou IR) en indice quand il s'agit de photons émis et en exposant quand il s'agit de photons absorbés.

Les transitions radiatives et non radiatives font diminuer la population N dans un état électronique excité selon les équations différentielles :

$$\frac{dN}{dt} = -(k_r + k_{nr})N \quad (2.11)$$

$$\frac{dN_{UV}}{dt} = k_r N \quad (2.12)$$

avec k_r la constante de vitesse radiative associée à la fluorescence de photons UV, k_{nr} la constante de temps associée aux processus non radiatifs et N_{UV} le nombre de photons UV émis.

La solution de ces équations différentielles est :

$$N_{UV}(t) = N_2(t=0) \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} (1 - e^{-(k_r + k_{nr})t}) \quad (2.13)$$

On définit le rendement quantique de fluorescence UV Q_f^{UV} comme :

$$Q_f^{UV} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{N_{UV}}{\text{nombre de photons UV-visibles absorbés}} \quad (2.14)$$

L'efficacité de la relaxation radiative d'un niveau vibronique est donc connue grâce à Q_f^{UV} . Pour les molécules polyatomiques, Q_f^{UV} est souvent faible car les constantes de temps des processus non radiatifs sont souvent plus grandes que les constantes de vitesse de fluorescence UV-visible. Q_f^{UV} est aussi défini comme le rapport du nombre de photons UV émis (à toutes les longueurs d'onde) sur le nombre de photons absorbés. La spectroscopie de fluorescence permet d'accéder aux rendements quantiques de fluorescence UV et aux durées de vie des états vibroniques ($1/(k_r + k_{nr})$).

Plus la largeur intrinsèque d'une bande d'absorption est grande, plus la durée de vie de l'état est courte, et donc plus le taux non radiatif est grand, pour un même taux radiatif (équation 2.10 et figure 2.7).

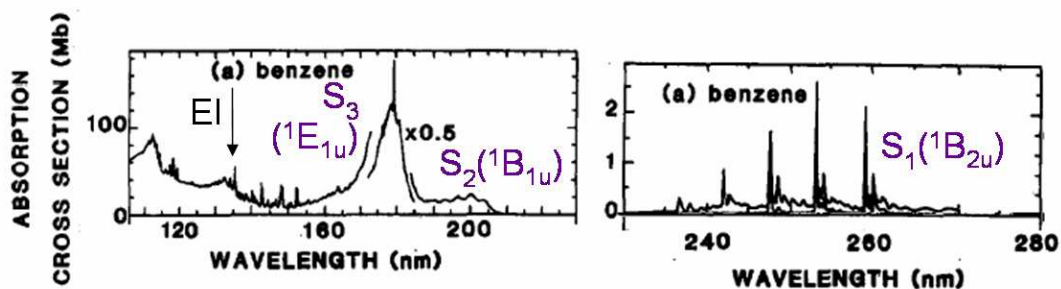


FIGURE 2.7 – Sections efficaces absolues d'absorption (1 Mb= 1 Mbarn = 10^{-18} cm²) du benzène gazeux entre 105 et 230 nm (à gauche) et entre 230 et 280 nm (à droite). L'énergie d'ionisation (EI à 9.27 eV soit 134.8 nm) est indiquée par une flèche noire. La résolution est 0.1 nm. Légèrement adapté de Suto et al. (1992).

2.3.3 Fluorescence et phosphorescence électronique

Fluorescence électronique

Dans le cas où Q_f^{UV} est faible et pour une multiplicité de spin donnée, le niveau qui émet (dans l'UV-visible) est le niveau électronique excité de plus basse énergie dans cette multiplicité. C'est-à-dire que l'émission de fluorescence se fait à partir de l'état singulet S_1 ou l'émission de phosphorescence à partir de l'état triplet T_1 . C'est la *règle de Kasha*. Elle découle directement de l'Energy gap Law décrite en partie 2.4. Les PAH, sauf l'azulène, obéissent à la règle de Kasha. La fluorescence de l'état S_2 de l'azulène en solution a été observée par Beer et Longuet-Higgins (1955). La probabilité de transition non radiative de S_2 vers S_1 est petite par rapport à la probabilité de transition radiative de S_2 vers S_0 . La règle de Kasha est contredite. En effet, les écarts d'énergie entre S_2 et S_1 et entre S_1 et S_0 sont très proches ($14\,467\text{ cm}^{-1}$ et $14\,285\text{ cm}^{-1}$ d'après Amirav et Jortner (1984)). C'est bien plus grand que les écarts en énergie entre états électroniques excités dans les autres PAH catacondensés (Klevens et Platt, 1949, par exemple). D'après l'Energy gap Law, plus l'écart en énergie est grand, plus le taux non radiatif est petit, et plus la durée de vie non radiative est grande. La durée de vie radiative, plus petite, permet donc la fluorescence électronique depuis S_2 . Amirav et Jortner (1984) ont également mesuré que le temps de vie de l'origine de S_1 est 0.8 ps, ce qui est très court comparé aux plusieurs dizaines de nanosecondes pour le benzène (Spears et Rice, 1971). Le temps de vie est déduit de la largeur de la raie d'absorption lorentzienne de l'azulène (8 cm^{-1}) dans un jet supersonique. Le taux de conversion interne de S_1 vers S_0 est donc très grand. Aucune phosphorescence et aucune émission de l'état S_1 n'ont été observées, à cause d'une intersection conique entre S_1 et S_2 .

Phosphorescence électronique

Les transitions de phosphorescence, avec changement de spin, sont interdites. Donc les spectres de phosphorescence sont moins intenses que les spectres de fluorescence, et les durées de vie des états triplets (10^{-4} à 10 s) sont plus longues que celles des états

singulets (10^{-8} à 10^{-6} s). Pour plus d'informations, on renvoie le lecteur vers la revue d'Avouris et al. (1977) et ses références.

2.3.4 Cas du benzène

La relation 2.10 s'applique bien au cas du benzène, dont plusieurs équipes ont publié le spectre d'absorption UV (Fally et al., 2009, par exemple). Pantos et al. (1978), Suto et al. (1992), Etzkorn et al. (1999) et Feng et al. (2002) présentent les sections efficaces absolues d'absorption du benzène et autres molécules dérivées aromatiques, avec quelques désaccords. Le spectre d'absorption du benzène dans l'UV est présenté en figure 2.7, tel que mesuré par Suto et al. (1992). Les états S_1 (${}^1B_{2u}$), S_2 (${}^1B_{1u}$) et S_3 (${}^1E_{1u}$) sont indiqués. L'état S_1 est situé entre 235 et 270 nm, l'état S_2 entre 185 et 210 nm, l'état S_3 entre 153 et 185 nm et les états de Rydberg entre 134.8 et 153 nm. L'énergie d'ionisation EI du benzène est située à 9.27 eV (134.8 nm). Le spectre mesuré par Suto et al. (1992) a été préféré à celui mesuré par Etzkorn et al. (1999) qui ne présente que l'état électronique S_1 .

Contrairement à l'état S_1 , les états S_2 et S_3 du benzène sont très peu voire pas du tout structurés (bandes très larges). Or les largeurs des bandes d'absorption sont inversement proportionnelles à la durée de vie, donc on sait déjà que la durée de vie des états S_2 et S_3 sera bien plus courte que celle de l'état S_1 . Q_f^{UV} est donc très faible (quasi nul en réalité, cf Suto et al. (1992) par exemple) pour les états S_2 et S_3 du benzène.

On notera la différence d'échelle entre les sections efficaces d'absorption à gauche (0 à 180 Mbarn) et à droite (0 à 3 Mbarn) dans la figure 2.7. La section efficace d'absorption dans S_1 est un ordre de grandeur plus faible que celle dans S_2 . La table 2.2 reporte les valeurs des sections efficaces (Mbarn) aux différentes longueurs d'onde UV d'intérêt pour les expériences d'émission IR et les résultats décrits dans les chapitres 3 et 4. Ces valeurs sont issues de Suto et al. (1992) (valeur à 193 nm) et Etzkorn et al. (1999) (toutes les autres valeurs). Elles seront utilisées dans la partie 4.3, afin de calculer un rendement quantique de fluorescence IR.

| Etat électronique | Identification | Longueur d'onde | Nombre d'onde | σ^{UV} |
|------------------------|----------------------|-----------------|------------------|---------------|
| | | nm | cm^{-1} | Mbarn |
| S_2 (${}^1B_{1u}$) | | 193 | 51 813 | 17 |
| S_1 (${}^1B_{2u}$) | $6_0^1 16_1^1 1_0^4$ | 237.6 | 42 088 | 0.22 |
| S_1 (${}^1B_{2u}$) | $6_0^1 1_0^3$ | 241.6 | 41 391 | 0.79 |
| S_1 (${}^1B_{2u}$) | $6_0^1 1_0^2$ | 247.1 | 40 469 | 1.65 |

TABLE 2.2 – Sections efficaces absolues d'absorption UV σ^{UV} en Mbarn (10^{-18} cm^2) pour une sélection de 4 longueurs d'onde d'excitation du benzène. Ces valeurs sont issues de Suto et al. (1992) (valeur à 193 nm) et Etzkorn et al. (1999) (toutes les autres valeurs).

Les sections efficaces d'absorption d'un photon UV dans S_1 sont très faibles car la transition S_1 (${}^1B_{2u}$) \leftrightarrow S_0 (${}^1A_{1g}$) est interdite d'un point de vue électronique, mais faiblement observée grâce aux couplages vibroniques (de type Herzberg-Teller). La structure rovibronique de l'état S_1 est compliquée, et a fait l'objet de nombreuses études depuis les années 1930 (Riedle et al., 1981, par exemple), mettant notamment en avant les couplages de Coriolis (Callomon et al., 1966).

La nomenclature conventionnelle pour les transitions vibroniques est X_n^m , où m est

le nombre de quanta vibrationnels dans le mode X dans l'état électronique excité, et n le nombre de quanta vibrationnels dans le mode X dans l'état fondamental. C'est la même notation pour les transitions en absorption ou en émission. Dans la figure 2.7 à droite, la bande origine n'existe pas et le spectre d'absorption est en quelque sorte basé sur deux "fausses" origines vibroniques :

1. la bande 6_0^1 (notation de Wilson) qui correspond à la transition de l'état fondamental à un quantum du mode ν_6 dans l'état excité.
2. la bande 6_1^0 (notation de Wilson) qui correspond à la transition d'un quantum du mode ν_6 dans l'état fondamental à l'origine de l'état excité. Cette dernière est d'intensité plus faible (bande chaude).

Le reste du spectre d'absorption ou de fluorescence est la progression vibrationnelle à partir de ces deux origines vibroniques (Parmenter et Schuyler, 1970; Stephenson et Rice, 1984). L'identification des transitions vibroniques d'intérêt pour les chapitres 3 et 4 est indiquée dans la table 2.2.

Par exemple pour le benzène, on se réfèrera au très grand travail de Spears et Rice (1971) qui ont répertorié les Q_f^{UV} et les durées de vie de 22 états vibroniques (de 40 à 100 ns). Pour la plupart des molécules aromatiques, Q_f^{UV} diminue rapidement quand on augmente l'énergie du photon exciteur. Ce phénomène a beaucoup été étudié dans le cas du benzène, c'est le canal 3 qui s'ouvre 3000 cm^{-1} au-dessus de l'origine de S_1 et qui est attribué à la conversion interne S_0 - S_1 (Katô et al., 2007; Yoshida et al., 2009) ou au croisement intersystème S_1 - T_1 (Parker et al., 2009; Minns et al., 2010, et leurs références). On discutera de ce problème toujours débattu dans la partie 4.3.

Pour une revue sur la spectroscopie électronique des PAH, le lecteur pourra se référer par exemple à Pino et al. (2011).

2.4 Processus non radiatifs

2.4.1 Généralités

Les transitions non radiatives à partir des états électroniques excités sont également appelées relaxations électroniques, terme à ne pas confondre avec la fluorescence électronique. Elles s'effectuent entre états non stationnaires d'ordre 0 dans une description dépendante du temps.

La conversion interne est une transition non adiabatique de la PES initialement excitée à une autre PES sans changement de l'état de spin (singulet-singulet ou triplet-triplet dans le cas des PAH neutres, voir par exemple Katô et al. (2007) et Yoshida et al. (2009)). L'état S_n est couplé de manière non adiabatique à un état S_{n-1} plus bas en énergie. La conversion interne est promue par le couplage non adiabatique, alors que le croisement intersystème, qui est une transition entre des états de multiplicité de spin différente, est promu par le couplage spin-orbite. Il est plus rapide (Penfold et Worth, 2010, par exemple) pour les molécules qui contiennent des atomes lourds ou des hetero-atomes (azote par exemple). Conversion interne et croisement intersystème sont des transitions isoénergétiques (l'énergie interne reste constante), comme illustré dans la figure 2.8.

C'est souvent un ou plusieurs modes particuliers qui sont à l'origine de la transition non radiative : ce sont les modes promoteurs. Les modes accepteurs sont ceux pour lesquels les recouvrements FC entre la fonction d'onde vibrationnelle initiale préparée

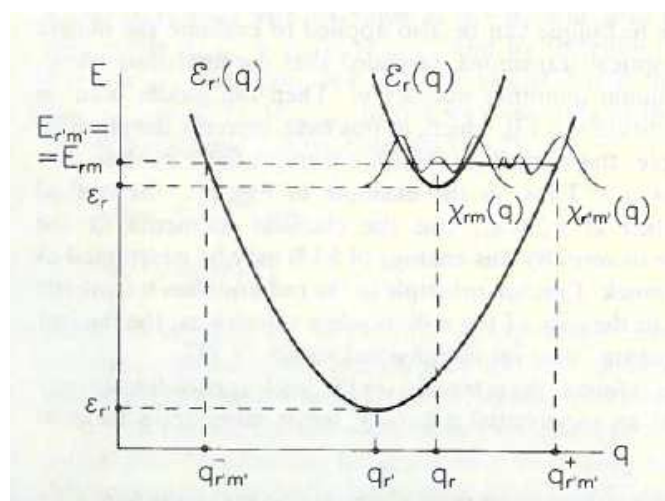


FIGURE 2.8 – Transition horizontale non radiative. Source : [Medvedev et Osherov \(1995\)](#).

et la fonction d'onde vibrationnelle finale de la surface d'énergie potentielle finale sont maximaux. A strictement parler, ce sont donc uniquement eux qui reçoivent l'énergie. Mais très vite, le processus d'IVR (partie 2.4.5) instaure un régime "égalitaire" et répartit l'énergie sur tous les modes. Le processus de relaxation électronique est donc basé sur le couple mode promoteur/mode accepteur.

2.4.2 Relaxation électronique ultra-rapide et intersection conique

La compréhension des dynamiques de relaxation électronique ultra-rapide autour des intersections coniques est essentielle pour mieux appréhender les mécanismes primaires de la photochimie de l'ADN et de ses constituants, par exemple. En effet, l'absorption de photons UV par les bases de l'ADN pourrait initier des réactions. Cependant les rendements quantiques de fluorescence UV, de formation de fragments ou d'isomères sont très bas, et les processus de conversion interne vers l'état électronique fondamental sont très rapides. La conversion interne préserve ainsi l'ADN des dommages liés aux rayonnements UV ([Sobolewski et al., 2002](#), par exemple).

Une intersection conique entre deux surfaces d'énergie potentielle est l'ensemble des géométries moléculaires où les deux PES se croisent. C'est donc une "ligne multi-dimensionnelle" (seam en Anglais) pour laquelle les PES sont dégénérées. Les deux contraintes pour créer une intersection conique sont que la différence d'énergie entre les états doit être nulle ainsi que les couplages non adiabatiques. La topologie autour de l'intersection conique est intéressante car elle peut influencer le comportement de la molécule. Les simulations de dynamique moléculaire sondent les alentours de l'intersection conique et déduisent les géométries moléculaires les plus probables. L'approximation de BO n'est plus valide, et les noyaux sont autorisés à bouger près des croisements évités et des intersections coniques. En effet, de grands couplages existent entre les PES aux intersections coniques. La conversion interne est donc plus rapide quand elle est induite par une intersection conique. La présence d'une intersection conique n'est cependant pas nécessaire, la conversion interne dépendant de la "taille" du couplage non adiabatique et de la dynamique nucléaire.

Pour une molécule diatomique, si les états électroniques sont de symétrie différente, les PES peuvent se croiser ou non, sans restriction. Il peut donc y avoir une intersection conique. Par contre, si les deux états ont les mêmes symétries, une règle de non-croisement s'applique. On a alors un croisement évité, à cause d'une "répulsion" entre les deux PES.

2.4.3 Energy Gap Law

La conversion interne (ou toute autre transition non radiative) peut être suivie par une autre conversion interne (si l'état S_{n-1} n'est pas l'état fondamental) ou par un processus de fluorescence électronique (règle de Kasha, partie 2.3). L'Energy gap Law (Bixon et Jortner, 1968; Englman et Jortner, 1970) prédit que la constante de temps associée aux processus non radiatifs entre deux états électroniques k_{nr} décroît exponentiellement avec l'écart en énergie entre les origines des deux états électroniques ΔE :

$$k_{nr} \propto e^{-\Delta E} \quad (2.15)$$

En d'autres termes, la conversion interne ou le croisement intersystème depuis un état S_n s'effectuent plus rapidement (avec une plus grande constante k_{nr}) vers l'état le plus proche en énergie (S_{n-1} ou T_n). Elle est illustrée dans le cas des PAH dans la figure 2.9. Dans les PAH neutres, le chemin dominant de relaxation est par conversion interne, avec une faible contribution du croisement intersystème (Katô et al., 2007). La conversion interne est le mécanisme principal pour les cations, ce qui va bien dans le sens de l'hypothèse PAH, basée sur la conversion interne. Cette Energy Gap Law est par contre limitée au cas où les surfaces d'énergie potentielle sont relativement parallèles entre elles, sinon ce sont vraisemblablement les intersections coniques qui dictent la dynamique.

2.4.4 Conversion interne inverse

La conversion interne est souvent considérée comme irréversible, car l'échelle de temps de l'expérience est bien inférieure au temps de récurrence (défini en partie 2.3). C'est le temps nécessaire pour que la conversion interne inverse ait lieu. Il est typiquement de quelques dizaines de secondes. Après la conversion interne inverse, il peut y avoir une fluorescence de Poincaré. Pour la première fois, elle est évoquée dans un contexte interstellaire, où l'isolation des molécules est propice à une énergie interne constante pendant des temps longs (Léger et al., 1988). Une mise en évidence expérimentale de cette fluorescence dans les cations anthracène (par mesure de leur fragmentation) est décrite dans Boissel et al. (1997), bien que les photons émis n'aient pas été détectés. La conversion interne est donc un processus réversible, sur des grandes échelles de temps.

2.4.5 Redistribution de l'énergie Vibrationnelle Intramoléculaire (IVR)

La Redistribution de l'énergie Vibrationnelle Intramoléculaire (Intramolecular Vibrational energy Redistribution, IVR) instaure un régime "égalitaire" dans le sens où elle répartit l'énergie disponible sur tous les états vibrationnels au sein d'un même état électronique qui sont isoénergétiques. L'ordre de grandeur de l'énergie disponible dans chaque mode est donc l'énergie interne divisée par le nombre de modes. Après l'absorption d'un photon UV, conversion interne et IVR peuplent donc un très grand ensemble statistique d'états vibrationnels, comme décrit dans un intérêt astrophysique par Léger et al. (1988) et Allamandola et al. (1989). Nesbitt et Field (1996) est un article de revue

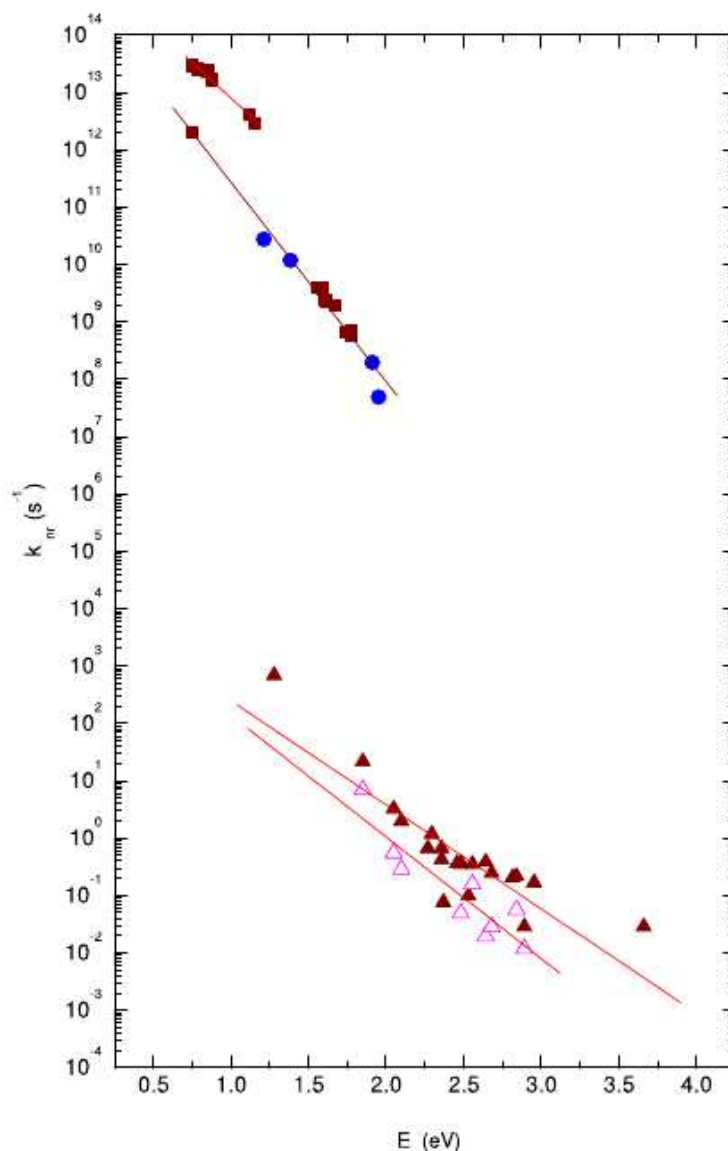


FIGURE 2.9 – Taux de relaxation électronique non radiative des PAH en fonction de l'écart en énergie entre états électroniques. Les triangles sont pour le croisement inter-système mesuré pour les espèces neutres en solution dans leur forme hydrogénée (triangles pleins) et perdeutérée (triangles ouverts), les carrés pour la conversion interne des dérivés de l'azulène et du phénanthrène neutres et des cations PAH, les cercles pour les fullerènes neutres. Les lignes guident l'oeil pour montrer l'efficacité relative de l'Energy Gap Law et souligner l'effet de deutération. Source : [Pino et al. \(2011\)](#) et ses références.

pédagogique sur l'IVR, soulignant les efforts théoriques et expérimentaux sur ce sujet délicat. Sans rentrer dans les détails, le fait le plus important par rapport à l'hypothèse PAH est que l'IVR est omniprésente. En effet, il y a aussi de l'IVR après chaque transition radiative (absorption ou émission de photons UV ou IR). A basse énergie interne, le découplage des modes fait que l'IVR est plus lente ou inexistante.

Cas du benzène

L'analyse de la spectroscopie de double résonance IR-IR dans la région de la première harmonique des élongations CH du benzène permet de sonder les dynamiques d'IVR sur des échelles de temps différentes (Callegari et al., 2000). Pendant 100 fs, les modes d'élongations CH ne seraient couplés qu'avec les états impliquant les modes dans le plan (Page et al., 1988a,b; Callegari et al., 2000), puis une redistribution plus lente (10-20 ps) implique les états vibrationnels autorisés par symétrie (Callegari et al., 2000). La dynamique est dominée par les couplages anharmoniques, avec une faible contribution des couplages de Coriolis. La distribution d'excitation vibrationnelle est très mélangée, mais pas encore statistique.

Echelles de temps

De manière similaire, Boyarkin et al. (1999) ont observé que l'IVR dans le méthanol se déroule sur trois échelles de temps différentes, dévoilant un peu de sa complexité. L'échelle sub-picoseconde est interprétée comme une oscillation de l'énergie entre un mode et une combinaison de modes, l'échelle picoseconde comme des résonances avec d'autres états vibrationnels et enfin l'échelle ≈ 10 ps comme le début de la redistribution aléatoire de l'énergie vibrationnelle. Aux hautes énergies internes ($25\,000\text{ cm}^{-1}$), les trois échelles de temps commencent à converger (vers une centaine de femtosecondes).

L'IVR a été "visualisée" de manière élégante dans des molécules contenant de l'azulène relié par une chaîne aliphatique à un benzène ou un anthracène (Schwarzer et al., 2002, 2004). L'absorption de lumière est localisée sur le chromophore (l'azulène). La détection du transfert vibrationnel vers l'autre entité aromatique montre bien que l'excitation vibrationnelle s'est "propagée" le long de la chaîne aliphatique vers l'autre côté de la molécule (benzène ou anthracène).

2.4.6 Transfert d'énergie

Les trois transitions non radiatives décrites précédemment (conversion interne, croisement intersystème et IVR) sont isoénergétiques dans les molécules isolées. Dans des molécules non isolées, des transferts d'énergie (perte ou gain d'énergie) peuvent se produire.

Un exemple de transfert vibrationnel entre la molécule étudiée (HCN) et son solvant par spectroscopie IR transitoire (transient IR spectroscopy en anglais) est présenté dans Greaves et al. (2011). Il se passe sur une échelle de temps de quelques centaines de picosecondes.

Des transferts d'énergie dans les collisions de molécules en phase gazeuse sont également diagnostiqués par spectroscopie d'émission IR résolue en temps, sur des échelles plus grandes (microseconde). On peut citer par exemple Barker et Golden (1984), Yerram et al. (1990) et Féraud et al. (2012). Le refroidissement collisionnel sera discuté plus en avant dans la partie 4.2.

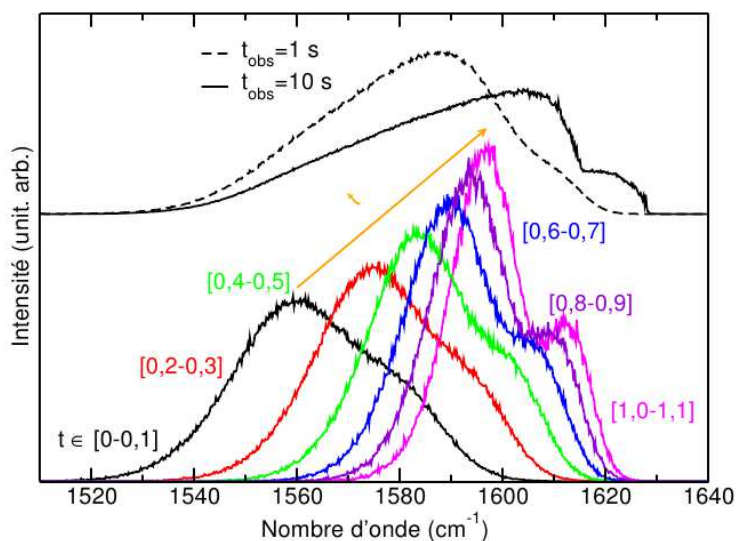


FIGURE 2.10 – Spectres modélisés d’émission (mode d’élongation C=C) du pyrène $C_{16}H_{10}$ excité à 193 nm. Les temps des spectres du bas sont en secondes. Ils sont intégrés sur 0.1 s. Les spectres du haut sont intégrés sur 1 et 10 s. Source : thèse de Marie Basire.

2.5 Processus radiatifs : cas de la fluorescence vibrationnelle

L’absorption d’un photon (via une transition vibronique) peut mener à une émission stimulée de “deux” photons ou à l’émission spontanée d’un photon environ à la même énergie ou de plusieurs photons IR (désexcitation vibrationnelle). Notre but est d’étudier l’émission spontanée IR, encore appelée émission IR ou fluorescence IR.

Dit avec les mains, la fluorescence infrarouge est un peu l’équivalent de la fluorescence électronique sauf qu’elle ne met pas en jeu les niveaux électroniques, mais les niveaux vibrationnels, et qu’on n’émet pas un photon UV-visible mais plusieurs photons IR. C’est pour cela qu’on parle de cascade d’émissions (successives) de photons IR. La durée de vie des niveaux vibrationnels est de l’ordre de la milliseconde (10 ms) (Léger et Puget, 1984, et ses références). La durée d’une cascade IR est de l’ordre de la seconde. C’est encore plus long pour les modes à plus basse énergie. La forme du spectre d’émission change selon l’énergie interne (et donc au cours du temps), tel que montré dans la simulation de la figure 2.10 (pyrène isolé excité à 193 nm). On voit clairement un décalage vers le rouge et un élargissement spectral aux temps courts (grandes énergies internes). Ceci sera discuté plus amplement dans la partie des résultats expérimentaux concernant le benzène (partie 4.2).

L’émission de chaque photon IR est suivie d’une IVR (partie 2.4.5). C’est un processus hors équilibre, dans le sens où l’énergie interne varie au cours de la cascade. Il faut donc idéalement se placer dans l’ensemble microcanonique pour la décrire correctement.

La définition du rendement quantique de fluorescence IR $Q_{f,IR}$ est différente de celle du rendement quantique de fluorescence UV défini en partie 2.3 puisque les photons IR sont émis après que les transitions non radiatives aient eu lieu. La constante k_r définie

auparavant ne prend donc pas en compte les radiations IR. De plus, beaucoup de photons IR sont émis pour l'absorption d'un seul photon UV, alors qu'un seul photon UV est émis dans la fluorescence UV-visible. Un rendement quantique de fluorescence IR $Q_{f,IR}$ est défini par [Shan et al. \(1993\)](#) :

$$Q_{f,IR} = \frac{\int \sigma_{IR}(\lambda_{IR}) d\lambda_{IR}}{\sigma^{UV}(\lambda^{UV})} \quad (2.16)$$

avec λ_{IR} une longueur d'onde d'émission IR, $\sigma_{IR}(\lambda_{IR})$ la section efficace différentielle d'émission IR, λ^{UV} la longueur d'onde d'excitation UV et $\sigma^{UV}(\lambda^{UV})$ la section efficace d'absorption UV. Le rendement quantique de fluorescence IR $Q_{f,IR}$ est calculé pour la plage de longueur d'onde pour laquelle l'émission IR est mesurée (la plage d'intégration dans la formule 2.16). Cette formule sera réutilisée dans le chapitre 4.

Cas des PAH neutres

[Shan et al. \(1993\)](#) ont mesuré les rendements quantiques de fluorescence IR pour les modes d'élongation CH (région 1.5 - 4 μm) de quelques molécules aromatiques. Le rendement quantique est absolu car la section efficace de fluorescence est rapportée à celle du fragment NO_2 venant de l'excitation multiphotonique de HONO_2 à 193 nm, qui est absolue ([Shan et al., 1991](#)). [Shan et al. \(1993\)](#) ont trouvé un rendement quantique de fluorescence IR de 2% pour l'émission de NO_2 entre 0.4 et 2 μm et de $1.2 \cdot 10^{-4}$, $1.3 \cdot 10^{-4}$, $4.2 \cdot 10^{-4}$ et $1.2 \cdot 10^{-4}$ pour le benzène, le p-xylène, le naphthalène et le 1-méthyl-naphthalène, respectivement, excités à 193 nm (région 1.5 - 4 μm).

L'émission IR peut venir de l'état fondamental, mais également d'un état excité, notamment de l'état triplet de plus basse énergie. L'émission IR d'un état triplet présente des caractéristiques spectroscopiques différentes de celle de l'état fondamental ([Falvo et al., 2012](#)). L'effet le plus important est celui observé dans les modes hors-plans pour le naphthalène : ils sont décalés vers le rouge d'une centaine de cm^{-1} (figure 2.11). La différence en énergie entre l'état singulet et l'état triplet est 2.75 eV. L'énergie dans l'état triplet est donc inférieure à celle dans l'état singulet, ce qui se traduit par des spectres d'émission plus larges dans l'état fondamental (notamment dans les élongations CH).

2.6 Compétition avec d'autres processus : photodissociation et isomérisation

2.6.1 Photodissociation

La compétition entre les processus de désexcitation radiative (fluorescence électronique ou vibrationnelle) et de modification chimique (fragmentation, isomérisation) existe. [Nakashima et Yoshihara \(1989\)](#) présentent une revue des mécanismes concurrentiels à l'œuvre dans les molécules avec une grande énergie interne.

Pour qu'il y ait dissociation, il faut que l'énergie apportée à la molécule soit supérieure à la limite de dissociation, définie comme le point où la PES s'aplatit aux grandes distances inter-atomiques. L'énergie de dissociation est l'énergie verticale entre la limite de dissociation et la configuration d'équilibre.

De manière générale, il existe 3 types de fragmentation illustrés en figure 2.12 :

- a) la fragmentation directe suite à l'excitation d'un état dissociatif.

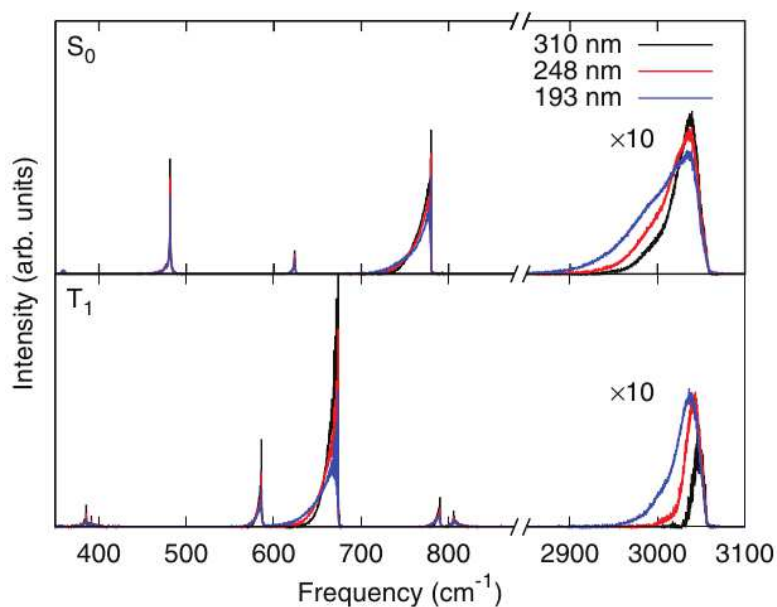


FIGURE 2.11 – Spectres modélisés d’émission du naphthalène $C_{10}H_8$ excité à différentes longueurs d’onde (légende) depuis l’état S_0 (*en haut*) et l’état T_1 (*en bas*). Source : Falvo et al. (2012).

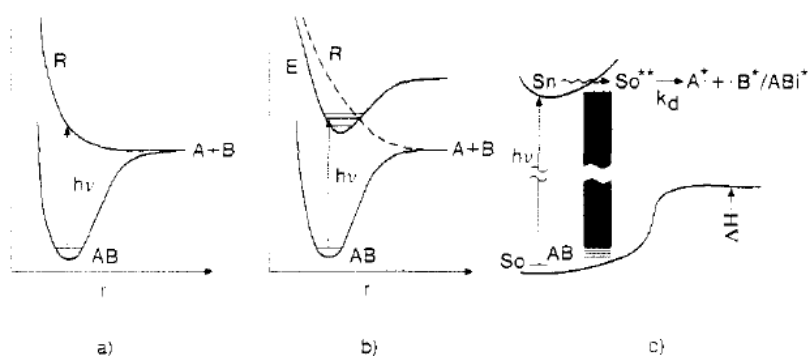


FIGURE 2.12 – Trois mécanismes de photodissociation : a) dissociation directe (état répulsif), b) prédissociation et c) dissociation dans l’état fondamental (molécule “chaude”). Source : Nakashima et Yoshihara (1989)

- b) la fragmentation indirecte suite à l'excitation d'un état prédissociatif.
- c) la fragmentation statistique suite à l'excitation d'un état lié et à la conversion en énergie vibrationnelle dans l'état électronique fondamental.

On appelle état prédissociatif un état lié couplé avec un continuum de dissociation et on appelle état dissociatif un état non lié. L'excitation dans un état lié d'un état prédissociatif peut mener à la dissociation par effet tunnel. Les temps caractéristiques de dissociation sont généralement beaucoup plus courts pour la dissociation directe ou la prédissociation que pour la dissociation après conversion interne dans l'état fondamental. L'excitation d'un état dissociatif sera brièvement évoquée dans la partie 4.4.3 (cas du phénol et de l'aniline). La dissociation (ou plutôt l'absence de détection significative de l'émission IR de fragments) suite à l'excitation vibrationnelle de l'état fondamental sera discutée dans les parties 4.2 et 4.4.

Dans le cas de la fragmentation statistique, plus l'énergie interne est grande, plus la probabilité de dissociation est grande, à condition que l'énergie interne soit supérieure à l'énergie de dissociation (Jarrold et Haberland, 1994). L'énergie interne a de l'influence sur les sections efficaces de photodissociation, les états quantiques des fragments, les rapports de branchement entre différents fragments et leur distribution angulaire.

Cas du benzène

En ce qui concerne la photodissociation (des liaisons CC et CH) du benzène et de ses dérivés, comme toutes les transitions non radiatives sont plus rapides que les temps caractéristiques de dissociation, elle s'effectue une fois que toute l'énergie est dans l'état électronique fondamental (Hippler et al., 1981; Nakashima et Yoshihara, 1989; Tsai et al., 2000). Son temps caractéristique est 10 μ s à une énergie interne de 6.4 eV (Tsai et al., 2000), ce qui sera rediscuté dans le chapitre 4.

2.6.2 Isomérisation

Les caractéristiques principales des isomères ont déjà été évoquées dans la description des PES (partie 2.2.1). Les états de transition et les isomères peuvent donc être déduits de l'étude des PES. Différentes discussions sur les isomères du benzène (le benzvalène et le fulvène) seront exposées en partie 4.3, dans le cadre de l'interprétation directe des résultats d'émission IR.

Le chercheur doit souvent répondre à la fameuse question "A quoi ça sert?". L'étude théorique et expérimentale de l'isomérisation peut sembler très fondamentale, cependant elle a une potentielle application dans le champ de l'électronique moléculaire (Lee et al., 2002, et ses références). En effet, les molécules pourraient servir d'interrupteur selon leur conformation. D'où l'intérêt de comprendre les processus d'isomérisation et leur compétition possible avec la photodissociation, souvent considérée comme irréversible. L'intrication entre isomérisation et photodissociation est telle que les taux et les voies de dissociation peuvent être différents entre isomères, et impliquer notamment un passage par un cycle à 7 atomes de carbone, dans le cas du toluène, xylène, 4-méthyl-pyridine et de l'aniline (Tseng et al., 2006).

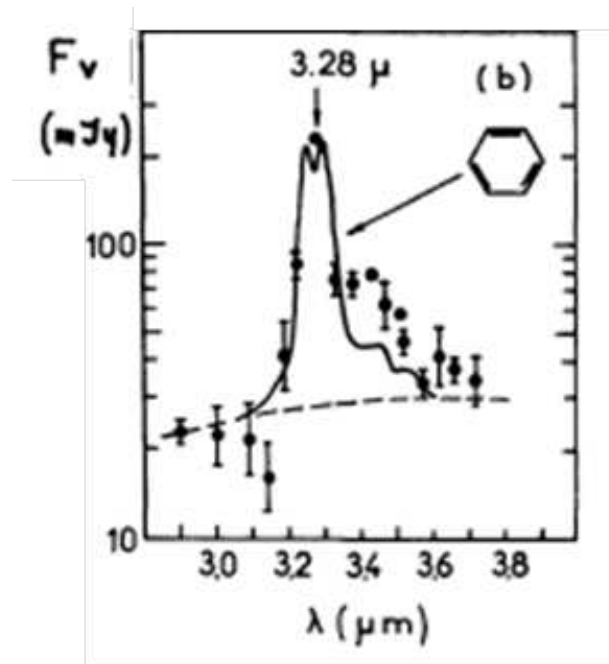


FIGURE 2.13 – Comparaison de la bande à $3.28 \mu\text{m}$ observée par Sellgren et al. (1983) (*points*) et de la modélisation de l'émission IR du benzène de Léger et Puget (1984) (*trait*). Source : Léger et Puget (1984).

2.7 Modélisation

Pour une revue récente sur la modélisation de la spectroscopie IR des PAH, le lecteur pourra se référer à l'acte de conférence de Pauzat (2011). Parmi les modèles d'émission IR qui existent (Léger et Puget, 1984; Puget et Léger, 1989; Allamandola et al., 1989; Cook et Saykally, 1998; Mulas, 1998; Basire et al., 2008, pour n'en citer que quelques-uns), nous allons brièvement détailler deux modèles, celui de Léger et Puget (1984) et de Basire et al. (2008).

La convolution du spectre d'absorption IR avec un corps noir à la température T implique des porteurs chauds. L'un des tous premiers modèles d'émission IR, datant des années 80, stipule que l'absorption d'un photon UV porte initialement la molécule à cette température T très élevée (modèle de Léger et Puget, 1984). La figure 2.13 compare la position de la bande à $3.28 \mu\text{m}$ dans le cas d'observations et de la modélisation de l'émission IR du benzène de Léger et Puget (1984). La position de la bande est la même, ce qui n'est pas le cas pour la chaîne aliphatique C_5H_{12} , dont le maximum est situé vers $3.35 \mu\text{m}$ (non montré). Ceci soutient l'hypothèse PAH, même si le benzène est clairement une molécule trop petite. On a déjà évoqué la modélisation de l'émission IR du coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ chauffé à 600 K de Léger et Puget (1984), qui reproduit bien les positions des spectres astrophysiques. Puget et Léger (1989) élargissent le modèle aux petits grains, en incluant les possibles fluctuations thermiques.

Un modèle de l'émission IR plus avancé a été développé dans l'équipe dans le cadre de la thèse de Marie Basire (Basire et al., 2008; Basire, 2010). Il est basé sur la théorie des perturbations vibrationnelles du second ordre et implique un hamiltonien vibrationnel

développé à l'ordre 4. L'expansion de Dunham utilisée est :

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_k} = \chi_0 + \sum_{i=1}^k \hbar \omega_i (n_i + 1/2) + \sum_{i \leq j} \chi_{ij} (n_i + 1/2)(n_j + 1/2) \quad (2.17)$$

avec n_1, n_2, \dots, n_k les nombres vibrationnels, ω_i la fréquence harmonique du mode i et χ_0 et χ_{ij} les constantes anharmoniques. Pour l'instant, les résonances de Fermi, les bandes de combinaison et les bandes chaudes sont négligées.

L'intensité de l'émission IR microcanonique $I_e(\omega, E)$ est alors donnée par :

$$I_e(\omega, E) = \frac{1}{N(E)} \sum_{MCsteps} \sum_k n_k A_k^{(1 \rightarrow 0)} \delta(\hbar \omega - \Delta E^{(k)}) \quad (2.18)$$

avec ω la fréquence IR, E l'énergie interne, $N(E)$ un facteur de normalisation, $\Delta E^{(k)}$ l'écart en énergie entre les niveaux n_k et $n_k - 1$ (l'énergie étant celle donnée par l'équation 2.17) et $n_k A_k^{(1 \rightarrow 0)}$ le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

Un spectre d'émission IR sous forme de cascade IR est alors constitué par la succession d'événements microcanoniques (l'énergie interne diminuant jusqu'à ce qu'elle redevienne celle avant l'excitation initiale). La densité d'états quantique d'oscillateurs anharmoniques couplés entre eux est calculée et les nombres quantiques vibrationnels sont tirés grâce à un algorithme de Monte Carlo. L'IVR suivant l'émission d'un photon IR est traitée de manière statistique (elle est plus rapide que l'échelle de temps caractéristique de l'émission d'un photon IR). Tous les processus concurrents de l'émission IR de la molécule initialement excitée sont explorés (isomérisation, dissociation et collisions). La dissociation dans l'état fondamental (niveaux vibrationnels très excités) est prise en compte via des théories statistiques (théorie de l'espace des phases). [Parneix et al. \(2012\)](#) décrivent l'insertion du refroidissement collisionnel. Il a été rajouté pour se rapprocher le plus possible de nos conditions expérimentales (les molécules sont en cellule), bien que cela soit éloigné des considérations astrophysiques.

Ce modèle est donc très complet et permet d'obtenir les spectres d'émission IR de grosses molécules (PAH) en fonction du temps, de la longueur d'onde et de l'énergie interne. Il sera utilisé dans le chapitre 4.

2.8 Techniques expérimentales

Les expériences développées afin de mieux comprendre les processus impliqués dans l'hypothèse PAH sont de nature assez différente. En ce qui concerne les processus non radiatifs, les expériences de type pompe-sonde et spectroscopie de photoélectrons donnent accès à des informations à l'échelle de la femtoseconde, qui concernent donc conversion interne et croisement intersystème. La spectroscopie électronique en absorption ou en émission permet d'approfondir la connaissance des processus radiatifs (et non radiatifs) dans les molécules. Finalement, la désexcitation vibrationnelle par fluorescence IR complète la spectroscopie électronique, et permet d'accéder aux dynamiques lentes de relaxation de l'énergie dans les molécules.

Voici une liste de quelques techniques de spectroscopie vibrationnelle :

1. Spectroscopie vibrationnelle en absorption :
 - (a) spectroscopie IR à Transformée de Fourier (évoquée en partie 5.2.3.1), très utilisée ([Joblin et al., 1995](#), cas de la haute température, 300 et 1000 K)

- (b) spectroscopie d'absorption de multiples photons IR (IRMPD)
- (c) haute résolution : peignes de fréquence (Holzwarth et al., 2000, peigne de fréquence simple généré par un laser femtoseconde verrouillé en phase)

2. Spectroscopie vibrationnelle en émission :

- (a) spectroscopie IR à Transformée de Fourier
- (b) détection directe des photons IR (Rossi et Barker, 1982; Féraud et al., 2012), par un spectromètre à réseau (Shan et al., 1991) et par un détecteur de photon unique (Schlemmer et al., 1994; Cook et al., 1998)

Le fonctionnement et les caractéristiques du spectromètre FIREFLY (Féraud et al., 2012), dédié à la mesure de l'émission IR de PAH, sont détaillés dans le chapitre suivant.

La spectroscopie d'émission IR fait partie des techniques de "spectroscopie d'action", dans lesquelles on induit des processus hors équilibre pour sonder les molécules. La technique de dissociation par absorption de multiples photons IR (IRMPD pour InfraRed Multiple Photon Dissociation) fait également partie des spectroscopies d'action. Elle est en quelque sorte l'opposée de l'émission IR. Les espèces étudiées sont chargées (cations ou espèces protonées) puisque stockées dans un piège à ions. Elles sont irradiées par un laser IR accordable. Lorsque la longueur d'onde du laser est en résonance avec une transition vibrationnelle autorisée, l'absorption de nombreux photons IR (plus de 50) a lieu et provoque la dissociation de la molécule. Les énergies internes peuvent atteindre 10-20 eV (Oomens et al., 2001). La détection des fragments ou la déplétion des parents est mesurée par spectrométrie de masse à temps de vol. L'absorption de photons IR est en compétition avec l'émission stimulée de photons IR.

Les sources laser avec de telles densités d'énergie sont les lasers à électrons libres. En Europe, il y a par exemple le Centre Laser Infrarouge d'Orsay (CLIO) et le Free Electron Laser for Infrared eXperiments (FELIX) aux Pays-Bas. Les faisceaux IR de CLIO sont accordables entre 2 et 200 μm , à des énergies pouvant atteindre la centaine de $\mu\text{J}/\text{pulse}$. Oomens et al. (2000), Oomens et al. (2001), Galué et al. (2011) et Bakker et al. (2010) ont mesuré les spectres IRMPD des cations naphthalène C_{10}H_8 , phenanthrène et anthracène $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, pyrène $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, corannulène $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ et du fullerène neutre C_{60} .

La comparaison des spectres d'absorption en matrice, d'IRMPD et d'émission IR de cations PAH avec une comparaison à des calculs DFT est exposée dans Oomens et al. (2003). Le modèle de Basire et al. (2008) permet d'obtenir les spectres d'absorption IR à différentes énergies internes et d'analyser les décalages et élargissements spectraux (Basire et al., 2009, dans le cas du naphthalène neutre) en prenant en compte l'effet de l'anharmonicité de la surface de potentiel. L'élargissement des bandes est lié à l'IVR. Un but est de simuler les spectres IRMPD des cations PAH et des PAH protonés (thèse de M. Basire, dans le cas du cation pyrène et du naphthalène protoné).

2.9 Conclusion

Les processus mis en jeu dans l'hypothèse PAH se déroulent sur des échelles de temps extrêmement différentes, allant de la femtoseconde pour la conversion interne par exemple à plusieurs secondes pour la cascade d'émission IR. Expérience et modélisation permettent de mieux comprendre les processus complexes radiatifs et non radiatifs dans les molécules, certains pouvant entrer en compétition avec d'autres.

Le développement de la mesure combinée de la fluorescence électronique et vibrationnelle apporterait des informations précieuses sur les processus photochimiques dans les molécules.

Chapitre 3

L'expérience d'émission infrarouge

Le scientifique n'étudie pas la Nature parce qu'elle est utile; il l'étudie parce qu'elle le réjouit. Et elle le réjouit parce qu'elle est belle.

Henri Poincaré

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | Survol des expériences de fluorescence infrarouge existantes | 60 |
| 3.2 | Cellule | 61 |
| 3.2.1 | Description | 61 |
| 3.2.2 | Régime collisionnel | 62 |
| 3.3 | Sources de lumière | 63 |
| 3.4 | Le spectromètre FIREFLY | 64 |
| 3.4.1 | Description générale | 64 |
| 3.4.2 | Collection | 66 |
| 3.4.3 | Miroirs | 67 |
| 3.4.4 | Filtres Circulaires Variables | 67 |
| 3.4.5 | Rotation motorisée des filtres | 70 |
| 3.4.6 | Détecteur | 73 |
| 3.5 | Configurations de l'expérience et système d'acquisition | 76 |
| 3.5.1 | Hachage et détection synchrone | 77 |
| 3.5.2 | Système d'acquisition | 80 |
| 3.5.2.1 | Contrôle en position des CVFs | 80 |
| 3.5.2.2 | Enregistrement des signaux physiques | 82 |
| 3.5.3 | Vers de plus grands rapports signal/bruit | 83 |
| 3.5.3.1 | Calibration | 84 |
| 3.6 | Conclusions | 87 |

Les expériences d'émission IR sont très délicates à mettre en place, et sont pourtant d'un enjeu astrophysique et spectroscopique important (cf chapitres 1 et 2). Dans un premier temps, nous allons décrire brièvement les principales expériences ayant existé et qui existent encore. Ensuite nous présenterons chacune des parties de l'expérience mise

en place depuis le début de cette thèse à l'ISMO (Octobre 2009). Une cellule contenant la molécule aromatique à analyser est couplée avec un spectromètre entièrement conçu pour la mesure de l'émission IR. L'assemblage et la mise en marche de ce spectromètre, FIREFLY (**F**luorescence in the **I**nfra**R**ed from **E**xcited **F**LYing molecules) ont demandé beaucoup de temps et d'efforts. Chacun des éléments du spectromètre est décrit dans cette partie. Les configurations spécifiques aux mesures d'absorption IR (à partir d'une source de type corps noir) et d'émission IR après excitation UV à longueur d'onde fixe ou accordable seront finalement présentées.

3.1 Survol des expériences de fluorescence infrarouge existantes

Pour commencer, nous passons en revue quelques expériences d'émission IR sur des molécules variées.

Un dispositif similaire au nôtre est décrit dans [Shan et al. \(1991\)](#) : l'émission infrarouge dispersée du benzène et de ses dérivés ainsi que des PAH (du naphthalène au pyrène) en cellule est mesurée, après excitation à 193 nm. Un monochromateur, de résolution $0.025 \mu\text{m}$, soit 23 cm^{-1} à $3.3 \mu\text{m}$ est utilisé. Une étude en fonction de la longueur d'onde d'émission IR uniquement est présentée, dans un contexte astrophysique. [Shan et al. \(1991\)](#) et [Wagner et al. \(2000\)](#) ont mesuré l'émission IR du benzène, de quelques PAH et de leurs dérivés avec des groupements méthyle CH_3 . Ils attribuent ainsi la bande astrophysique à $3.4 \mu\text{m}$ à la fluorescence de molécules contenant du carbone aliphatique. C'est donc une interprétation différente de celle de [Barker et al. \(1987\)](#) (désexcitation du niveau $v=2$ vers $v=1$).

Toujours en ce qui concerne les PAH, [Joblin et al. \(1995\)](#) ont étudié l'anharmonicité de PAH neutres (naphthalène, pyrène, coronène et ovalène) en phase gazeuse en mesurant leur absorption infrarouge à différentes températures entre 300 et 1000 K. Un four est donc couplé à un spectromètre IR à Transformée de Fourier. Cet article présente la position et l'évolution de la position et de la largeur des principales bandes en fonction de la température. Une contrainte sur la taille des porteurs des AIB et leur énergie d'excitation est présentée.

C'est grâce aux expériences de [Brenner et Barker \(1992\)](#) et [Williams et Leone \(1995\)](#) que la dynamique temporelle des spectres d'émission est exploitée.

[Schlemmer et al. \(1994\)](#) et [Cook et al. \(1998\)](#), par exemple, élargissent la gamme spectrale jusqu'à $15 \mu\text{m}$ (PAH neutres en régime non collisionnel, grâce à la technique de désorption laser).

[Frum et al. \(1991\)](#) ont mesuré l'émission IR du fullerène C_{60} chauffé dans un four. C'est l'émission IR de la plus grande espèce mesurée. La fluorescence IR d'un seul cation, le cation pyrène sous sa forme pleinement hydrogénée et partiellement déshydrogénée, a été mesurée par [Kim et Saykally \(2002\)](#).

En plus des expériences d'intérêt astrophysique que l'on vient d'évoquer, l'émission IR est une sonde spectroscopique de l'IVR et des résonances de Fermi des petites molécules (propynal $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$ et dérivés de l'acétylène, [Kim et al. \(1987\)](#)), du refroidissement collisionnel (quantification de la perte d'énergie interne lors de chaque collision entre molécules en phase gazeuse par [Yerram et al. \(1990\)](#)), de la photodissociation ([Baughcum et Leone, 1980](#); [Donaldson et Leone, 1986](#); [Bagchi et al., 2011](#)), de la réactivité ([Hancock et Heard, 1989](#)) et des niveaux rotationnels ([Martin-Drumel et al., 2011](#)).

| Années | Groupe | Espèces aromatiques | domaine IR |
|---------|-----------------|--|--------------------|
| 1980-90 | Barker | Bz, Na | 2-5 μm |
| 1995 | Williams&Leone | Na | 2-5 μm |
| 1990 | Shan, Suto, Lee | Bz+dériv., Na \rightarrow Py | 2-5 μm |
| 1990 | Barnath | Full. | 2-20 μm |
| 2000 | Saykally | Bz, Na \rightarrow Coro, Py ⁺ | 2-15 μm |
| 2010 | Bréchnignac | Bz+dériv., Na | 2-5 μm |
| | projet | Bz \rightarrow suies | 2-15 μm |

TABLE 3.1 – Liste non exhaustive des expériences d’émission IR de molécules aromatiques ayant existé ou existant. Dans la colonne groupe, seul le directeur est indiqué. Les principaux coauteurs sont : Toselli, Brenner, Yerram, Chin, King, Shi, Bernfeld, Smith, Erinjeri, Golden, Cherchneff (coauteurs de Barker); Frum, Engleman Jr., Hederich, Lamb, Huffman (coauteurs de Barnath); Cook, Schlemmer, Balucani, Wagner, Harrison, Steiner, Kim, Wurfel et Chapman (coauteurs de Saykally); Féraud, Pino, Carpentier, Longval, Dartois, Chamailé, Vasquez, Vincent, Parneix, Falvo (coauteurs de Bréchnignac). Bz+dériv., Na, Py, Coro et Full. signifient Benzène C_6H_6 et ses dérivés, Naphtalène C_{10}H_8 , Pyrène $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, Coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ et Fullerène C_{60} . La dernière ligne “projet” est celui du couplage du spectromètre FIREFLY (Fluorescence in the InfraRed from Excited FLYing molecules) décrit dans cette partie avec la source de PAH en phase gazeuse décrite dans la partie 5.1.

La table 3.1 résume les principales expériences d’émission IR d’intérêt astrophysique sur les PAH.

L’idée originale mise en œuvre dans notre équipe est de pouvoir mesurer l’émission spontanée infrarouge après photoexcitation de grosses structures carbonées (plus de 50 atomes de carbone) et non pas de PAH commerciaux. L’un des objectifs de cette thèse était de tester et mettre au point ce spectromètre entièrement “fait maison” et dédié à la mesure de la fluorescence infrarouge de PAH et analogues de grains interstellaires en phase gazeuse. C’est pour cela que dans toute la suite de ce manuscrit, le spectromètre n’est pas couplé à la source de PAH en phase gazeuse et d’analogues de grains interstellaires (cf partie 5) mais à une cellule pouvant contenir des molécules aromatiques disponibles sur catalogue.

3.2 Cellule

3.2.1 Description

Une cellule est placée devant le spectromètre et contient les molécules en phase gazeuse que l’on veut étudier. Elle a la forme d’une croix à six branches. Une direction permet la traversée du rayonnement UV excitateur, l’autre est la direction de l’absorption ou émission IR et la dernière direction est celle du pompage. On appelle direction de l’absorption ou émission IR la direction selon laquelle les photons IR entrent dans le spectromètre. Les fenêtres sont en CaF_2 selon l’axe UV, en CsI et vraisemblablement en CaF_2 ou en quartz selon l’axe IR. Cette cellule a donc l’avantage de permettre à la fois la mesure de l’absorption et de l’émission infrarouge.

La première cellule qui ait été couplée avec le spectromètre était une cellule de laser à colorant en quartz (parallélépipède). Elle contenait alors du benzène, en vide statique.

Cependant, avec cette cellule, aucun signal d'émission IR n'a pu être mesuré pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les photons UV n'atteignent pas forcément la zone de couplage avec le spectromètre, au vu des fortes sections efficaces d'absorption du benzène à 193 nm (≈ 20 Mbarn d'après Suto et al. (1992)). De plus, un dépôt carboné sur la fenêtre de la cellule en interaction avec le laser UV est très vite formé, ce qui diminue fortement le flux d'UV et donc le nombre de molécules excitées. Enfin, les nombreuses collisions entre molécules favorisent un régime de désexcitation non radiative plutôt qu'une désexcitation radiative par émission de photons IR. La solution apportée est donc passée par la construction d'une cellule pompée, fortement inspirée de l'expérience de Shan et al. (1991). Une pompe primaire Leybold Trivac D25 B de 25 m³/h est utilisée. Pour éviter un trop gros dépôt de suies sur les fenêtres en CaF₂ en interaction avec le laser UV, un flux d'argon les protège. Le pompage du benzène pur, qui est une molécule inflammable, a fait brûler les palettes du moteur de la pompe, et provoqué une forte diminution du niveau d'huile. Il nous a été conseillé de passer en huile synthétique (Fomblin) pour pomper des molécules inflammables, ce que nous avons fait. Un récupérateur d'huile est branché sur l'évacuation de la pompe, assurant à présent un niveau constant d'huile.

Une fiole contient le benzène ou ses dérivés qui sont sous forme liquide à pression atmosphérique et température ambiante. Des tuyaux en inox et téflon relie la fiole à la cellule. Le bout du tuyau d'arrivée des molécules (de diamètre 6 mm, sans tuyère) pénètre dans la cellule, et sa hauteur est ajustable. Le contenu de la fiole est directement pompé. Elle est entourée d'un bain d'eau permettant une thermalisation en cas de pompage trop fort. Des jauges de pression sont disposées près de la fiole et près de la cellule. Des tests sur le naphthalène et le fluorène qui sont solides à pression atmosphérique et température ambiante ont également été effectués. Ils ont été introduits dans le tuyau d'arrivée dans la cellule. Afin d'augmenter leur pression de vapeur, ce tuyau est chauffé par une résistance chauffante alimentée par un transformateur. Le fait que l'écoulement soit continu crée une consommation bien trop importante par rapport au temps nécessaire pour faire une acquisition avec un bon signal/bruit, ce qui a fortement limité les mesures avec ces composés.

3.2.2 Régime collisionnel

L'avantage de la cellule réside principalement dans le fait que la densité de molécules sondées est plus grande qu'en jet moléculaire. La pression de benzène peut être variée entre 10^{-2} et 10^{-1} mbar, et la pression d'argon entre 10^{-1} et quelques mbars. Les collisions entre molécules sont donc à prendre en compte, puisqu'elles peuvent diminuer (ou augmenter) l'énergie interne, et il faut alors connaître le taux de collisions entre molécules de benzène et d'argon.

Soient λ_0 le libre parcours moyen entre deux collisions (m), n_0 la densité de molécules (m^{-3}), d_{bz} le diamètre de Van der Waals du benzène (6.8 Å), P_{Bz} la pression résiduelle dans la cellule (Pa) et v_{th} la vitesse thermique (km/s). On a, dans l'approximation des gaz parfaits :

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_{bz}^2 \frac{P_{Bz}}{kT}} \quad (3.1)$$

De plus, la vitesse thermique est donnée par

$$v_{th} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (3.2)$$

Le taux de collisions τ (s^{-1}) est alors donné par :

$$\tau = \frac{v_{th}}{\lambda_0} \quad (3.3)$$

Pour une pression de benzène de $2.3 \cdot 10^{-1}$ mbar et d'argon de 1.3 mbar, l'application numérique donne des taux de collisions entre molécules de benzène de $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et entre molécules de benzène et d'argon de $1.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

3.3 Sources de lumière

Un laser excimer (PSX-501-2, Neweks) à la longueur d'onde fixe de 193 nm a principalement été utilisé comme source UV photoexcitatrice. La cavité laser contient un mélange commercial de 0.2 % de F_2 , 2.5 % d'Ar, 3.6 % d'He et 93.7 % de Ne à une pression de 8 bars. Une décharge électrique de 15 kV forme et excite des dimères Argon-Fluor (ArF^*), qui se relaxent en émettant des photons à 193 nm. Un miroir et une fenêtre de sortie composent la cavité. Le laser a été renvoyé deux mois en Estonie pour la réparation d'une fuite de la cavité. De plus, un nettoyage des électrodes effectué par la compagnie a permis de retrouver une énergie par impulsion plus proche des spécifications : 5 mJ/pulse (soit 40 mJ/cm² pour une taille de faisceau $3 \times 4 \text{ mm}^2$) à 25 Hz et à 100 % de l'énergie disponible alors qu'avant réparation, il n'y avait plus que 1.6 mJ/pulse dans les mêmes conditions. La taille du faisceau en sortie du laser est $3 \times 4 \text{ mm}^2$, et du fait de la divergence de quelques dixièmes de degrés, elle augmente à $5 \times 6 \text{ mm}^2$ environ avant la cellule. Ceci assure que toutes les molécules présentes dans l'angle solide de collection peuvent être excitées. La fréquence du laser est réglable entre 1 Hz et 300 Hz. Bien qu'il soit tentant d'utiliser ce dernier taux de répétition pour des raisons de rapidité d'acquisition, comme l'énergie par impulsion est réduite, le signal sur bruit s'en trouve dégradé. De plus, un bruit électrique provenant de la décharge dans le laser est capté par le système détecteur-préamplificateur, et son amplitude est plus grande à la fréquence laser de 300 Hz qu'à la fréquence de 200 Hz (cf partie 3.5.3). Un bon compromis a donc été d'utiliser le laser à la fréquence de 200 Hz. La durée de l'impulsion est de l'ordre de 5-6 ns. Un calcul grossier donne $6 \cdot 10^{15}$ photons UV/pulse (à une énergie de 6 mJ/pulse, chaque photon UV à la longueur d'onde de 193 nm ayant une énergie de 10^{-18} J).

Dans le but de changer la longueur d'onde excitatrice, des essais avec un laser à solide de type OPO compact (OPOlette, caractérisé par C. Lefumeux) ont été infructueux. Ce laser est facilement accordable sur une très grande plage spectrale (UV-IR). Il fonctionne à un taux de répétition élevé (100 Hz) mais délivre des énergies par impulsion beaucoup plus faibles que le laser à colorant dont nous disposons, ce qui explique l'absence de signal IR détecté.

Un laser à colorant accordable (TDL Quantel) pompé par YAG a donc été ensuite utilisé. Il a été installé en 2012, lors de mes derniers mois de travail en salle de manip. Ses spécificités sont :

- un tracking automatisé par photodiode ; son bon fonctionnement a été vérifié.
- des étages de doublage et mélange pour la génération UV
- des cristaux thermalisés assurant une stabilité de puissance au cours de la journée ; ceci a très bien été vérifié.
- un Pellin-Broqua en sortie de laser permet de compenser automatiquement le changement de pointé du faisceau en sortie des cristaux doubleurs et de mélange ; la

précision du pointé n'est pas assez grande, et la reproductibilité du pointé d'un balayage à l'autre n'est pas vérifiée en mode automatique (on a donc été forcé d'utiliser le mode manuel) ; ceci doit être amélioré.

Ce laser remplace un ancien laser à colorant grâce auquel des essais de mesure de l'émission IR du benzène excité dans l'état S_1 avaient été tentés, vainement. Il a été utilisé entre 237 et 249 nm. Ces longueurs d'onde sont produites par mélange du faisceau fondamental (1064 nm) avec un faisceau doublé (617-658 nm, colorant DCM dans l'éthanol). La précision de sa calibration est meilleure que 50 pm. L'énergie par impulsion est 8 mJ à 241.6 nm. La largeur du laser de pompe (YAG) est 1 cm^{-1} , elle impose également celle du faisceau mélangé (237-249 nm).

L'augmentation de l'énergie par impulsion du nouveau laser d'un facteur 8 à 240 nm (par rapport à l'ancien laser) a permis de résoudre temporellement et spectralement l'émission IR du benzène excité dans l'état S_1 autour de 241 nm, pour la première fois (cf partie 4.3).

3.4 Le spectromètre FIREFLY

3.4.1 Description générale

Un spectromètre a été conçu en 2006-2009 afin de mesurer la lumière IR émise par des molécules préalablement excitées. Ce travail de conception et réalisation a réuni les compétences de plusieurs ingénieurs et chercheurs : Thomas Pino (ISMO), Yvain Carpentier (thèse ISMO), Yuying Longval (IAS), Emmanuel Dartois (IAS), Thierry Chamaillé (ISMO), Ramon Vasquez (ISMO), Julien Vincent (ISMO) et Philippe Bréchnignac (ISMO). Ce spectromètre est nommé FIREFLY pour **F**luorescence in the **I**nfra**R**ed from **E**xcited **F**LYing molecules. Trois symboles sont contenus dans ce nom. Tout d'abord, FIRE (feu en Français) évoque le couplage futur avec la flamme basse pression (décrite en partie 5.1). Ensuite, FLY (voler) fait penser au vol des molécules en jet libre. Finalement, FIREFLY se traduit par luciole, un insecte bien connu pour sa ... chimiluminescence ! Les pièces principales du spectromètre sont des filtres circulaires variables, répliques de ceux utilisés dans l'instrument ISOCAM du satellite ISO (cf partie 1.5.2.3). Ils permettent la dispersion en longueur d'onde IR. Des optiques (miroir tridimensionnel et miroirs ellipsoïdes) ont spécialement été modélisées par Y. Carpentier (en thèse à l'ISMO) et Y. Longval (ingénieure à l'IAS) afin d'augmenter la collection de la lumière et de façonner le faisceau IR avec les bonnes dimensions sur les filtres circulaires variables (section de faisceau rectangulaire) et sur le détecteur IR (section de faisceau carrée). La réalisation des optiques (forme et dépôt d'une couche d'or) a été confiée à l'entreprise Mat. Technology. et a fait intervenir différents sous-traitants.

La CAO-DAO (Conception Assistée par Ordinateur-Dessin Assisté par Ordinateur) du spectromètre a été réalisée grâce au logiciel CATIA en majeure partie par Thierry Chamaillé du service instrumentation de l'ISMO. La réalisation mécanique s'est faite en grande partie à l'ISMO grâce aux compétences de Ramon Vasquez du service mécanique qui a également participé à la phase de conception. Julien Vincent a développé toute la partie contrôle-commande des acquisitions de données, de la rotation motorisée des filtres (par deux méthodes possibles, cf partie 3.4.5) à l'enregistrement des données grâce à un programme écrit dans le langage Labview. Il a donc beaucoup participé à la mise au point de ce spectromètre. Thierry Chamaillé, Ramon Vasquez et Julien Vincent ont apporté les solutions techniques quand nécessaire.

La photographie et le schéma du spectromètre sont présentés en figure 3.1.

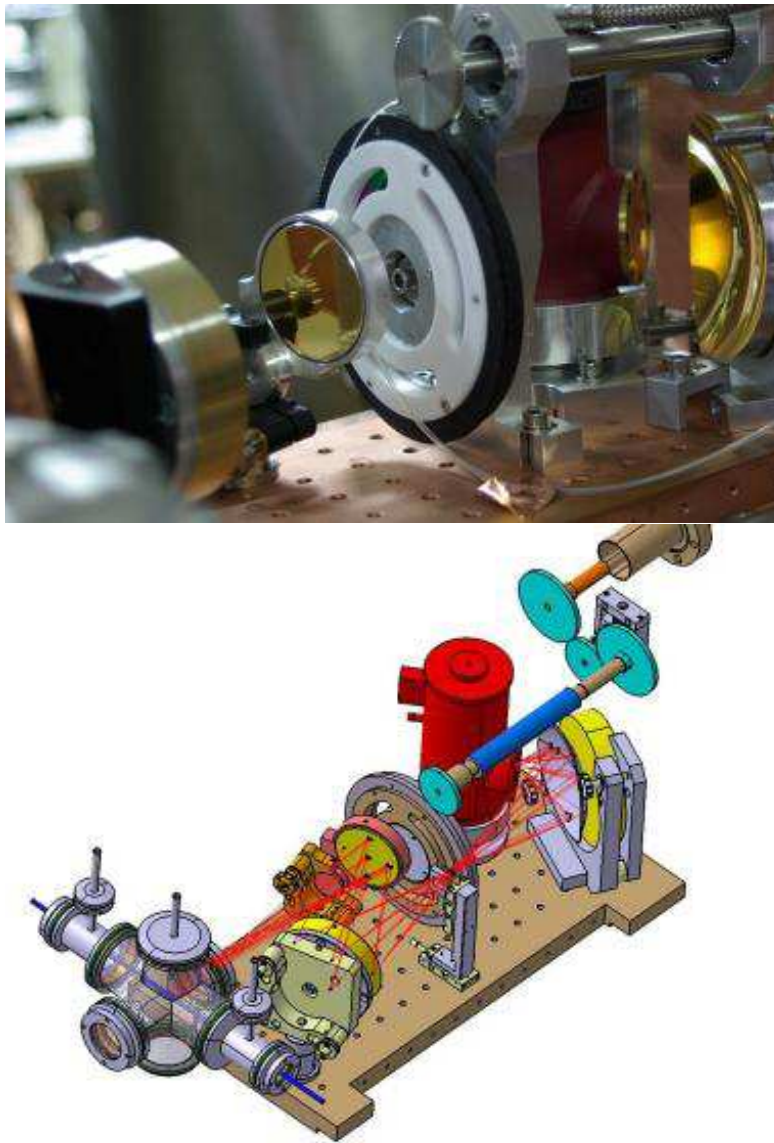


FIGURE 3.1 – Photographie du spectromètre FIREFLY et schéma réalisé par T. Chamillé sous CATIA. La cellule traversée par le laser UV est en bas à gauche du schéma. Le faisceau IR est représenté en traits rouges. Les trois miroirs sont en jaune. Les cercles bleus turquoise représentent les roues dentées (petits : 80 dents et grands : 120 dents). Les trois roues dentées ont été conçues et réalisées par R. Vasquez afin de découpler l'axe du moteur de l'axe de la roue porte-filtre en cas de forçage inopportun. La roue porte-filtre est au centre du plateau optique, avec un diaphragme devant. Le détecteur InSb-MCT est en rouge.

Le spectromètre est prévu pour fonctionner dans une enceinte à vide (secondaire) cryogénique. Un test de pompage du spectromètre ainsi que du remplissage du dewar du détecteur (depuis l'extérieur de l'enceinte) a été effectué avec succès. La pompe primaire utilisée est de type Leybold Trivac D25 B ($25 \text{ m}^3/\text{h}$) et la pompe turbomoléculaire de type

Pfeiffer TMU 1601 P (1380 L/s). Dans toute la suite de ce manuscrit, le spectromètre est utilisé à l'air, pour des raisons pratiques de couplage à la cellule, ainsi que de contrôle et d'accessibilité (de la roue porte-filtre, du dewar du détecteur, etc.). Seule la cellule est pompée sous vide primaire. L'enceinte du spectromètre est munie d'une double-paroi pouvant être remplie d'azote liquide et permettant une isolation thermique avec l'extérieur. Les miroirs, le filtre et le détecteur sont fixés sur un plateau en cuivre. Il comprend des canalisations dans son épaisseur qui permettront son refroidissement par circulation d'azote liquide. Un capot en cuivre recouvrira le plateau et les éléments fixés dessus, tout ceci afin d'assurer au maximum la conduction du froid et l'homogénéité de la température. Aucun test de mise en froid n'a été effectué, cette partie du projet n'en est qu'au stade de conception.

Au début de ma thèse, les éléments principaux du spectromètre FIREFLY étaient assemblés (sauf les miroirs). Mon travail, concernant cette partie, a donc principalement constitué en l'alignement des optiques, la caractérisation et la calibration du spectromètre et le développement d'une cellule contenant les molécules à étudier.

3.4.2 Collection

La lumière IR est émise par les molécules dans la cellule dans toutes les directions de l'espace. Cependant, seul un petit angle solide φ entre dans le spectromètre :

$$\varphi = \frac{\pi R^2}{d} \quad (3.4)$$

avec R le rayon du miroir plan (2.5 cm) et d la distance entre le centre de la cellule et ce miroir (20.5 cm). On obtient un angle solide $\phi \approx 0.05$ steradians, ce qui fait qu'environ 0.4 % de l'émission IR est détectée. Afin d'optimiser le nombre de photons entrant dans le spectromètre, un collecteur de lumière a été modélisé par Y. Carpentier. Il s'agit d'un miroir tridimensionnel de forme ellipsoïdale. Les deux extrémités du miroir sont coupées pour permettre la traversée des molécules refroidies dans un jet moléculaire et des photons UV excitateurs. Sa paroi intérieure est revêtue d'or sans durcisseur, et les extrémités sont assez grandes pour éviter que des molécules ou particules ne se collent sur la paroi et l'endommagent (aucun nettoyage n'est possible). Un trou dans la direction perpendiculaire à celle du jet moléculaire permet la sortie des photons IR vers le spectromètre. L'optimisation des paramètres de l'ellipsoïde, des dimensions et de la position du trou de sortie des photons IR ainsi que de la position des molécules émettrices est obtenue (de manière originale !) grâce à un algorithme génétique. La description détaillée de la modélisation de ce miroir est disponible dans la thèse d'Y. Carpentier. Le pouvoir de collection est relativement peu sensible à la position des molécules selon la direction de sortie, par contre la verticalité du faisceau doit être précise à moins de ± 2 mm de la position calculée. L'efficacité de collection modélisée est de 3.91 ± 0.02 %, pour un nombre moyen de réflexions avant la sortie de 9.81 ± 0.02 , pour une source de lumière IR cylindrique de 0.5 mm de rayon et 30 mm de longueur. Le trou de sortie des photons IR du collecteur mesure 5×15 mm². Le collecteur a déjà été réalisé mais n'a encore jamais été mis en place car la cellule ne permet pas son intégration. De plus, le spectromètre n'est pas encore sous vide, donc les poussières pourraient endommager cette optique fragile. La fenêtre de la cellule d'où les photons IR sortent est plus grande que le trou du collecteur d'où les photons sortiront, et comme la cellule est positionnée à l'emplacement du collecteur, il n'y a pas de perte de photons. Etant donnée l'efficacité de collection mo-

délisée par rapport à l'absence de collection actuelle, on espère augmenter d'un facteur 10 le nombre de photons détectés.

3.4.3 Miroirs

Les miroirs utilisés pour réfléchir et façonner le faisceau IR ont été conçus par Yuying Longval (ingénieure opticienne à l'IAS) à l'aide du logiciel ZEMAX. Ils sont recouverts d'une fine couche d'or, et ne sont protégés par aucun durcisseur, ceci afin d'augmenter au maximum leur réflectivité sur la gamme 2.5-14.5 μm . La réponse spectrale de l'or dans la gamme d'intérêt est plate. L'or étant un métal mou, une fine couche de poussière s'est collée sur les miroirs restés à l'air pendant ces trois ans. Un trajet optique comprenant trois miroirs a été retenu dans la conception, les contraintes étant de sortir du collecteur de lumière, de passer par le filtre interférentiel (partie 3.4.4) avec la section rectangulaire $2.5 \times 7.5 \text{ mm}^2$ et de focaliser sur le détecteur InSb/MCT avec la section carrée de $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Un premier miroir M1 (de rayon 2.5 cm) sert à replier le trajet optique du faisceau IR sur lui-même afin d'éviter un trop gros encombrement. Deux miroirs notés M2 et M3 sont de forme ellipsoïdale non de révolution et hors-axe. Ils permettent de façonner le faisceau IR avec les sections rectangulaires et carrées sur les filtres et sur le détecteur respectivement, avec les bonnes dimensions. Les miroirs M1 et M2 sont montés sur des supports commerciaux et le miroir M3 sur un support réalisé par l'atelier mécanique. Les miroirs ont été positionnés comme calculé et leur alignement optimisé grâce à un laser Helium-Neon diffracté par une grille de Microscopie Electronique en Transmission dans le plan de la fente source afin d'éviter leur endommagement. Une lampe de type corps noir chauffé à 980 °C (BB-4A, Omega) présente un rayonnement IR centré sur 2.3 μm qui va jusqu'au rouge visible à l'œil nu. La visualisation de ce rayonnement rouge à la position des filtres et du détecteur a permis de vérifier que les sections de faisceau avaient les bonnes dimensions (un moment d'émotion!) et a permis l'optimisation de l'alignement des miroirs.

3.4.4 Filtres Circulaires Variables

Les filtres circulaires variables (CVFs en anglais pour Circular Variable Filters) sont de type interférentiel passe-bande, dans le sens où chaque aire élémentaire du filtre se comporte comme un filtre passe-bande, ne laissant passer que les photons IR autour d'une certaine longueur d'onde, avec une certaine résolution spectrale. Le principe des filtres repose sur la transmission de manière continue d'une longueur d'onde à une autre. La longueur d'onde transmise et la résolution dépendent de la position angulaire des filtres. Un balayage en longueur d'onde est donc facilement obtenu en faisant tourner les filtres (partie 3.4.5), c'est le principal avantage des filtres circulaires variables. Une relation linéaire entre la longueur d'onde et la position angulaire a été trouvée et a permis la calibration des filtres. C'est l'entreprise américaine OCLI (Optical Coating Laboratory, Inc) qui les a produit (Cesarsky et al. (1996)) et qui a déposé un brevet sur la technique de dépôt du traitement de surface multicouche, de telle sorte que l'épaisseur est contrôlée et varie linéairement avec la position angulaire (US Patents 3 442 572 et 3 617 331 Thelen (1965) et Apfel (1965)). Elle en vendait dans les domaines de longueurs d'ondes visible et infrarouge, mais depuis la fin des années 90 ce n'est plus le cas. Ils ont beaucoup été utilisés comme monochromateur ou encore dans le domaine de la spectroradiométrie (télé-détection d'objets naturels ou d'intérêt militaire, mesure

de la transmittance spectrale de l'atmosphère...). L'entreprise CI systems a reproduit la technologie des filtres circulaires variables (Cabib et al., 2010) et semble maintenant vendre ce produit. Les longueurs d'onde filtrées vont du visible à l'IR moyen (de 400 nm à 15 μm).

Les filtres de FIREFLY sont la copie de ceux présents dans l'instrument ISOCAM du satellite ISO, fournissant une grande partie des spectres d'émission IR astrophysique (cf Cesarsky et al. (1996) et partie 1.5.2.3). Utiliser un tel outil est donc une grande chance pour notre équipe d'astrophysique de laboratoire, dans sa quête de la mesure de spectres reproduisant ceux du milieu interstellaire. Ils sont de forme annulaire, et sont au nombre de trois segments de 90° d'épaisseur 0.6 mm pour le segment 1, 1.65 mm pour le segment 2 et 1.3 mm pour le segment 3. Ils couvrent l'intervalle spectral de 2.45 μm (4073 cm^{-1}) à 14.5 μm (690 cm^{-1}). Les trois segments transmettent sur 2.45–4.55 μm (4073–2195 cm^{-1}), 4.26–7.72 μm (2349–1296 cm^{-1}) et sur 7.69–14.5 μm (1300–690 cm^{-1}).

Dans toute la suite du manuscrit, seul le premier segment de 2.45 μm (4073 cm^{-1}) à 4.55 μm (2195 cm^{-1}) est utilisé. Les deux autres segments n'ont pas été installés. Il permet donc de disperser la fluorescence IR dans la région des elongations CH. On le notera CVF 1. Sa photographie est présentée en figure 3.2. La roue sur laquelle il est fixé mesure 128 mm de diamètre et comporte 255 dents (128*2-1). On l'appelle "roue porte-filtre". Le faux rond de son diamètre, mesuré au comparateur, est 2/10ème de millimètre, ce qui est très peu.



FIGURE 3.2 – Photographie du filtre circulaire variable 2.45-4.55 μm .

La transmission du CVF 1 a été mesurée en fonction de sa position angulaire (donc de la longueur d'onde IR) grâce à un spectromètre à Transformée de Fourier (mesures effectuées par T. Pino et E. Dartois en 2004). La figure 3.3 (haut) présente cette transmission en fonction de la longueur d'onde. Un moyennage sur 12 points (rouge) permet d'obtenir une transmission globalement constante sur la plage de longueur d'onde mesurée (variation sur $\approx \pm 5\%$). La transmission du CVF 1 varie de 82% à 4000 cm^{-1} à 77% à 2213 cm^{-1} , en passant par 74.5% à 3022 cm^{-1} (fig. 3.4). La fonction de réponse spectrale du CVF 1 de l'instrument ISOCAM est présentée en figure 3.3 (bas). La source de cette calibration est l'étoile HIC 96441. La forme de cette réponse spectrale est similaire à celle que l'on a obtenue en haut de la figure 3.3.

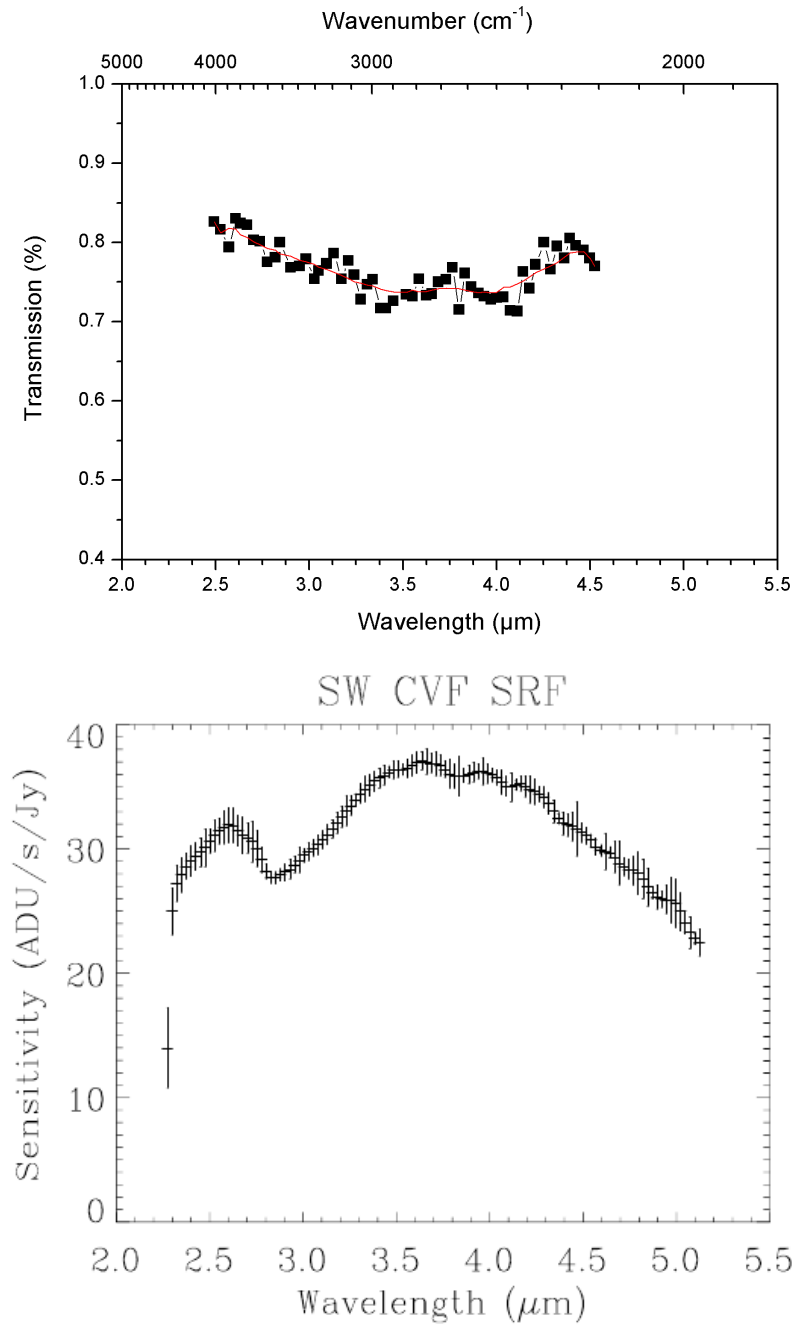


FIGURE 3.3 – Fonction de réponse spectrale du CVF 1 par spectrométrie IR à Transformée de Fourier (*en haut*) et du CVF 1 de l'instrument ISOCAM par photométrie de l'étoile HIC 96441 (*en bas*). Les barres d'erreur (*en bas*) représentent la variance sur les 4 mesures effectuées. Source (*en bas*) : [Blommaert \(2003\)](#).

Pour ne pas dégrader leur résolution, le faisceau IR les traversant ne doit pas dépasser 2.5 mm de hauteur et une ouverture maximale de 30°. Dans ces conditions, la résolution $\delta\lambda$ est directement obtenue par la largeur à mi-hauteur $59 \cdot \sqrt{2 \ln 2} = 69 \text{ cm}^{-1}$ dans la figure 3.4 obtenue par spectrométrie IR à Transformée de Fourier. La résolution

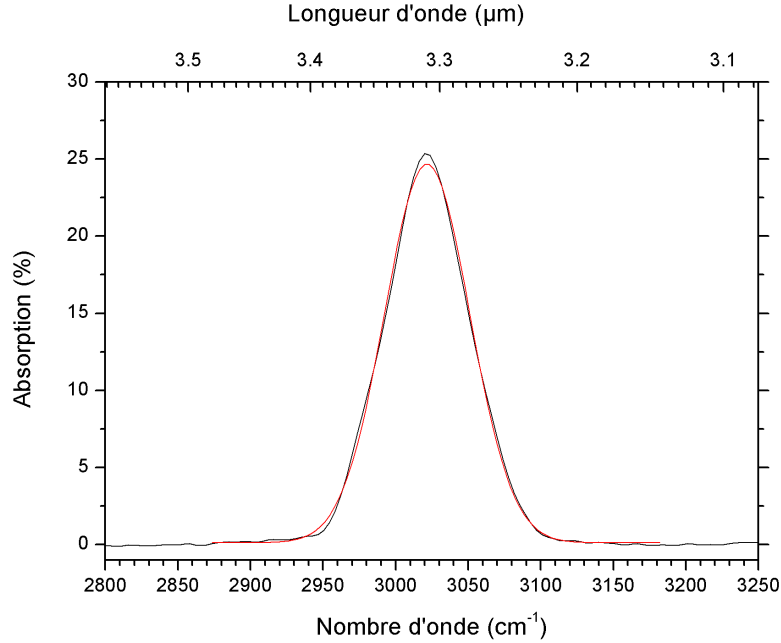


FIGURE 3.4 – Absorption d'une portion du filtre circulaire variable segment 1 (noir) mesurée par spectrométrie IR à Transformée de Fourier et ajustement gaussien (rouge) :

$$0.001 + \frac{18.06}{58.68\sqrt{\pi/2}} e^{-2\left(\frac{\sigma-3021.7}{58.68}\right)^2}.$$

| Longueur d'onde cm^{-1} | μm | Résolution cm^{-1} | μm | Pouvoir de résolution |
|-------------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------------|
| 3830 | 2.61 | 115 | 0.07 | 33 |
| 3022 | 3.31 | 69 | 0.07 | 45 |
| 2375 | 4.21 | 45 | 0.07 | 53 |

TABLE 3.2 – Résolution et pouvoir de résolution du filtre CVF 1 à 3830, 3022 et 2375 cm^{-1} .

à 3022 cm^{-1} (3.31 μm) est donc $\delta\lambda = 69 \text{ cm}^{-1}$ (0.07 μm). Le pouvoir de résolution R est souvent utilisé :

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \quad (3.5)$$

Il est de 45 à 3022 cm^{-1} . La résolution et le pouvoir de résolution aux longueurs d'onde extrêmes du filtre et à 3022 cm^{-1} sont résumés dans la table 3.2.

3.4.5 Rotation motorisée des filtres

Le moteur (et sa boîte de réduction) qui assure la rotation de la roue porte-filtre est de type moteur pas à pas (Vacuum Generators RD6 H XMOT 34). Son couple est de 5 Nm.

Il est placé à l'extérieur de l'enceinte du spectromètre afin d'éviter toute source de chaleur (un chauffage supérieur à 55°C a été mesuré), qui pourrait présenter une source supplémentaire de bruit. Il est donc muni d'une traversée sous vide. L'axe du moteur

| | Nombre de pas moteur | Nombre de dents | Angle (°) | Intervalle spectral (μm) |
|---|----------------------|-----------------|-----------|---------------------------------------|
| 1 | 11475 | 255 | 360 | \emptyset |
| 2 | 2689 | 60 | 84 | 2.1 |
| 3 | 14 | 0.3 | 0.4 | 0.01 |
| 4 | 1 | 0.02 | 0.03 | 0.0008 |

TABLE 3.3 – Equivalences entre le nombre de pas moteur, le nombre de dents de la roue porte-filtre, l'angle de rotation de la roue porte-filtre et l'intervalle en μm dans le filtre CVF 1, dans le cas d'un tour complet de roue porte-filtre (ligne 1), d'un balayage spectral complet du CVF 1 (ligne 2), pour un intervalle spectral typique de balayage (ligne 3) et pour l'intervalle spectral minimal de balayage (ligne 4). L'intervalle spectral n'est pas indiqué pour un tour complet de roue (\emptyset) car le filtre 1 n'est défini que pour un quart de tour.

et l'axe de la roue porte-filtre tournent simultanément grâce à un entraînement par des engrenages. L'axe du moteur est terminé par une roue de 120 dents qui entraîne une roue de 80 dents qui entraîne une roue de 120 dents reliée à un axe parallèle à l'axe du moteur, au bout duquel une roue de 80 dents entraîne la roue porte-filtre (voir schéma 3.1 pour plus de clarté). Les roues de 80 et 120 dents entre les deux axes ont été rajoutées dans un but bien précis. En effet, l'axe de ces engrenages, monté sur des ressorts, permet une mise en contact et un appui constants entre l'axe du moteur et l'axe de la roue porte-filtre. De plus, les ressorts de l'axe des engrenages permettent une déconnexion de l'axe du moteur et de l'axe de la roue porte-filtre en cas de point dur au niveau de l'axe de la roue porte-filtre. Ramon Vasquez a conçu et réalisé ce système ingénieux.

Le moteur fait 400 pas pour faire un tour. Le réducteur intrinsèque au moteur multiplie le nombre de pas par 9, ce qui fait donc 3600 pas moteur pour faire un tour. Comme dit précédemment, l'axe du moteur entraîne l'axe de la roue porte-filtre terminé par une roue à 80 dents. Quand le moteur fait un tour (3600 pas), la roue porte-filtre tourne de 80 dents. La roue porte-filtre faisant 255 dents, il faut 11475 pas moteur ($255 \cdot 3600 / 80$) pour qu'elle fasse un tour. Le nombre de pas moteur, le nombre de dents de la roue porte-filtre et l'angle de rotation sont reportés en première ligne de la table 3.3. On en déduit ces mêmes quantités pour un balayage spectral complet du CVF 1, pour un intervalle spectral typique de balayage et pour l'intervalle minimal de déplacement. On rappelle que la résolution spectrale est $0.07 \mu\text{m}$. Le lien entre le nombre de pas moteur et l'intervalle spectral est obtenu grâce à la calibration. On peut donc dire que les engrenages font office de boîte de réduction et diminuent le déplacement angulaire minimal au niveau de la roue porte-filtre. De cette manière, le déplacement minimal du moteur pas à pas qui est de 0.9° (400 pas pour 1 tour) atteint 0.03° au niveau de la roue porte filtre (ligne 4 de la table 3.3), soit un facteur multiplicateur de 286 875.

La reproductibilité de la rotation de la roue d'un tour sur l'autre n'est pas bonne. En effet, la position de l'absorption du CO_2 vers $4.24 \mu\text{m}$ n'est pas reproductible à une vingtaine de pas près (soit $0.15 \mu\text{m}$), comme illustré en haut de la figure 3.5. Or la résolution du filtre est $0.07 \mu\text{m}$, donc ceci nous a mis sur la piste d'un problème mécanique dans la rotation de la roue porte-filtre. On rappelle que la roue de 80 dents entraîne la roue porte-filtre qui comporte 255 dents. Comme 255 n'est pas un multiple de 80, d'un tour à l'autre, ce ne sont pas les mêmes dents qui s'engastrent. La mauvaise position de l'axe du moteur ou de l'axe de la roue porte-filtre, ou une légère inclinaison des roues en bout d'axe peuvent expliquer cette non reproductibilité. Pour vérifier cela,

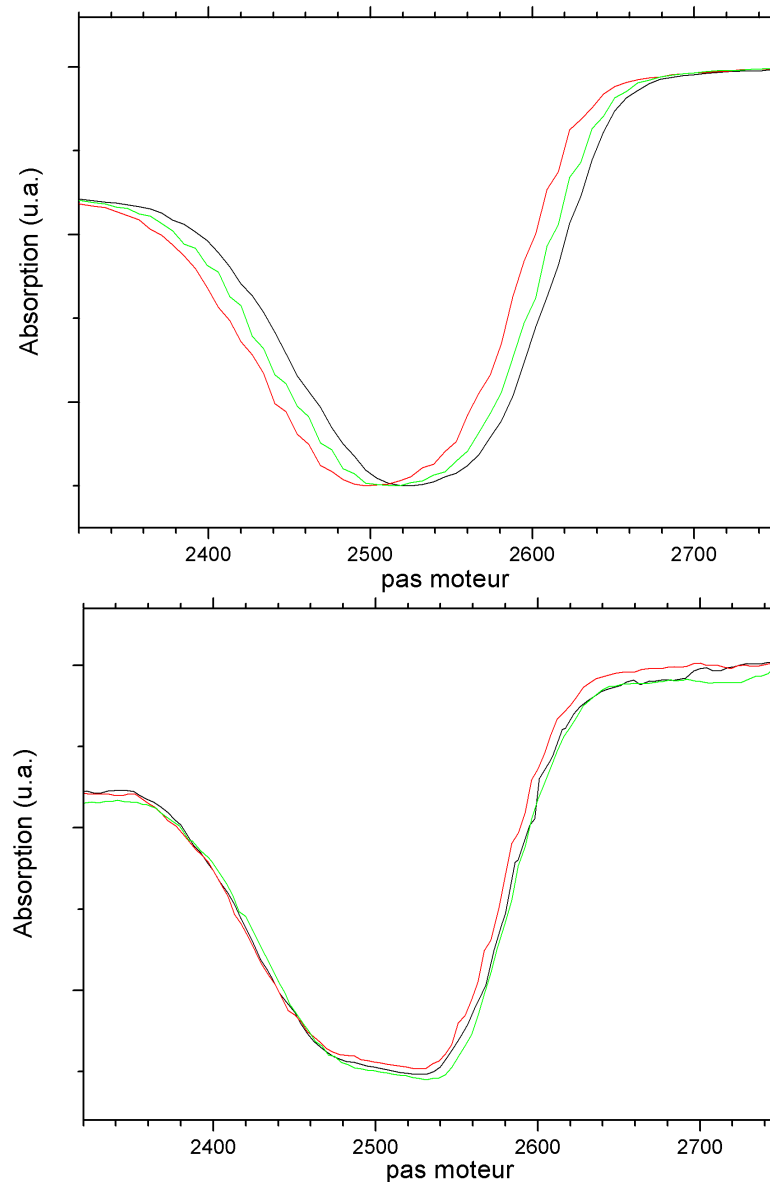


FIGURE 3.5 – Variation de la position de la bande d'absorption du CO_2 en pas moteur du filtre CVF 1 d'un tour à l'autre de roue porte-filtre (*en haut*) et absence de variation après correction par l'algorithme 3.6 (*en bas*).

nous avons comparé les spectres d'absorption du CO_2 dans la même position mécanique exactement. Cette position est obtenue grâce au plus petit commun multiplicateur de 80 et 255, qui impose à la roue porte-filtre de tourner 16 fois. La superposition en position des deux spectres est parfaite, confirmant donc l'hypothèse mécanique. L'une des solutions apportées à ce problème serait donc de faire systématiquement 16 tours entre chaque déplacement. Cependant, cinq minutes sont nécessaires pour faire ces 16 tours. Une étude plus systématique de la variation de la position du filtre en fonction du nombre de tours a donc été faite, et est présentée en figure 3.6. On voit que cette variation est de forme sinusoïdale. La solution apportée à ce problème de reproductibilité

est donc de corriger la position du filtre par la fonction :

$$P_c = P + A \sin \frac{2\pi((255 - 3 \times 80) \times 3600 \times T + P + P_0)}{3600} \quad (3.6)$$

avec P la position naturelle de la roue porte-filtre (entre 1 et 11 475), P_c la position de la roue porte-filtre corrigée par cette formule 3.6, A l'amplitude de la sinusoïde, T le numero du tour (entre 1 et 16) et P_0 un offset (entre 1 et 3600). La différence sur l'absorption du CO_2 avant et après correction par la fonction 3.6 est montrée en comparant les graphiques en haut et en bas de la figure 3.5. Cette correction est gérée par le programme d'acquisition Labview.

La deuxième nécessité pour une bonne reproductibilité en position dans les spectres est la proscription des vibrations du plateau optique du spectromètre. La pompe primaire au sol a donc été posée sur de la mousse et la cellule (soumise au vibrations dues à la pompe) ne touche pas FIREFLY (mais n'est pas trop éloignée pour ne pas trop perdre de photons IR).

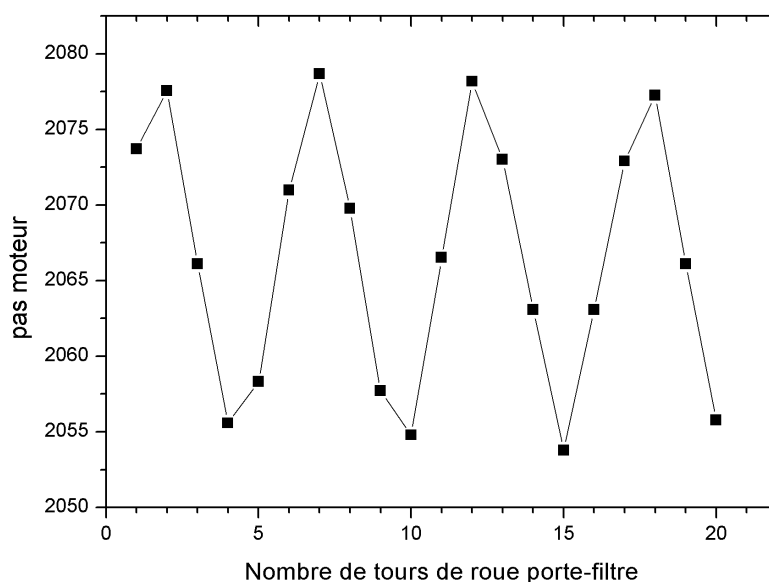


FIGURE 3.6 – Variation sinusoïdale de la position en pas moteur du filtre CVF 1 d'un tour à l'autre de roue porte-filtre.

3.4.6 Détecteur

Les détecteurs IR de type InSb (Antimoniure d'Indium) et HgCdTe (encore appelé HCT ou MCT pour Mercure-Cadmium-Tellure) sont très utilisés dans les systèmes de détection IR, par exemple dans le domaine militaire pour les combats de nuit ou le guidage de missiles. L'élément sensible (InSb ou MCT) est un semi-conducteur. Ce sont des détecteurs quantiques basés sur la création d'un électron par absorption d'un photon IR (l'autre type de détecteur IR étant les détecteurs thermiques, basés sur la mesure d'un échauffement). Plus précisément, le principe d'un détecteur InSb est basé sur l'effet photovoltaïque : si l'énergie du photon IR excède la bande d'énergie interdite, une paire électron-trou est créée, et donc un potentiel dans la jonction P-N, se comportant

alors comme une source de courant. Le principe d'un détecteur MCT est basé sur l'effet photoconductif : les photons IR d'énergies supérieures à la bande interdite excitent les électrons de la bande de valence. Les électrons passent alors dans la bande de conduction en augmentant ainsi la conductivité du matériau du détecteur.

La spécificité du détecteur de FIREFLY (IR Associates) est qu'il contient à la fois l'élément sensible InSb et MCT. Le faisceau IR est divisé en deux grâce à une lame séparatrice. Le même détecteur permet donc d'obtenir des spectres entre 2.5 et 20 μm . Comme déjà dit précédemment (partie 3.4.4), seul le filtre CVF 1 (2.45-4.55 μm) est utilisé, par conséquent seul le détecteur InSb (2.5 à 5.5 μm) est utilisé (plus précisément, seul son préamplificateur est alimenté).

La courbe de réponse du détecteur InSb est montrée en figure 3.7 (donnée d'IR Associates). Elle est maximale à 5 μm (donné à titre indicatif car cette longueur d'onde est non dispersée par le filtre CVF 1), 58 % à 3.3 μm , chute à 13 % à 2.9 μm et remonte légèrement à 22 % à 2.5 μm . A son retour de réparation, la forme de la courbe de réponse a un peu changé et son amplitude a un peu baissé (comparaison des courbes noires et rouges).

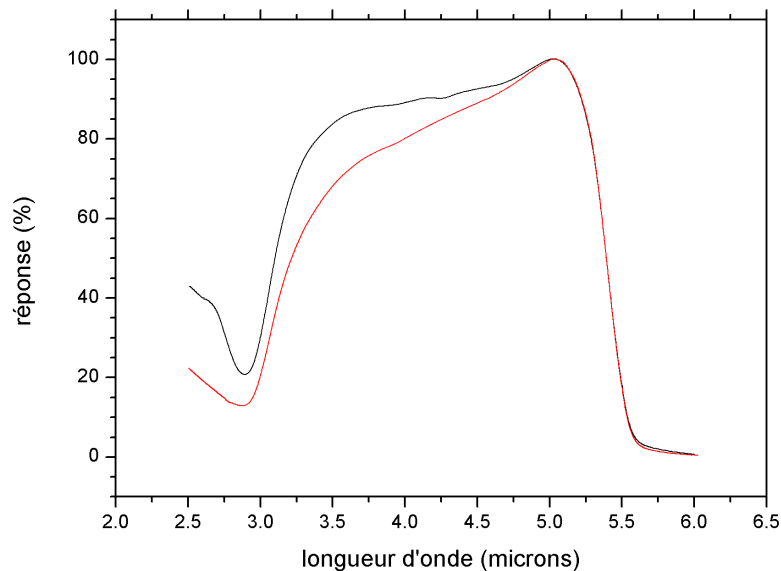


FIGURE 3.7 – Courbe de réponse du détecteur InSb (*Noir*, avant la réparation d'automne 2011; *Rouge*, après réparation.)

Son champ de vue est 70°. Sa fenêtre d'entrée est en ZnSeW.

Il comporte un dewar permettant de refroidir l'élément sensible du détecteur. Sa tenue au froid est de 8h. L'élément sensible est sous vide. Un dépôt de glace d'eau à l'intérieur du détecteur diminue l'intensité détectée autour de 3.1 μm . Ceci a montré la présence d'une fuite du détecteur. Ce problème de fuite a été réparé par IR Associates entre septembre 2011 et fin novembre 2011. La différence de spectre avec et sans dépôt de glace est présentée en figure 3.8. La diminution à 3.3 μm (notre zone d'intérêt) est de 35%. Une autre conséquence de cette réparation est la plus grande tenue au froid : entre le soir et le matin, typiquement au bout d'une quinzaine d'heures, le détecteur est encore froid (au toucher de sa paroi extérieure). Ce renvoi du détecteur a également été l'occasion de mettre à la même masse le doigt froid et la sortie électrique (de type SMA)

vers le préamplificateur. Plus de détails sur la masse de l'expérience seront évoqués en partie 3.5.3. Ceci est un oubli de construction, et aurait dû être fait dès la vente du détecteur (ce dewar est généralement utilisé dans d'autres types d'applications).

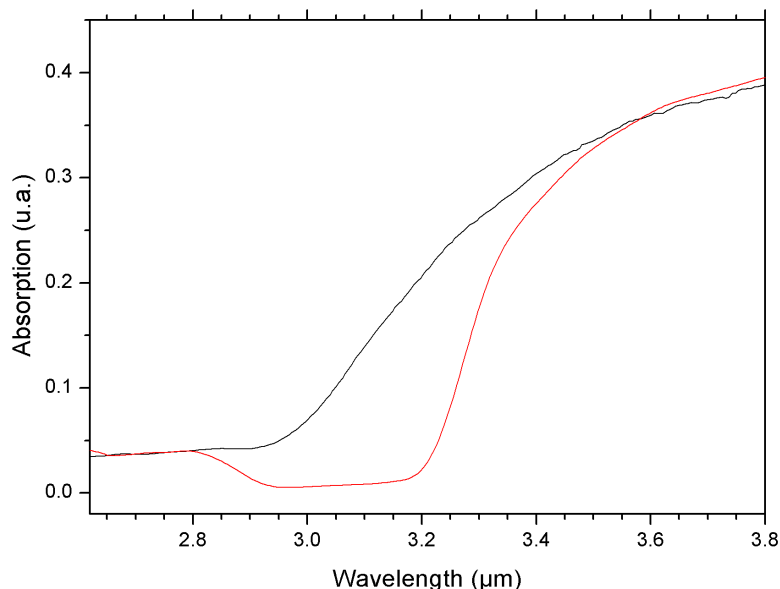


FIGURE 3.8 – Spectre d'absorption avant purge du détecteur (avec dépôt de glace) en rouge et après purge en noir.

Les caractéristiques électriques du détecteur sont une résistance supérieure à 200 k Ω et une capacité inférieure à 400 pF. Le détecteur InSb est relié à un préamplificateur InSb-1000, dont la bande passante est 1.5 Hz-20 kHz, soit dans le domaine temporel 50 μ s-0.7 s. Ce préamplificateur ne donne pas accès aux temps plus courts que ceux de l'ordre de la μ s (le gain n'est plus dans sa zone de linéarité), et déforme temporellement le signal aux temps courts. Un second préamplificateur dont la bande passante est plus grande (1.5 Hz-1 MHz, soit 1 μ s-0.7 s) a été acheté. Il donne donc un temps de réponse plus rapide que le préamplificateur 1.5 Hz-20 kHz, et permet de sonder des dynamiques moléculaires sur des temps plus courts. Théoriquement, le signal sur bruit du préamplificateur 1.5 Hz-1 MHz est inférieur au signal/bruit du préamplificateur de 1.5 Hz-20 kHz. En effet, le bruit, intégré sur toute la bande passante, est supérieur pour le préamplificateur 1.5 Hz-1 MHz. Le problème est que le signal en sortie du préamplificateur 1.5 Hz-1 MHz connecté au détecteur IR est saturé à 864 kHz (correspondant à une période de 1.16 μ s), rendant son utilisation impossible en l'état. Des tests ont été effectués en dehors de la salle d'expérience, et avec un couplage à un autre détecteur IR, et ce signal de saturation était toujours présent. La source émettrice serait l'antenne à Palaiseau de France Bleu Paris (ondes moyennes AM), d'une puissance de 300 kW. Une solution serait de construire une cage de Faraday autour du spectromètre, avec le bon paramètre de maille pour bloquer cette fréquence parasite. Le couplage alimentation-préamplificateur va être revu pour éviter cela. Dans toute la suite, seul le préamplificateur 1.5 Hz-20 kHz a été utilisé. Sa photographie est montrée en figure 3.9.

On distingue trois branchements : alimentation en +15 V et -15 V, et sa mise à la masse (GND). Une alimentation continue délivrant une tension de ± 15 V a été

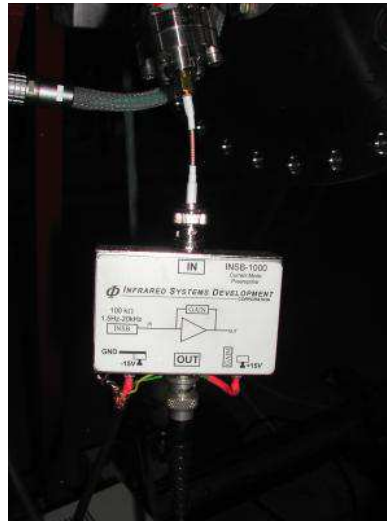


FIGURE 3.9 – Préamplificateur à bande passante 1.5 Hz–20 kHz. On distingue les branchements BNC en entrée et en sortie du préamplificateur. On voit également les soudures des câbles d'alimentation du préamplificateur en ± 15 V.

construite par J. Vincent. L'entrée du préamplificateur est le courant venant du détecteur InSb, et sa sortie est une tension allant soit vers un amplificateur à détection synchrone, soit vers la carte d'acquisition. L'impédance de l'appareil relié au préamplificateur doit être supérieure à 50Ω , ce qui est le cas puisque celle de la carte d'acquisition et de l'amplificateur à détection synchrone valent 50Ω . Le gain du préamplificateur réglé d'usine est 5. La tension crête-crête de saturation du détecteur est donnée à 3 V multiplié par le gain du préamplificateur, soit 15 V. Un signal continu (de fréquence nulle) est donc filtré, c'est-à-dire que le détecteur ne voit pas les signaux continus, ni les offsets. Les signaux sont toujours centrés sur zéro. Il faut donc distinguer deux cas : soit la source IR est continue (exemple du corps noir) et il faut donc volontairement la rendre discontinue grâce à une fourchette ; soit la source IR est pulsée (suite à l'excitation UV pulsée).

3.5 Configurations de l'expérience et système d'acquisition

Le spectromètre FIREFLY est utilisable dans deux configurations possibles : mesure de l'absorption IR et de l'émission IR. Elles sont schématisées dans la figure 3.10.

- Dans la configuration absorption IR, la source utilisée est une lampe de type corps noir (BB-4A, Omega) pouvant être chauffée jusqu'à 980°C . On l'a utilisée à 600°C . Elle délivre un flux de photons bien contrôlé (contrairement à un global). Le hachage du signal IR émis par le corps noir et traversant la cellule est effectué par une fourchette à 200 Hz, soit à une période de 5 ms (AGC-200). C'est une nécessité pour être vu par le détecteur. Le signal est donc modulé par une sinusoïde à 200 Hz. La démodulation de ce signal est effectuée grâce à un amplificateur à détection synchrone ("lock-in amplifier" en Anglais, modèle 7225 DSP). La tension du détecteur IR préamplifié est câblée sur l'entrée "A" de l'amplificateur et la sinusoïde de la fourchette (monitor) sur l'entrée "Ref In" de l'amplificateur. L'impédance de la sinusoïde doit impérativement être de 50 Ohms pour éviter que l'amplificateur ne

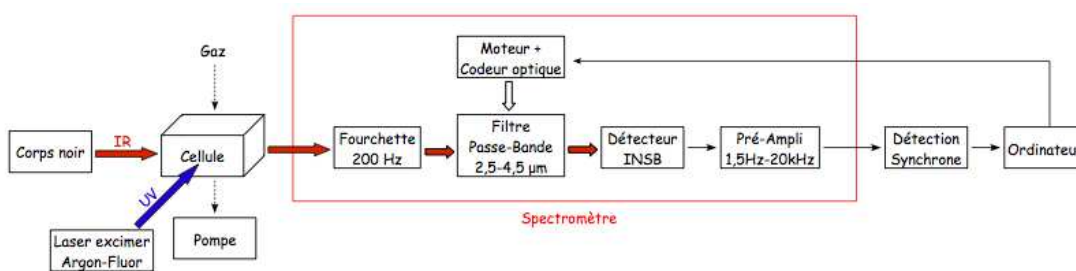


FIGURE 3.10 – Schéma synthétique de FIREFLY et son système d'acquisition. Voir texte pour plus de détails. Schéma réalisé par Pierre Colin-Lalu.

se déverrouille (“unlocked reference”). On récupère ainsi la composante continue IR qui est enregistrée en fonction de la longueur d’onde IR filtrée grâce à une carte d’acquisition pilotée par un programme Labview.

- Dans la configuration de mesure de l’émission IR *dispersée*, la source IR est la fluorescence des molécules de la cellule après excitation UV (laser pulsé). Il est bien évident que le corps noir n’est pas utilisé. L’excitation UV étant pulsée, la fluorescence l’est également, donc la fourchette et l’amplificateur n’ont pas été utilisés. Le signal sortant du détecteur et du préamplificateur est donc directement relié à la carte d’acquisition. L’émission IR résolue en temps est enregistrée pour chaque longueur d’onde IR filtrée. Dans le cas de l’utilisation de l’excimer à 193 nm, l’acquisition est déclenchée par un signal créneau synchronisé avec le laser. Ce déclenchement améliore le signal sur bruit par rapport au déclenchement sur le signal de sortie du laser (trig out). Dans le cas de l’utilisation du laser à colorant, le meilleur déclenchement est par photodiode.

Dans la configuration de mesure de l’excitation de fluorescence IR, l’intégrale de l’émission IR temporelle est enregistrée en fonction de la longueur d’onde UV balayée. L’émission IR n’est donc pas enregistrée en fonction du temps. Le déclenchement s’effectue sur le Q switch du laser de pompe du laser à colorant.

Deux photographies du spectromètre et de son environnement sont montrées en figure 3.11. Quelques détails sont développés dans les prochains paragraphes.

3.5.1 Hachage et détection synchrone

Dans la configuration absorption, le hachage du signal IR est effectué par une fourchette à 200 Hz, soit à une période de 5 ms (AGC-200). Elle est constituée de deux plaques métalliques (fig. 3.12) qui vibrent selon un mouvement de ciseaux, chacune passant devant l’autre et bloquant alors la lumière IR. Elle est fournie avec un boîtier qui a 2 sorties : *output* excite la fourchette et *monitor* permet de visualiser le signal excitateur de la fourchette en phase (output). Cette sinusoïde est d’amplitude 5V et de fréquence 200 Hz. Il faut bien veiller à ce que la fourchette soit éclairée sur toute sa hauteur afin qu’elle ne coupe que 10% de la lumière, et pas plus. La différence sur les signaux après la fourchette éclairée sur 3 mm et après la fourchette éclairée sur plus de 5 mm (c’est-à-dire sur toute sa hauteur) est présentée respectivement en haut et en bas de la figure 3.13. L’ajustement est fait grâce au réglage de l’amplitude de la sinusoïde excitatrice.

Dans le couplage avec la flamme, l’excitation UV sera en contrepropagation du fais-

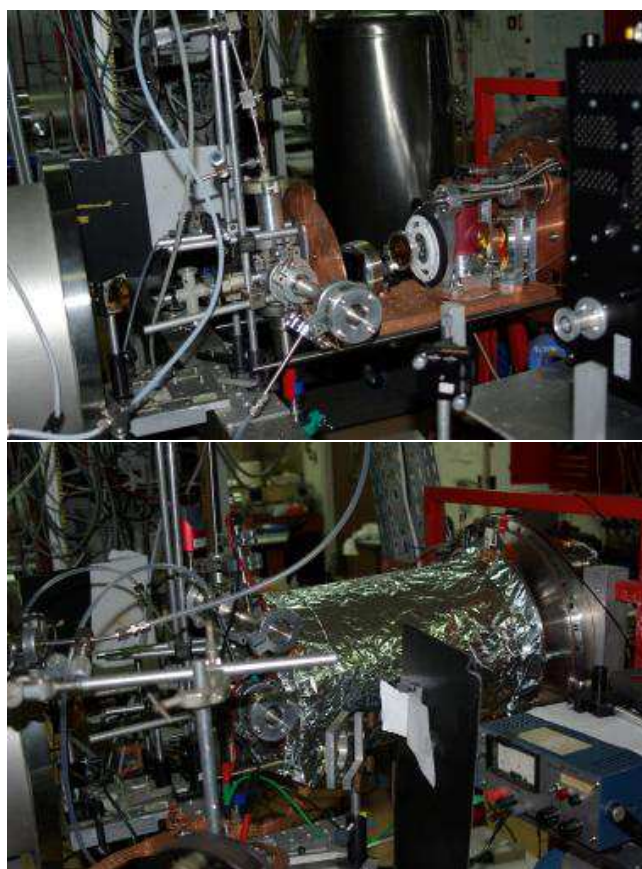


FIGURE 3.11 – Mise en évidence de l'évolution de l'environnement du spectromètre : absorption ou émission après excitation à 193 nm (*en haut*) et émission après excitation accordable entre 237 et 249 nm (*en bas*). Le spectromètre est recouvert d'aluminium dans la photographie du bas dans un souci de compatibilité électromagnétique (cf partie 3.5.3). On distingue à droite l'alimentation du réservoir chauffé dans la cellule (non visible).

ceau moléculaire. L'émission IR pourra ainsi venir de molécules excitées à différentes distances de la zone de détection, créant donc un faisceau IR quasi-continu. La fourchette sera alors utilisée pour hacher ce signal quasi continu. Lorsque le spectromètre sera refroidi pour détecter l'émission IR dans la zone 5-14.5 μm , l'émission thermique de l'environnement de FIREFLY sera alors la source principale de bruit. La fourchette aura également le rôle de séparer le signal d'émission IR (haché) du bruit dû au rayonnement de l'environnement de FIREFLY (non haché).

L'amplificateur à détection synchrone est un appareil complexe qui a principalement été utilisé pour récupérer la composante continue du signal IR provenant du corps noir. Des essais sur l'émission IR ont été effectués, mais n'ont pas amélioré le signal sur bruit par rapport à la détection directe. De plus, les déclins de fluorescence étaient déformés. La constante de temps (Time constant) correspond à une fréquence d'échantillonnage, elle sera donc présente dans le signal démodulé. Plus précisément, elle est liée au filtre de sortie qui est de type passe-bas. Si on sélectionne une constante de temps de 1 s (utilisée pour l'absorption), ne sortiront du lock in que les fréquences < 1 Hz.

Les paramètres que l'on a utilisés pour les mesures en absorption sont : un gain

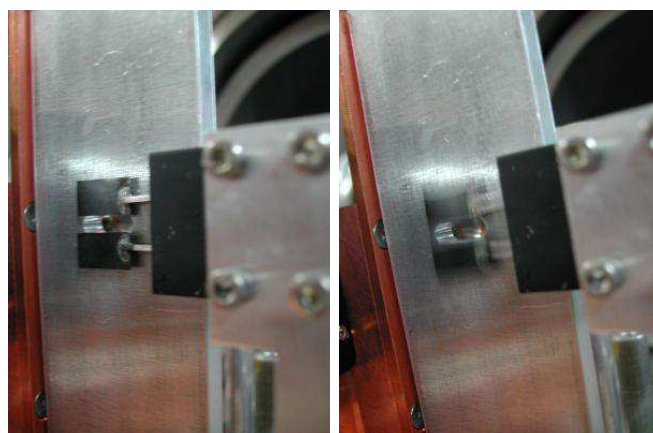


FIGURE 3.12 – Fourchette à l'arrêt (à gauche) et vibrant à 200 Hz (à droite), donnant cet aspect flou à la photographie. Elle est placée devant une fente rectangulaire aux bords arrondis représentant la fente de sortie du collecteur.

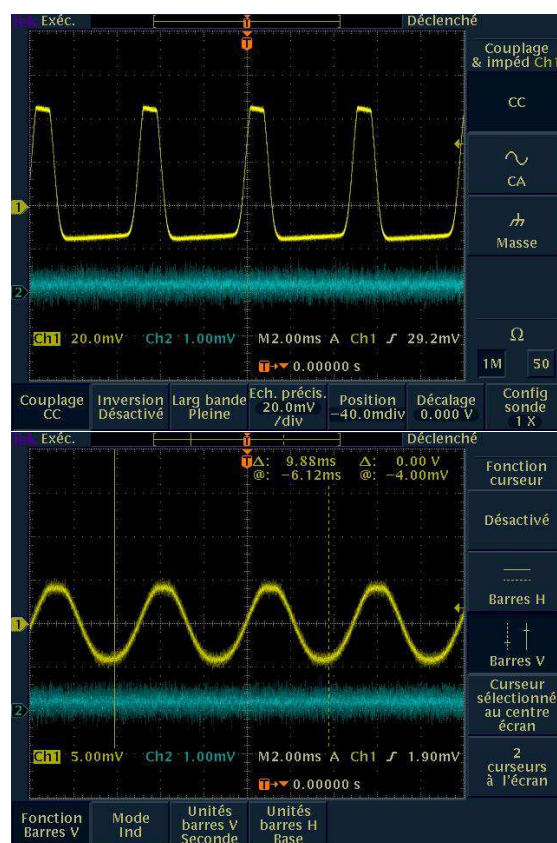


FIGURE 3.13 – Influence de l'éclairage de la fourchette sur la quantité de lumière transmise (courbe jaune). *Haut*, fourchette éclairée sur 3 mm; *Bas*, fourchette éclairée sur plus de 5 mm (c'est-à-dire sur toute sa hauteur). Les photons après la fourchette sont vus par une photodiode rapide.

de 0 dB et une sensibilité de 500 mV. Selon la dynamique temporelle du signal, la sortie de l'amplificateur est CH1 ($> 160 \mu\text{s}$) ou FAST X ($< 160 \mu\text{s}$). CH2 et FAST Y sont en quadrature de phase par rapport à CH1 et FAST X respectivement. Plus précisément, on peut régler la sortie du préamplificateur en module des deux quadratures de phase $MAG = \sqrt{X^2 + Y^2}$ ou en X, et régler leur phase. Pour les dynamiques rapides, l'amplificateur ne permet pas d'obtenir de module en sortie. Cette fonctionnalité a été implémentée dans le programme Labview par J. Vincent.

3.5.2 Système d'acquisition

3.5.2.1 Contrôle en position des CVFs

Deux possibilités de contrôle de la position angulaire de la roue ont été développées. La première repose sur le repérage d'un certain point de la roue par une languette métallique qui passe devant des fibres optiques sans gaines de protection et résistantes au froid. Ceci a pour effet de bloquer la lumière. La consigne d'arrêt est alors envoyée au moteur. Cependant le moteur ne s'arrête pas toujours au même endroit, ce qui dégrade dramatiquement la reproductibilité des mesures. D'où le développement d'une seconde possibilité de contrôle de la position angulaire du filtre, qui s'est avérée plus précise et qui a donc été la plus utilisée, basée sur un codeur optique (Avago Technologies HEDS 5540) qui renvoie, en absolu, le pas moteur. Il est fixé sur l'arbre du moteur pas à pas (photographie 3.14). Rappelons que le moteur, avant réducteur, compte 400 pas. Comme le codeur possède deux chaînes, il compte donc sur 800 pas. Il peut donc être amené à diviser par 2 un nombre impair, l'arrondi s'effectue toujours à la valeur inférieure. Concrètement, le codeur renvoie un bit à chaque pas de moteur. Le codeur est géré par un microcontrôleur d'interface périphérique PIC (Peripheral Interface Controller). Le schéma 3.15 illustre la communication entre le codeur optique, l'ordinateur et le microcontrôleur. Il doit toujours être alimenté électriquement, afin de ne pas perdre la position en cours du moteur, et donc la calibration du filtre. La gestion de son alimentation est donc primordiale. Elle s'effectue par le courant secteur ou par une batterie Lithium (3V 2A) en cas de coupure de courant (schéma 3.15). La batterie a une autonomie d'un jour environ. Ce système, constituant le driver du codeur, a été mis en place par J. Vincent. Le microcontrôleur est donc couplé à un dispositif de batterie avec un chargeur embarqué pour pouvoir surveiller à tout moment l'état de charge du codeur optique. Dans le cas de figure où l'autonomie de la batterie ne serait pas suffisante, une alerte informerait l'utilisateur que le microcontrôleur a perdu la position du codeur optique. Comme le programme d'acquisition garde une trace des dernières positions connues du codeur dans un fichier, la dernière position du moteur peut être retrouvée et une nouvelle procédure de calibration est évitée. L'initialisation du codeur et de la fibre optique se correspondent, ce dernier outil constituant une solution de secours. La calibration a donc été effectuée en se reposant sur l'utilisation du codeur optique, plus précise. Sa mise en place s'est étalée sur plus de deux ans.

Un driver est également associé au moteur. Il contient une partie logique (développée par J. Vincent dans un programme Labview), et une partie alimentation du moteur (4.7 A, fonctionnant uniquement si le driver est relié au moteur). Lors des séances d'acquisition, le programme Labview interroge le microcontrôleur via une interface série RS-232 pour connaître la position précise de la roue porte filtre et donc des filtres, donner l'ordre de se déplacer, et vérifier que le déplacement s'est bien effectué. Ceci est rendu possible grâce aux communications séries entre le moteur et l'ordinateur, ainsi qu'entre le codeur

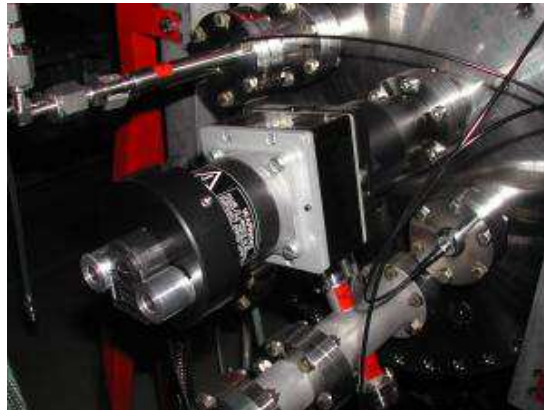


FIGURE 3.14 – Codeur optique, moteur et réducteur (de gauche à droite).

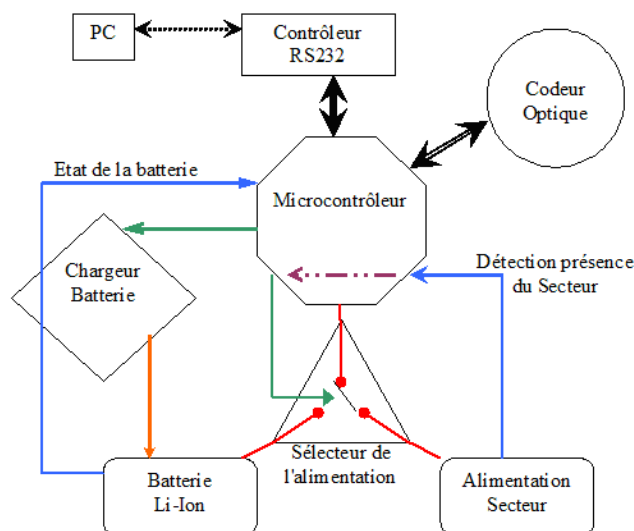


FIGURE 3.15 – Schéma logique simplifié de la gestion de l'alimentation du codeur (sur batterie ou sur secteur) et de son contrôle. Les commandes sont en vert et violet, les retours d'état en bleu, l'alimentation en rouge et les communications en double flèche. Schéma réalisé par J. Vincent.

et l'ordinateur. Les étapes successives, schématisées en figure 3.16, sont les suivantes :

1. L'ordinateur envoie l'ordre de déplacement d'un certain nombre de pas au driver du moteur.
2. Le driver du moteur émet les signaux analogiques pour faire bouger le moteur du nombre de pas défini.
3. Le codeur renseigne son driver des mouvements perçus.
4. Le PC demande la position au driver du codeur qui lui renvoie la position exacte du moteur. La communication entre le PC et le codeur (flèche 4 du schéma 3.16)

est détaillée dans le schéma 3.15.

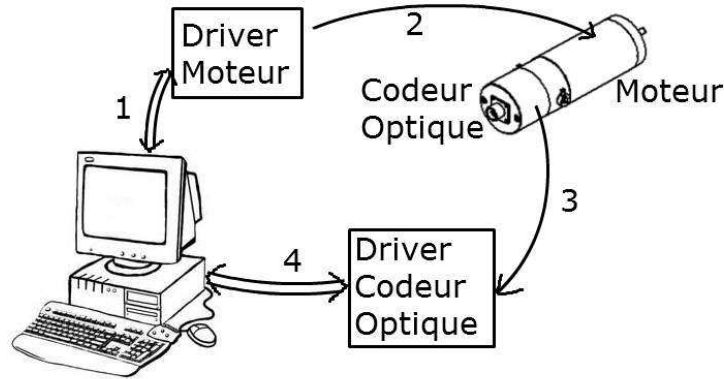


FIGURE 3.16 – Schéma logique simplifié des communications séries entre le PC, le driver du moteur et le driver du codeur (doubles flèches) et des communications analogiques entre le driver du moteur et le moteur et entre le codeur et son driver (simples flèches). Schéma réalisé par J. Vincent.

Quand on allume le driver, il faut systématiquement lancer ensuite le programme Labview qui contrôle la diminution de la vitesse de rotation du moteur pour ménager sa mécanique. Il reste toujours sous tension, dans le but de rester verrouillé en phase, et donc d'éviter tout déplacement non désiré. Deux types de déplacements peuvent être effectués : un déplacement ponctuel à la longueur d'onde désirée, ou un déplacement continu entre deux longueurs d'onde. Dans ce dernier cas, nous rentrons comme paramètre le pas en longueur d'onde qui est converti en nombre de pas moteur. Durant un balayage, la consigne de faire ce nombre *constant* de pas est donnée au moteur. Le codeur précise si un pas est rajouté ou omis (ou alors si le bon nombre de pas a été effectué). Dans ce cas, la commande d'omettre ou rajouter ce pas est alors lancée. Un tour de roue à vitesse maximale, c'est-à-dire sans déplacement régulier d'une longueur d'onde à l'autre, prend 18 secondes environ. Le sens de rotation de la roue est toujours le sens horaire, quand on regarde la roue dans le sens de déplacement du faisceau IR. À cause du système d'engrenages, le sens de rotation du moteur est unique. Le filtre CVF 1 est positionné tel que le balayage s'effectue en longueurs d'ondes décroissantes, donc en énergie croissante.

3.5.2.2 Enregistrement des signaux physiques

La carte d'acquisition Acqiris DC438 (référence Agilent Technologies U1066A-002) a été utilisée. C'est un Convertisseur Analogique Numérique (Analog to Digital Converter en anglais) qui permet de transformer une grandeur physique réelle, (dans notre cas une tension) en un signal numérique codé sur n bits. La précision P est fonction de la plage de tension maximale U_{max} et du nombre de bits n , selon la formule :

$$P = \frac{U_{max}}{2^n} \quad (3.7)$$

Elle est de haute résolution puisque définie sur 12 bits. La précision est de 1,2 mV sur une plage de 5 V, ou encore $50 \mu\text{V}$ sur une plage de 200 mV. Son taux d'échantillonnage est $2 \cdot 10^8$ points par secondes et cela sur deux voies différentes et synchrones.

Un programme Labview (version 7.1) permet l'enregistrement temporel et spectral du signal issu du détecteur (ou du lock in pour les mesures en absorption IR), sur deux voies simultanément. Ce programme a été développé par Julien Vincent. Tous les paramètres d'acquisition (nombre de points, calibre...) sont sauvegardés d'une fois sur l'autre. Pour éviter les problèmes de dépassement de mémoire physique de l'ordinateur, les fichiers sont enregistrés sous format binaire. Julien Vincent a développé un programme qui permet de les convertir de binaire à ASCII.

3.5.3 Vers de plus grands rapports signal/bruit

La fréquence du laser à excimère est ajustable entre 1 Hz et 300 Hz en déclenchement externe. A 25 Hz, l'énergie par impulsion est plus grande qu'à 300 Hz, mais le temps d'acquisition est 12 fois plus grand. De plus, un bruit radiofréquence de la décharge du laser à excimère est capté par le détecteur IR et le préamplificateur. Il est visible entre 0 et $14 \mu\text{s}$ dans la figure 3.17. Il possède une partie positive et négative. L'amplitude positive de ce bruit est fonction de la fréquence du laser à excimère, comme montré dans la figure 3.18. Ce bruit est maximal vers 100 Hz et minimal vers 50 Hz. Pour que les acquisitions ne soient pas trop longues, on s'est donc placé à 200 Hz.

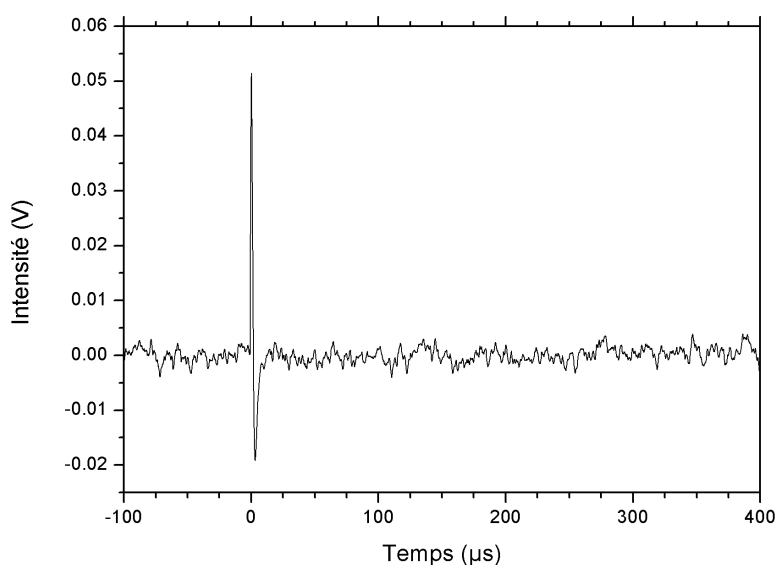


FIGURE 3.17 – Bruit radiofréquence du laser à excimère (entre 0 et $14 \mu\text{s}$) capté par le détecteur IR et le préamplificateur en fonction du temps.

Le contrôle de l'émission et de la réception des ondes parasites constitue le domaine de la compatibilité électromagnétique (abréviation CEM). Deux principales actions ont été menées :

- un blindage du spectromètre par une partie du capot en cuivre et de l'aluminium ainsi que du préamplificateur par du scotch en cuivre (Figures 3.11 en bas et 3.19) ;
- un blindage de tous les câbles (RS-232).

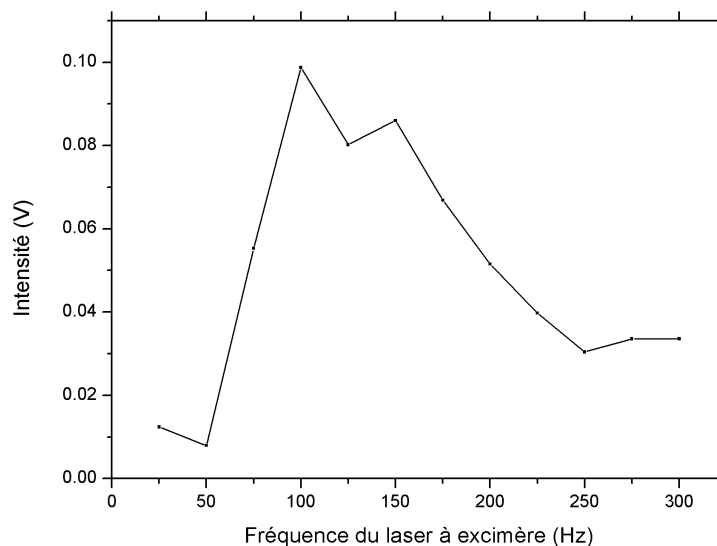


FIGURE 3.18 – Variation de l'amplitude du bruit radiofréquence du laser à excimère capté par le détecteur IR et le préamplificateur en fonction de la fréquence du laser.

- une mise à la masse commune de tous les appareils électriques (laser, alimentations, ordinateur...) et des éléments métalliques de l'expérience : tout a été relié par des tresses en cuivre, qui ne doivent pas être trop longues pour conserver leur efficacité de mise à la masse commune (figure 3.11, en bas de la photographie du bas et figure 3.19). L'idée de tout mettre à la même masse vient du fait qu'une masse n'est jamais fixée, par contre la fluctuation d'une masse commune ne se verra pas puisqu'elle aura lieu pour tous les appareils en même temps. Le choix de la masse commune est important : une prise de terre est présente dans la pièce, mais elle est moins "propre" que la prise de terre du courant secteur. Tous les appareils électriques sont donc branchés sur le même circuit d'alimentation électrique.

3.5.3.1 Calibration

Pour calibrer le spectromètre, on a mesuré tout d'abord l'absorption du CO_2 (élongations CO à $\approx 2340 \text{ cm}^{-1}$) et de l'éthanol (élongations OH à 3670 cm^{-1}) contenus dans la cellule à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Elle est montrée en figure 3.20. Ensuite, on a trouvé la relation linéaire entre la position angulaire et la longueur d'onde IR de telle sorte que l'absorption mesurée par notre instrument se superpose à celle donnée dans le NIST (figure 3.21). Afin que le faisceau IR soit toujours transmis au même endroit du filtre, un diaphragme rectangulaire a été construit et est positionné devant le filtre. La reproductibilité d'une mesure à l'autre est estimée à 4 cm^{-1} .

La mesure de l'absorption du benzène a ensuite pu être effectuée, avec la même configuration d'expérience. Elle est comparée à celle fournie par le NIST en figure 3.22. Une contamination du benzène crée une bande vers $3.45 \mu\text{m}$, bien visible dans notre spectre. Son origine n'est pas identifiée. Les résultats de cette thèse ont été obtenus avec deux bouteilles de benzène différentes. Ces calibrations ont été effectuées avec la première, la deuxième bouteille n'a toujours pas été contrôlée. La calibration contient la

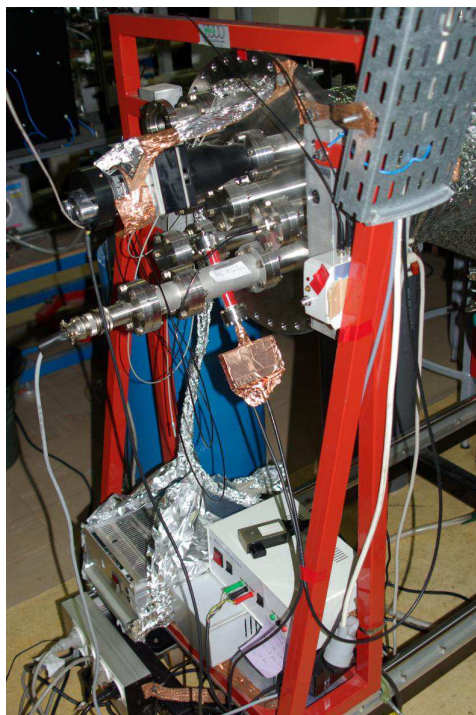


FIGURE 3.19 – Blindage des câbles et du préamplificateur et mise à la masse commune (par contact ou par une liaison de tresse en cuivre) des éléments métalliques et des alimentations (en bas).

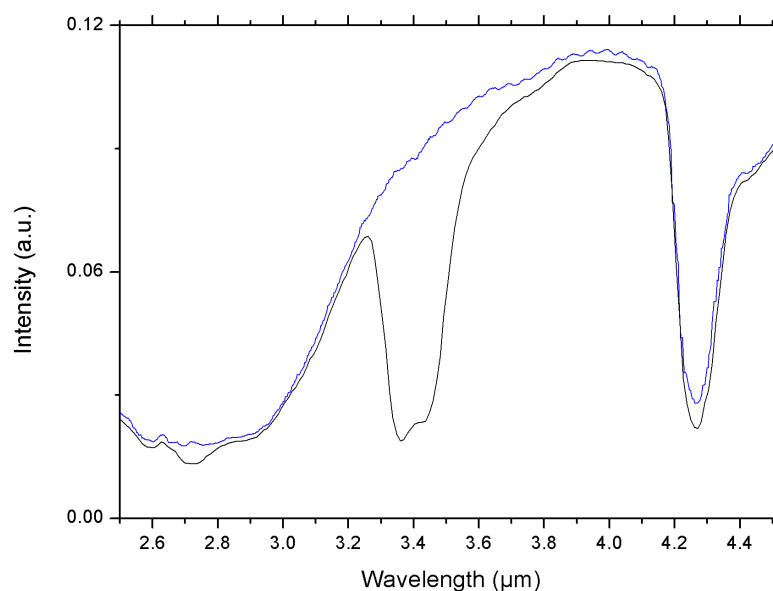


FIGURE 3.20 – Spectres bruts d'absorption du CO₂ et de l'éthanol (mesure FIREFLY, *en noir*). Spectre brut de référence, cellule pompée (*en bleu*).

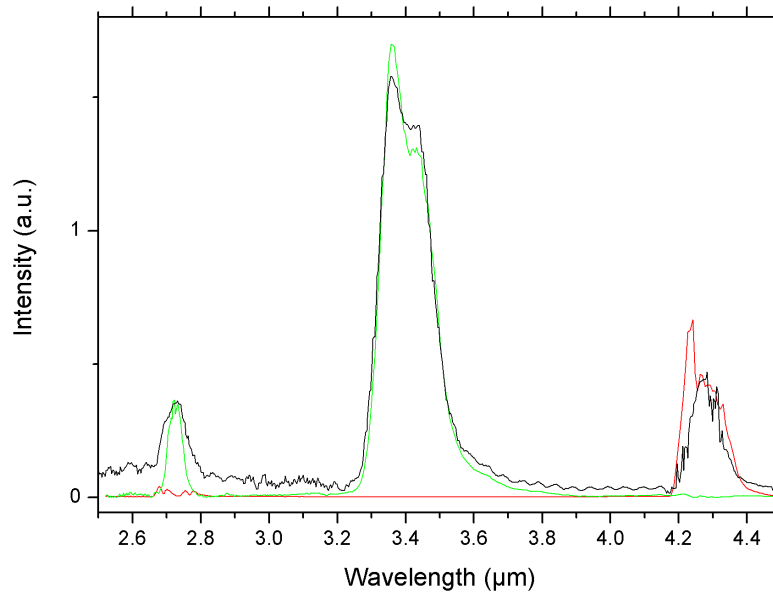


FIGURE 3.21 – Spectres d'absorbance du CO_2 ($4.27 \mu\text{m}$) et de l'éthanol ($\approx 3.4 \mu\text{m}$ et $2.72 \mu\text{m}$). Mesure FIREFLY (*en noir*), mesure NIST de l'éthanol (*en vert*) et mesure NIST du CO_2 (*en rouge*).

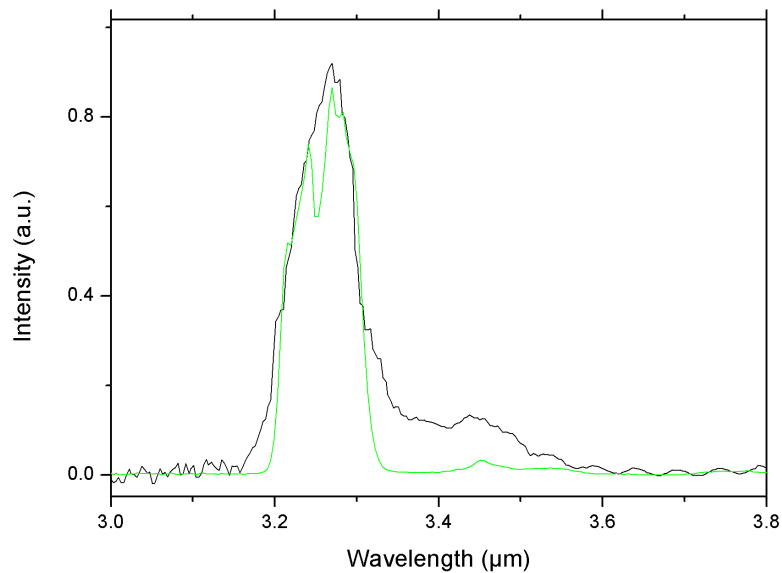


FIGURE 3.22 – Spectres d'absorbance du benzène mesuré par FIREFLY (*en noir*) et du NIST (*en vert*).

correction par la fonction d'appareil. En émission, cette correction reste à faire (il faut élaborer une fonction d'appareil).

3.6 Conclusions

Ce chapitre a présenté le spectromètre FIREFLY (**F**luorescence in the **I**nfra**R**ed from **E**xcited **F**LYing molecules), avec chacun de ses composants. Quelques étapes clés dans la compréhension de certains de ses éléments et dans sa mise au point ont été détaillées. Son développement a été le fruit d'un travail instrumental en forte interaction avec les services techniques. Sa calibration en longueur d'onde est contrôlée et reproductible d'une acquisition à l'autre. La résolution de l'instrument est 69 cm^{-1} ($0.07 \mu\text{m}$) à 3022 cm^{-1} ($3.3 \mu\text{m}$). Sa sensibilité apparente a été augmentée.

L'expérience qui s'est construite autour du spectromètre comprend une cellule contenant la molécule aromatique à analyser. Deux grands types de laser ont fourni les photons UV nécessaires à l'excitation : un laser excimère à 193 nm et un laser à colorant accordable (utilisé entre 237 et 249 nm). Les résultats obtenus grâce à cette expérience sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

L'Emission infrarouge, un chemin de relaxation de l'énergie

Physics is like sex. Sure, it may give some practical results, but that's not why we do it.

Richard P. Feynman

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Traitement des données d'émission IR temporelle et spectrale | 90 |
| 4.2 | Emission infrarouge du benzène et étude de la compétition entre voies de relaxation | 95 |
| 4.2.1 | Déclin de fluorescence | 95 |
| 4.2.2 | Fluorescence IR dispersée et analyse de l'anharmonicité | 97 |
| 4.2.2.1 | Expérience | 97 |
| 4.2.2.2 | Comparaison à la théorie | 99 |
| 4.2.3 | Refroidissement collisionnel et compétition entre les voies | 102 |
| 4.2.3.1 | Refroidissement collisionnel | 102 |
| 4.2.3.2 | Dissociation | 104 |
| 4.2.4 | Etude en pression | 105 |
| 4.3 | Spectroscopie d'excitation de fluorescence IR du benzène | 111 |
| 4.3.1 | Introduction | 111 |
| 4.3.2 | Déclins de fluorescence IR | 111 |
| 4.3.3 | Excitation de fluorescence IR | 113 |
| 4.3.4 | Fluorescence IR dispersée | 114 |
| 4.3.5 | Fluorescence IR et canal 3 dans le benzène | 117 |
| 4.4 | Emission des alkylbenzènes et de l'éthynylbenzène | 127 |
| 4.4.1 | Emission des alkylbenzènes | 131 |
| 4.4.1.1 | Emission du toluène et du cycloheptatriène comme sonde de l'isomérisation | 131 |
| 4.4.1.2 | Emission des xylènes | 136 |
| 4.4.1.3 | Emission de l'éthylbenzène | 137 |
| 4.4.2 | Emission de l'éthynylbenzène (phénylacétylène) | 138 |
| 4.4.3 | Emission des dérivés du benzène avec hétéroatomes | 141 |

| | |
|--|------------|
| 4.5 Intérêt astrophysique | 142 |
| 4.6 Conclusions | 143 |

La partie précédente a décrit un travail instrumental de mise en place et de caractérisation du spectromètre FIREFLY. Nous présentons ici les spectres d'émission IR de quelques dérivés du benzène obtenus avec ce dispositif. Ils permettent de mettre en évidence l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle de l'état S_0 du benzène dans un régime de refroidissement principalement collisionnel. Nous détaillerons une étude de la fluorescence IR en fonction de la pression de benzène et d'argon. Les résultats préliminaires d'une nouvelle spectroscopie, l'excitation de fluorescence IR, seront ensuite montrés. Elle consiste en l'enregistrement de la fluorescence IR après une excitation UV accordable. Deux bandes vibroniques de l'état électronique S_1 du benzène ont été excitées. Il s'agit donc d'une spectroscopie électronique originale, permettant de sonder la dynamique aux temps longs autour de l'intersection conique ou du croisement intersystème incluant l'état électronique S_1 du benzène. Les différentes possibilités d'ouverture d'une voie de relaxation non radiative (dans l'UV) 3000 cm^{-1} au-dessus de l'origine de S_1 seront explorées. Finalement, l'étude par émission IR des réactions d'isomérisation sera présentée, notamment dans le cas du cycloheptatriène.

Notes :

- Chaque résultat présenté a été reproduit au moins deux fois, et il a été vérifié que les deux mesures sont identiques.
- Les longueurs d'onde sont dans l'air.
- Quand rien n'est indiqué, les intensités des spectres d'émission IR ne sont pas renormalisées entre elles.
- Il n'y a pas de correction par la réponse spectrale de l'instrument pour le moment : l'intensité à $3.4\ \mu\text{m}$ est surévaluée par rapport à l'intensité à $3.3\ \mu\text{m}$.

4.1 Traitement des données d'émission IR temporelle et spectrale

Un programme en langage C/C++ a été développé pour traiter les données d'émission IR temporelle et spectrale. Ce programme s'est avéré 100 fois plus rapide que son équivalent écrit dans le langage du logiciel de traitement de données utilisé dans l'équipe (Origin C). Un fichier d'émission infrarouge enregistré (numero i) est sous forme de signal (tension vue par le détecteur et préamplificateur) en fonction du temps, soit $I_i(t)$. Comme chaque fichier correspond à une longueur d'onde filtrée et que l'on passe d'un fichier à l'autre avec un pas fixé (typiquement $0.01\ \mu\text{m}$), finalement on dispose de $I(\lambda, t)$. Le programme repose sur plusieurs étapes :

- La correction du retard de $1\ \mu\text{s}$ dû au système de déclenchement par fibre optique et créneau (cas de l'utilisation du laser à excimère) est effectuée.
- La moyenne de la ligne de base entre 100 et $5\ \mu\text{s}$ avant le déclenchement est calculée et soustraite pour chacun des fichiers d'émission IR temporelle, pour éviter un décalage résiduel de la ligne de base. Un exemple est montré en figure 4.1.
- Le bruit du laser est moyenné sur tous les fichiers sans signal d'émission infrarouge (typiquement de $2.55\ \mu\text{m}$ à $3.17\ \mu\text{m}$ dans le cas du benzène). Comme l'amplitude du bruit du laser fluctue au cours du temps et donc d'un fichier en longueur d'onde à l'autre, on le normalise par l'amplitude du bruit laser du fichier i (si le bruit du

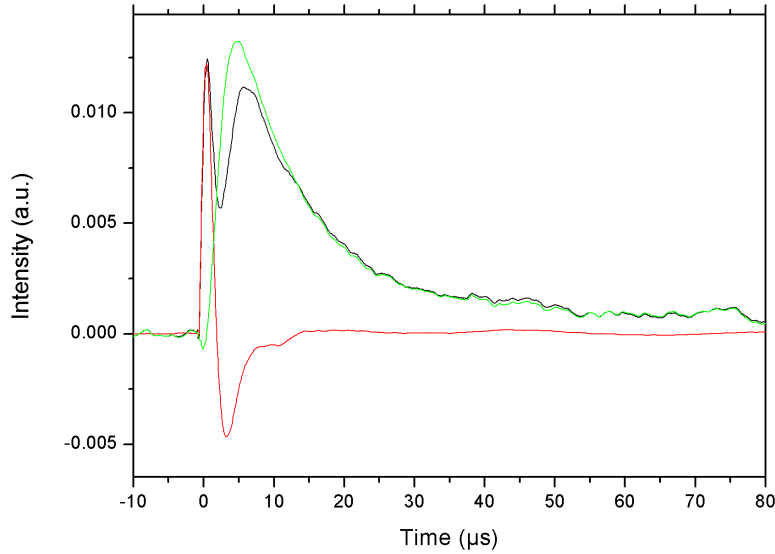


FIGURE 4.1 – Illustration de la soustraction du bruit du laser. Le signal d'émission IR temporelle filtré à $3.3 \mu\text{m}$ est représenté *en noir* tel qu'enregistré, le bruit du laser pour une moyenne sur 60 longueurs d'onde *en rouge* et le signal d'émission IR après soustraction du bruit du laser *en vert*.

laser est supérieur au signal) puis on le soustrait pour chaque fichier. En effet, le bruit associé au tir laser démarre temporellement plus tôt que le signal d'émission IR, offrant ainsi une fenêtre temporelle pour le caractériser.

- Le signal est intégré sur un pas de temps Δt afin d'augmenter le rapport signal/bruit :

$$I(\lambda, \Delta t) = \frac{\int_t^{t+\Delta t} I(\lambda, t) dt}{\Delta t} \quad (4.1)$$

- L'émission IR en fonction de la longueur d'onde IR est reconstruite (fig. 4.2).

Ce qu'on appelle "bruit" est le bruit aléatoire dans le signal mesuré, et ce qu'on appelle "bruit du laser" est un bruit radiofréquence qui a déjà été représenté en figure 3.17. Il est mesuré par le système détecteur et préamplificateur, et provient de la propagation dans l'air du rayonnement de la décharge haute tension du laser excimer. Ce bruit parasite est donc systématiquement soustrait des spectres d'émission IR, après normalisation. Cependant, la forme du bruit varie légèrement au cours du temps, c'est-à-dire que la normalisation sur le pic positif n'est pas effective pour le pic négatif (figure 4.3). Or le pic négatif est minimal vers $4 \mu\text{s}$, là où l'émission IR est maximale. En présence de signal d'émission IR, une seconde normalisation est donc impossible. Il peut ainsi rester une contribution du bruit du laser, même après soustraction. Ceci rajoute donc un bruit aléatoire dans la représentation de l'émission IR en fonction de la longueur d'onde. Dans la figure 4.2, les remontées brusques de signal IR à $2.43 \mu\text{m}$ et à $4.54 \mu\text{m}$ sont dues au fait que le filtre est légèrement plus petit que son emplacement dans la roue. Il reste donc deux petits trous par lesquels une partie du faisceau peut passer, qui est d'intensité bien plus grande qu'à travers le filtre (de par sa transmission qui n'est pas de 100 % mais surtout de par son pouvoir dispersif). Ces brusques remontées constituent des points de repère. La forme de l'émission spectrale et son évolution au cours du déclin de fluorescence seront détaillées en partie 4.2.

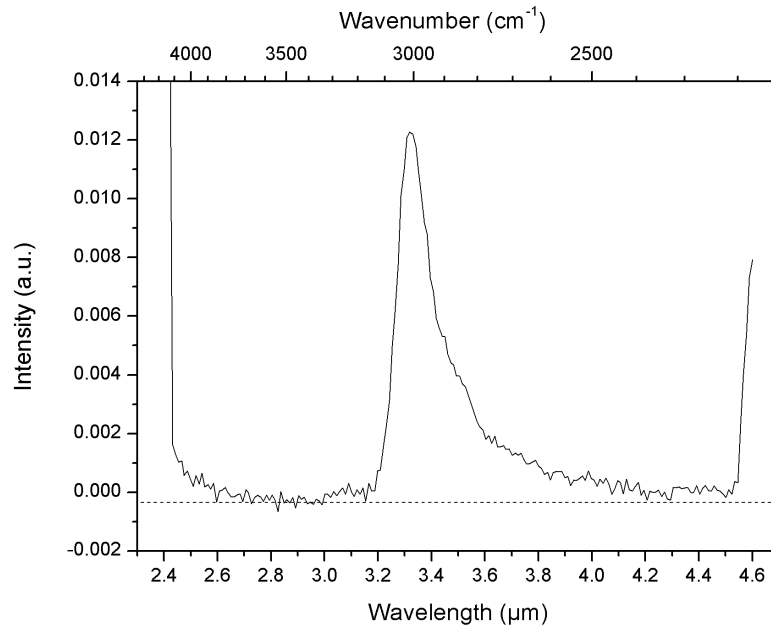


FIGURE 4.2 – Reconstruction de l'émission IR spectrale. Le signal vert de la figure 4.1 est intégré entre $t=4$ et $t=8 \mu\text{s}$. La ligne pointillée représente la ligne de base sans signal, présentant encore un léger décalage par rapport à l'origine.

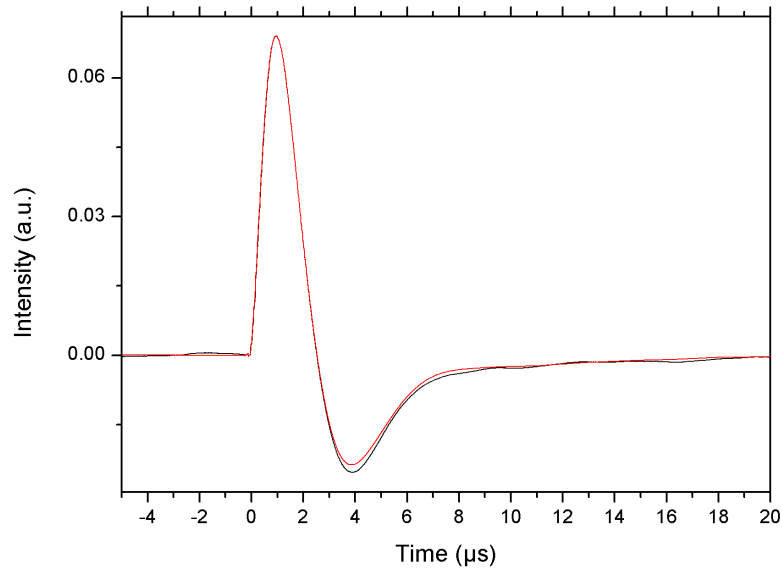


FIGURE 4.3 – Mise en évidence de la déformation du bruit du laser (au temps $3 \mu\text{s}$) d'un fichier à l'autre (*en noir*, pour une longueur d'onde donnée et *en rouge* pour une moyenne sur 60 longueurs d'onde, c'est-à-dire sur 60 fichiers)

La durée totale du bruit du laser (figure 4.3) est $\approx 15 \mu\text{s}$. Une légère gigue (jitter en anglais) est dansée par le déclenchement du laser ($< 50 \text{ ns}$, selon l'échantillonnage temporel utilisé). Comme on limite le nombre de points, ce jitter est assez fort, mais que

l'on corrige ou non ce décalage temporel ne change rien dans la reconstruction du signal d'émission IR.

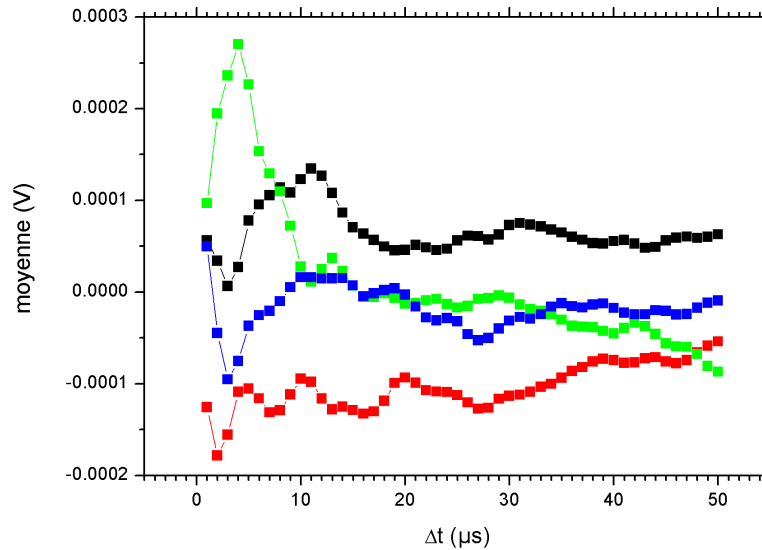


FIGURE 4.4 – Etude du bruit moyenné sur différents pas de temps Δt (en abscisse). La moyenne est effectuée à partir de $-99 \mu s$ (en noir), de $-49 \mu s$ (en rouge), de $1 \mu s$ (en vert) et de $101 \mu s$ (en bleu).

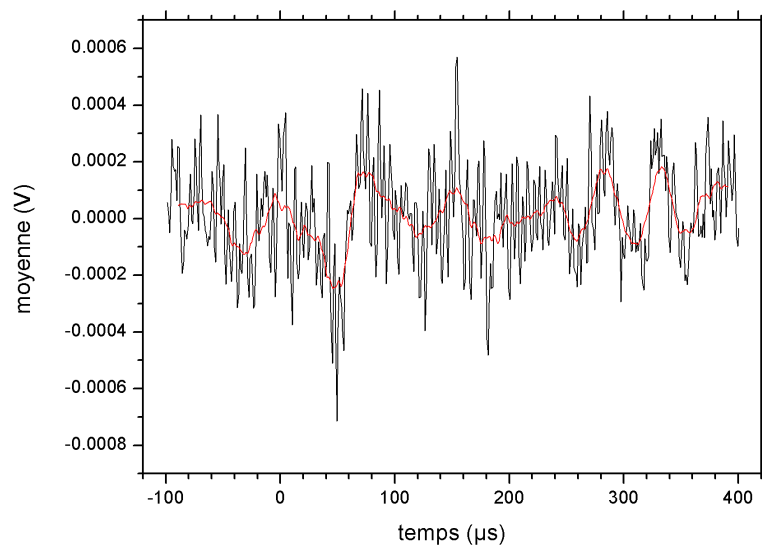


FIGURE 4.5 – Etude du bruit moyenné sur $1 \mu s$ (en noir) ou sur $20 \mu s$ (en rouge).

En ce qui concerne l'intervalle de temps sur lequel on intègre le signal, $4 \mu s$ constitue le minimum de temps Δt sur lequel on peut espérer avoir une information exploitable. En effet, c'est le temps de montée du signal des courbes noire et verte dans la figure 4.1 (lorsqu'il est convolué avec une exponentielle décroissante avec un taux de l'ordre de la dizaine de μs). Un test sur la diminution de cet intervalle a montré qu'en intégrant

sur $\Delta t = 0.1 \mu s$ (soit sur 10 points à 10^{-8} s de résolution), on observe encore un signal d'émission. Si on augmente cette durée Δt jusqu'à $50 \mu s$, la moyenne du bruit tend vers une valeur constante (fig. 4.4). Elle peut fluctuer dans le temps (c'est-à-dire d'une courbe à l'autre dans la figure 4.4), sur 0.3 mV par exemple pour une moyenne sur $4 \mu s$. Un moyennage du bruit temporel sur $20 \mu s$ est efficace pour supprimer les hautes fréquences, mais les basses fréquences (10 kHz à 33 kHz soit des périodes de 30 à $100 \mu s$) demeurent (fig. 4.5). Au final, on choisit d'effectuer l'intégrale du signal sur un pas de temps $\Delta t = 4 \mu s$.

Un fichier de déclin de fluorescence IR pour tous les modes d'élongation CH est également systématiquement enregistré. Il est obtenu en plaçant la roue porte-filtre dans l'un des deux emplacements prévus pour les segments de filtre CVF 2 et CVF 3, qui sont pour l'instant inoccupés. Mesurer ce déclin est nécessaire dans les phases d'optimisation du signal, et peut être exploité dans une étude en pression par exemple, ou si les conditions ne permettent pas d'obtenir en plus une information spectrale (voir cas du fluorène). La somme sur toutes les longueurs d'onde de l'intensité $I(\lambda, t)$ à travers le filtre CVF 1 donne un signal plus grand que celui mesuré sans les filtres car on compte plusieurs fois la même longueur d'onde (on balaye avec un pas bien inférieur à la résolution des filtres : typiquement $0.01 \mu m$ pour une résolution de $0.07 \mu m$ environ), et il faut également prendre en compte la transmission des filtres (74.5 % à 3022 cm^{-1} , voir partie 3.4.4).

Une grandeur qui sera utile dans la suite est le premier moment $\overline{\lambda(t)}$ (ou $\langle \lambda(t) \rangle$) de l'émission IR spectrale (figure 4.2). Il est défini par :

$$\overline{\lambda(t)} = \langle \lambda(t) \rangle = \frac{\sum_{\lambda=\lambda_i}^{\lambda_f} \lambda I(\lambda, \Delta t)}{\sum_{\lambda=\lambda_i}^{\lambda_f} I(\lambda, \Delta t)} \quad (4.2)$$

avec $\Delta t = 4 \mu s$ et λ_i et λ_f les longueurs d'onde initiales et finales pour lesquelles il y a un signal d'émission, respectivement. Rappelons que les filtres ont été posés de telle sorte que le balayage s'effectue dans le sens des longueurs d'onde décroissantes, donc $\lambda_f < \lambda_i$.

La recherche des bornes d'intégration λ_i et λ_f est primordiale. En effet, le moindre offset sous le signal fait beaucoup augmenter la valeur du premier moment. Deux méthodes ont été testées : les bornes sont trouvées à l'œil pour quelques fichiers, puis un ajustement permet de compléter pour tous les fichiers (première méthode). La deuxième méthode repose sur des bornes "seuil" d'intégration. Elles sont obtenues lorsque l'intensité dépasse l'écart-type des points constituant la ligne de base entre 2.55 et $3.17 \mu m$. Le problème de leur définition se pose surtout pour les plus grandes longueurs d'onde, où un signal d'émission est présent jusqu'à plus de $4 \mu m$. L'incertitude sur le premier moment est ensuite obtenue en propageant cette borne seuil dans le bruit. Ces méthodes ne donnent pas exactement les mêmes valeurs de premier moment, ni les mêmes évolutions du premier moment en fonction du temps. La dépendance dans les bornes d'intégration semble gouverner cette évolution, et les barres d'erreur sont encore très grandes. L'optimisation de la détermination des bornes d'intégration du premier moment est donc encore en cours de programmation. L'évolution du premier moment de la figure 4.26 est obtenue avec la première méthode, la seconde, plus rigoureuse, étant encore en cours d'optimisation.

Les divergences du premier moment qui sont observées sont dues au fait que le numérateur $\sum_{\lambda=\lambda_i}^{\lambda_f} \lambda I(\lambda, \Delta t)$ se rapproche du dénominateur $\sum_{\lambda=\lambda_i}^{\lambda_f} I(\lambda, \Delta t)$. Peu d'effets sur la variation du premier moment en fonction du temps sont observés lorsque l'on varie la valeur sur laquelle on intègre le signal. Ceci serait dû au fait que la bande passante du préamplificateur est jusqu'à 20 kHz soit 50 μ s. La mesure du temps réel de réponse du préamplificateur en fonction de la forme temporelle d'une impulsion permettra de confirmer pourquoi il n'est pas possible de descendre sous la dizaine de microsecondes.

Le second moment centré (écart-type) est calculé comme ceci :

$$\sqrt{\langle (\lambda(t) - \overline{\lambda(t)})^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\sum_{\lambda=\lambda_i}^{\lambda_f} (\lambda(t) - \overline{\lambda(t)})^2 I(\lambda, \Delta t)}{\sum_{\lambda=\lambda_i}^{\lambda_f} I(\lambda, t)}} = \sqrt{\langle \lambda(t)^2 \rangle - \overline{\lambda(t)}^2} \quad (4.3)$$

4.2 Emission infrarouge du benzène et étude de la compétition entre voies de relaxation

Le déclin de fluorescence IR et le spectre d'émission IR dispersée pour le benzène gazeux excité à 193 nm (52 000 cm^{-1} , 6.4 eV, 618 kJ/mol) sont présentés dans cette partie. Le montage utilisé a été décrit en partie 3.5. Les effets d'anharmonicité sont montrés, mettant en avant la différence entre les spectres d'absorption IR et d'émission IR à haute énergie interne. Ces résultats font l'objet d'un acte de conférence (Féraud et al., 2012). On montre également les résultats de la modélisation théorique réalisée par P. Parneix et C. Falvo sur l'émission IR du benzène excité à 193 nm. Cette modélisation a déjà été décrite en partie 2.7 (Basire et al., 2008; Parneix et al., 2012). Une étude préliminaire expérimentale du régime collisionnel (variation de la pression de benzène et d'argon) est également présentée.

4.2.1 Déclin de fluorescence

La figure 4.6 montre le déclin de fluorescence IR après excitation à 193 nm à $t=0$. Dans toute la suite de ce chapitre, sauf mention du contraire, l'excitation UV sera à $t=0$. La résolution temporelle est 10^{-7} s. Aucun filtre interférentiel n'est utilisé, tout signal entre 2.5 et 5.5 μ m est donc détecté. Le déclin mesuré est donc celui dans la région des élongations CH. Le signal est moyenné sur 600 coups laser (fréquence : 200 Hz). Il a été traité comme décrit en partie 4.1. La convolution du déclin de fluorescence IR avec le temps de réponse du détecteur et du préamplificateur 1.5 Hz-20 kHz donne la zone croissante de la figure 4.6 ($\approx 4 \mu$ s). Pour obtenir ce temps de réponse, la partie décroissante de la figure 4.6 s'ajuste avec une fonction biexponentielle, aux temps caractéristiques de 7 μ s¹ et 60 μ s. En effet, la modélisation précise du déclin de fluorescence IR en présence de collisions est complexe (Barker et Golden, 1984; Yerram et al., 1990), un déclin monoexponentiel n'est donc pas attendu. La pression de benzène est $2.3 \cdot 10^{-1}$ mbar et celle d'argon 1.3 mbar, ce qui correspond à des taux de collisions entre molécules de benzène de $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, et entre molécules de benzène et d'argon de $1.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

1. Etant donné le temps de réponse du système de détection, le temps caractéristique de 7 μ s peut être une limite supérieure au temps caractéristique réel.

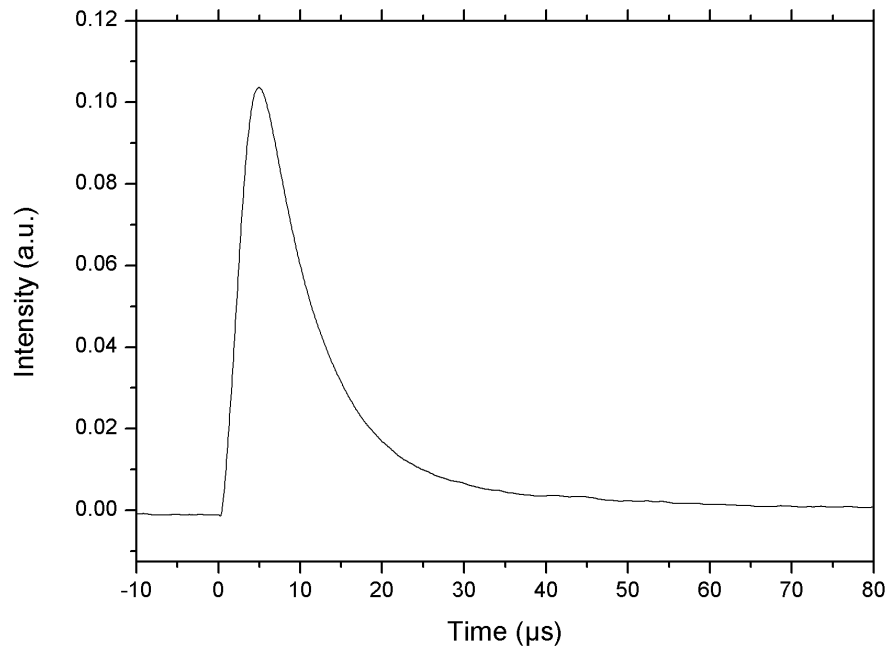


FIGURE 4.6 – Déclin de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm ($52\,000\text{ cm}^{-1}$) dans la région des elongations CH.

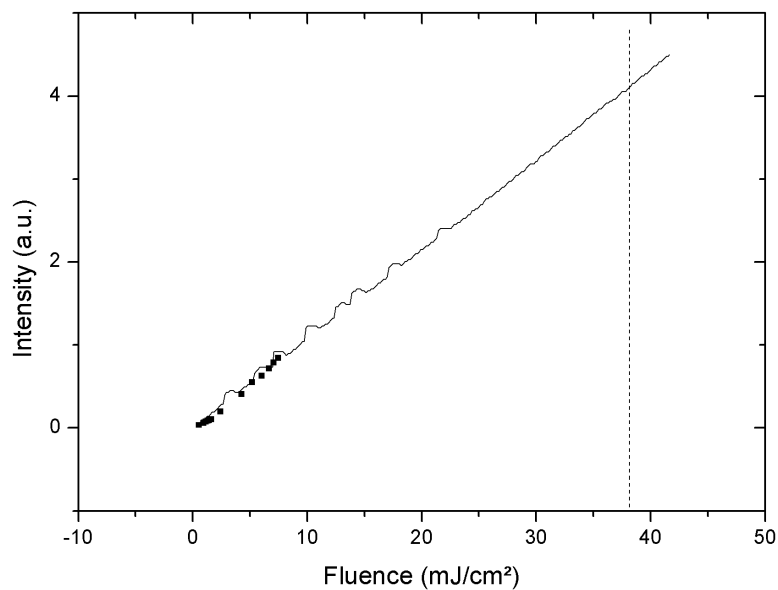


FIGURE 4.7 – Intensité de l'émission IR (*carrés noirs*) en fonction de la fluence UV. La droite en trait plein montre l'étude en intensité de [Shan et al. \(1992\)](#), dans une expérience similaire à la nôtre (les "bosses" sont dues à l'extraction des données de l'article et ne sont donc pas à prendre en compte). Le trait vertical en pointillés représente la limite pour laquelle ils ont observé une absorption multiphotonique. Nous sommes bien en régime linéaire.

Une étude en intensité du faisceau excitateur a été effectuée. L'intensité de l'émission IR temporelle intégrée sur toutes les élongations CH est représentée en fonction de la fluence à 193 nm dans la figure 4.7. La ligne verticale représente la transition vers l'absorption multiphotonique trouvée par Shan et al. (1992). Les énergies les plus faibles (les 7 premières) sont obtenues en insérant une grille diffractante dans le faisceau UV, et en variant l'énergie par impulsion du laser excimer. Une deuxième vérification de l'absorption d'un seul photon UV a été effectuée en enregistrant les spectres d'émission à intensité UV maximale et minimale (telle qu'on ait un signal exploitable). La superposition des spectres d'émission pour ces deux énergies excitatrices montre qu'il n'y a pas de dépendance spectrale (émission IR) avec l'énergie excitatrice (absorption UV). L'absorption après la cellule remplie de benzène est représentée en figure 4.8. La droite est de pente 0.998. Cette étude en intensité a donc permis de confirmer, par la troisième méthode, le régime linéaire. Comme la section efficace d'absorption du benzène dans la région 237-249 nm est inférieure à celle à 193 nm et que les fluences ne dépassent pas celles à 193 nm, le régime sera aussi linéaire.

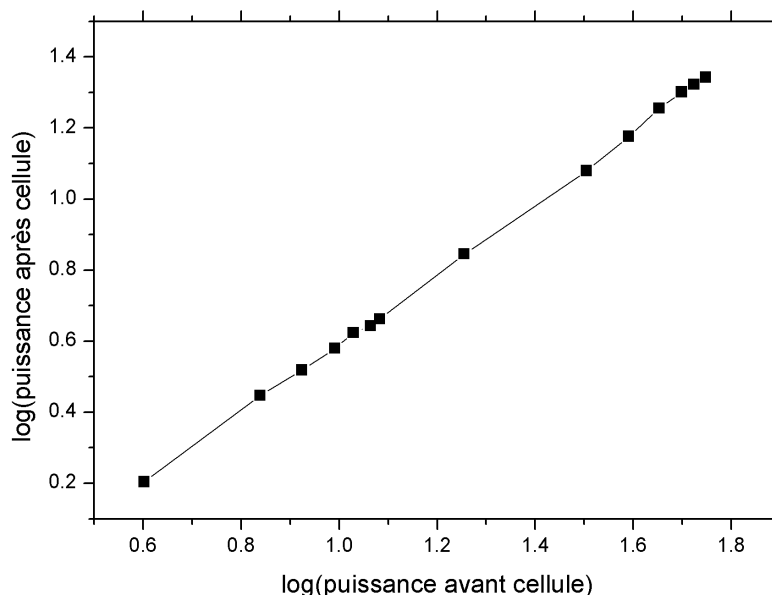


FIGURE 4.8 – Logarithme de la puissance du faisceau laser après absorption par le benzène en fonction du logarithme de la puissance du faisceau laser avant la cellule. La ligne guide l'œil.

4.2.2 Fluorescence IR dispersée et analyse de l'anharmonicité

4.2.2.1 Expérience

La fluorescence IR résolue spectralement est montrée en figure 4.9. C'est le mode d'élongation CH doublement dégénéré qui émet. Les déclins de fluorescence sont intégrés entre 0 et 4 μs et entre 24 et 28 μs pour chaque longueur d'onde entre 2.5 μm (4000 cm^{-1}) et 4.5 μm (2222 cm^{-1}), avec un pas de 0.01 μm . La convention adoptée ici est la couleur rouge pour "chaud" (haute énergie interne) et la couleur bleue pour "froid" (basse énergie interne).

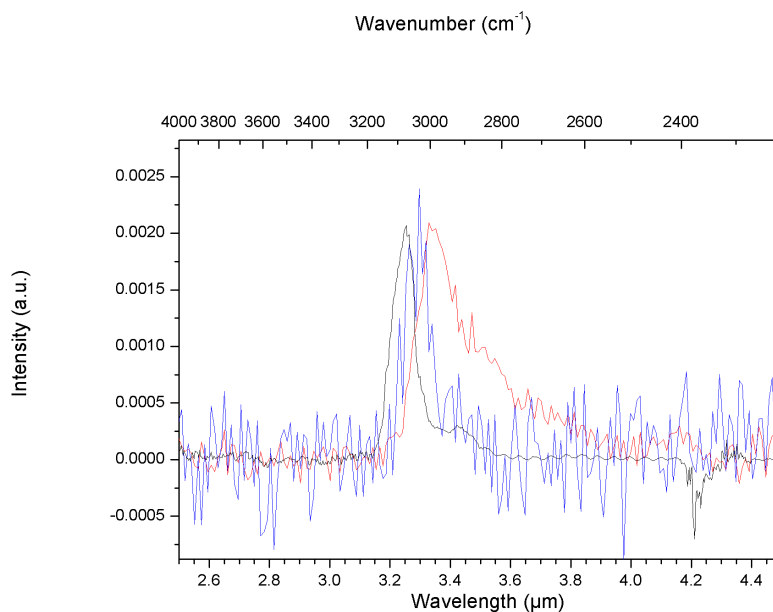


FIGURE 4.9 – Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH entre 0 et 4 μs (*en rouge*) et entre 24 et 28 μs (*en bleu*). Spectre d'absorption IR du benzène à 300 K également mesuré avec FIREFLY (*en noir*). Les intensités sont renormalisées entre elles.

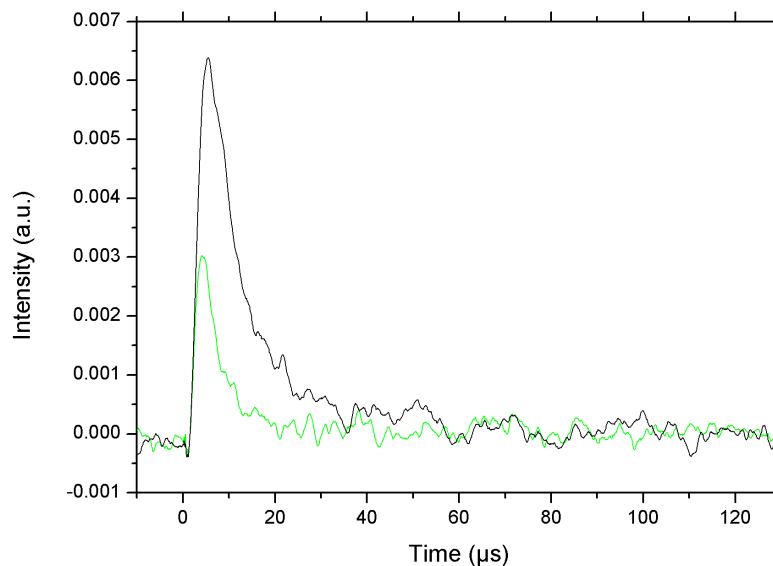


FIGURE 4.10 – Déclins de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm à 3.3 μm (*en noir*) et à 3.5 μm (*en vert*).

Une asymétrie vers le rouge (vers les grandes longueurs d'ondes) est observée pour le spectre intégré sur les temps courts (le spectre en trait rouge). Elle s'étend jusqu'à 4.3 μm . On l'appelle souvent "redtail" en anglais. Cette asymétrie disparaît dans le spectre à plus basse énergie interne, et est absente dans le spectre d'absorption à température

ambiante. Cela vient du fait que le déclin à $3.3 \mu\text{m}$ est plus long que celui à $3.5 \mu\text{m}$, comme illustré en figure 4.10.

La largeur à mi-hauteur de l'émission aux temps courts est de $0.2 \mu\text{m}$, soit 175 cm^{-1} . Elle est plus grande que celle aux temps longs et celle de l'absorption qui sont de $0.09 \mu\text{m}$, soit 85 cm^{-1} . Le maximum d'émission est à $3.34 \mu\text{m}$ (2994 cm^{-1}) en début de cascade et à $3.29 \mu\text{m}$ (3040 cm^{-1}) en fin de cascade. L'émission IR à haute énergie interne est située vers le rouge (vers les grandes longueurs d'onde), alors que l'émission IR à plus basse énergie interne est située vers le bleu (vers les courtes longueurs d'onde) et tend vers le maximum d'absorption IR à 3070 cm^{-1} . Dans la littérature, on parle souvent de "redshift" (décalage vers le rouge) à haute énergie interne. Décalage vers le rouge et asymétrie rouge sont les signatures de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental, à haute énergie interne.

4.2.2.2 Comparaison à la théorie

Nous allons à présent décrire les résultats de la modélisation sur le benzène effectuée par P. Parneix et C. Falvo (déjà décrite dans la partie 2.7).

La figure 4.11 compare le déclin de fluorescence IR du benzène après excitation à 193 nm dans l'expérience et dans la modélisation. Les pressions et taux de collisions dans l'expérience et dans la modélisation (entre molécules de benzène et entre molécules de benzène et d'argon) sont ceux énoncés plus tôt dans cette partie. Le spectre expérimental est donc le même que celui de la figure 4.6, sauf qu'il a été translaté de $4 \mu\text{s}$ afin d'éliminer le temps de réponse instrumental. Cette solution assez radicale a été privilégiée à une soustraction du front de montée, délicate dans la région de transition vers la décroissance. Il manque donc l'information temporelle dans les premières microsecondes. Le pas de temps théorique est de $2 \mu\text{s}$, et le premier point est situé à $1 \mu\text{s}$.

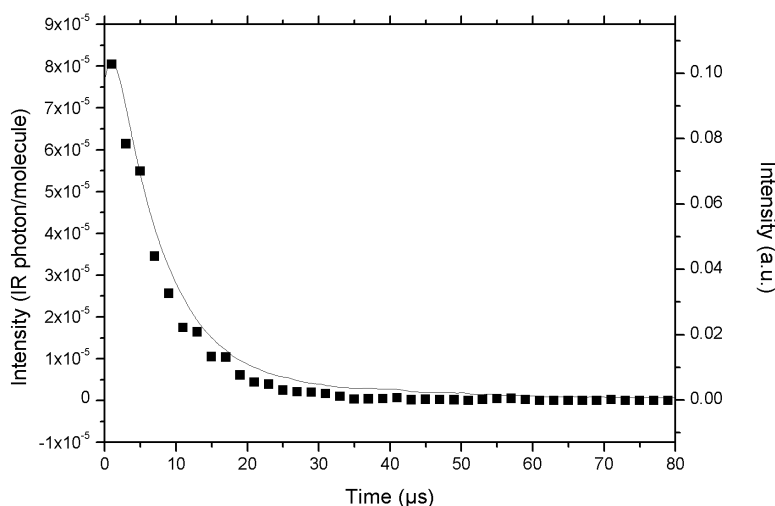


FIGURE 4.11 – Déclin de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm ($52\,000 \text{ cm}^{-1}$) dans la région des élongations CH. Le trait plein représente la mesure expérimentale (axe des ordonnées de droite) et les carrés noirs la modélisation (axe des ordonnées de gauche).

D'après la modélisation, seul $8 \cdot 10^{-5}$ photon dans la région des 3000 cm^{-1} est émis par molécule excitée pendant les deux premières microsecondes. C'est extrêmement faible,

c'est pour cela que la statistique du calcul est élevée ($\approx 20 \cdot 10^8$ trajectoires). Il faut donc qu'il y ait au moins 10^4 molécules excitées pour observer un seul photon IR émis dans ces conditions. Le nombre de photons émis par molécule excitée pendant tout le déclin est $3.3 \cdot 10^{-4}$ (dans la région des 3000 cm^{-1}). Ceci montre que les collisions diminuent fortement l'énergie interne, mais sont nécessaires pour éviter la fragmentation comme on le verra dans la suite. L'accord entre théorie et expérience montré dans la figure 4.11 est excellent. Des essais n'incluant que les collisions entre molécules de benzène coïncidaient moins bien, montrant la nécessité d'inclure également les collisions entre les molécules de benzène et d'argon. La modélisation théorique rend bien compte de la dynamique de relaxation IR, complètement gouvernée par les collisions entre molécules.

La figure 4.12 contient le spectre d'absorption IR théorique du benzène à 300 K. La fréquence harmonique du mode d'élongation CH est à 3199.9 cm^{-1} avec une intensité égale à $52.0 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$. C'est la fréquence anharmonique qui est représentée en figure 4.12 à 3064 cm^{-1} . Le spectre d'absorption canonique $I(\omega, T)$ est déduit des spectres microcanoniques d'absorption et d'émission stimulée (Basire et al., 2009).

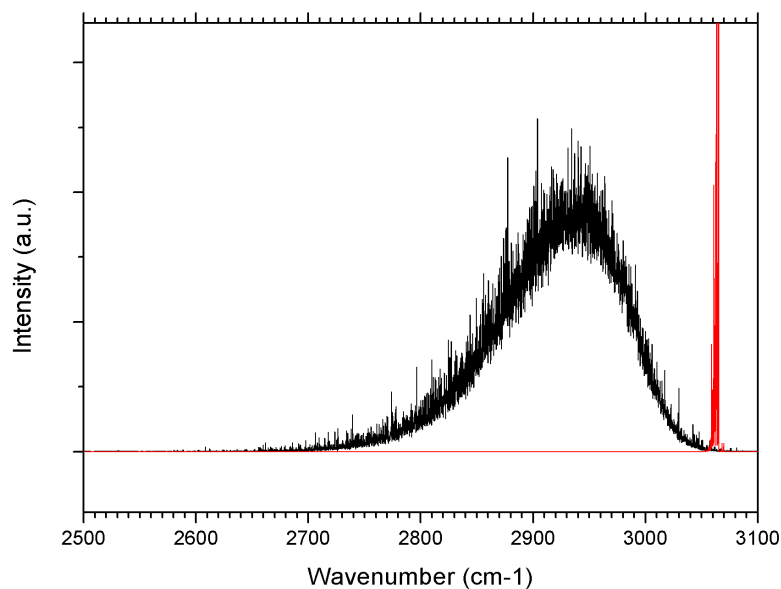


FIGURE 4.12 – Spectre théorique d'absorption IR à 300 K (*en rouge*) et spectre théorique d'émission IR microcanonique à $52\,000 \text{ cm}^{-1}$ (*en noir*).

Le spectre théorique d'émission infrarouge microcanonique du benzène avec une énergie interne de $52\,000 \text{ cm}^{-1}$ est également présenté en figure 4.12. Plus précisément, l'énergie interne est intégrée sur 100 cm^{-1} . Le maximum d'émission se situe vers 2935 cm^{-1} . On voit le grand décalage en position avec le spectre d'absorption à 300 K. De plus, il est beaucoup plus large.

La figure 4.13 présente la modélisation de l'émission IR du benzène pendant les deux premières microsecondes après excitation à 193 nm. Les paramètres (taux de collisions) sont les mêmes que dans l'expérience. Le maximum d'émission se situe vers 2950 cm^{-1} , ce qui est plus décalé que le maximum d'émission expérimentale de la figure 4.9, et également plus décalé que le maximum d'émission IR microcanonique de la figure 4.12. Dans les deux premières microsecondes, l'énergie interne est donc déjà diminuée par les

collisions. Les spectres théoriques présentent très peu d'asymétrie car l'énergie interne est fixée. L'asymétrie rouge dans le spectre expérimental (fig. 4.9) vient du fait qu'on a une distribution d'énergie interne de largeur non nulle.

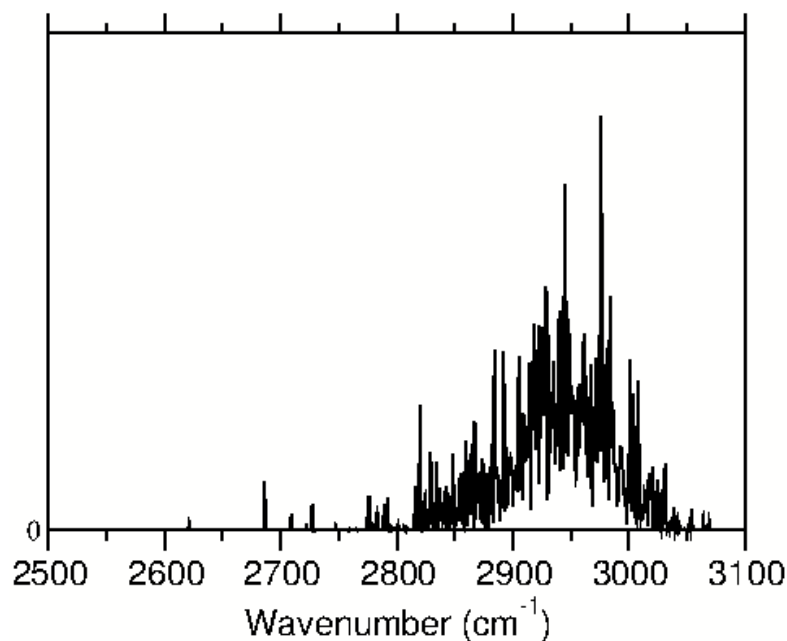


FIGURE 4.13 – Modélisation de l'émission IR du benzène après excitation à 193 nm dans les modes d'élongation CH, à un taux de collision entre molécules de benzène de $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et entre molécules de benzène et d'argon de $1.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Le signal est intégré sur les deux premières microsecondes.

Il a tout d'abord été suggéré que l'origine de l'asymétrie vers le rouge (et donc la bande astrophysique d'émission à $3.4 \mu\text{m}$) provienne de l'anharmonicité *intramode*, c'est-à-dire de la désexcitation du niveau $v=2$ vers $v=1$ (Barker et al., 1987). Cependant, d'après la simulation multicanonique, les niveaux $v \geq 2$ sont très peu peuplés et ne donnent pas d'émission IR. En revanche, les modes d'élongation CH sont couplés aux vibrations de plus basse fréquence qui sont peuplés aux énergies internes excitées. Ces couplages *intermodes* sont donc à l'origine de ces profils (figure 4.13).

Quasiment aucun signal de fluorescence n'est obtenu à des fréquences inférieures à 2750 cm^{-1} (modélisation de la figure 4.13). Or ce n'est pas le cas dans la figure 4.9, où l'on voit clairement un signal de fluorescence allant jusqu'à 2400 cm^{-1} . La modélisation confirme qu'il n'est pas attendu que le benzène émette à $4 \mu\text{m}$ (2500 cm^{-1}). On rappelle qu'elle ne prend pas en compte les bandes de combinaison et les bandes chaudes (partie 2.7). Un lissage des courbes fait réellement apparaître cette bande vers 2400 cm^{-1} (figure 4.14), qui disparaît en moins d'une dizaine de microsecondes. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette émission observée expérimentalement, sans qu'aucune ne puisse être privilégiée :

- L'émission du niveau $v=3$ vers le niveau $v=2$ vers 2760 cm^{-1} ($3.62 \mu\text{m}$) avancée dans Brenner et Barker (1992) nous semble peu probable compte tenu des résultats de la modélisation. Baughcum et Leone (1980) observent également une très large émission IR des élongations CH du photofragment CH_2I (jusqu'à 2300 cm^{-1}). Ils

l'attribuent également à l'émission de niveaux vibrationnels excités (jusqu'à $v=4$). Pour cette molécule, le nombre de modes est restreint : à une même énergie interne, les niveaux sondés sont plus hauts.

- Miani et al. (2000) mesurent la bande chaude $2\nu_{14}$ (notation de Wilson) à 2610 cm^{-1} . On parle d'émission dans des bandes très larges et/ou de continuum d'émission dans les articles de Baughcum et Leone (1980), Cherchneff et Barker (1989) et Brenner et Barker (1992). Ils pourraient venir de bandes de combinaison ou de l'excitation d'une région à très haute densité d'états, respectivement.
- Enfin, il pourrait s'agir de l'émission de la contamination vue en absorption à $3.45\text{ }\mu\text{m}$, bien que cela soit peu probable vu les grands décalages qu'il faudrait.

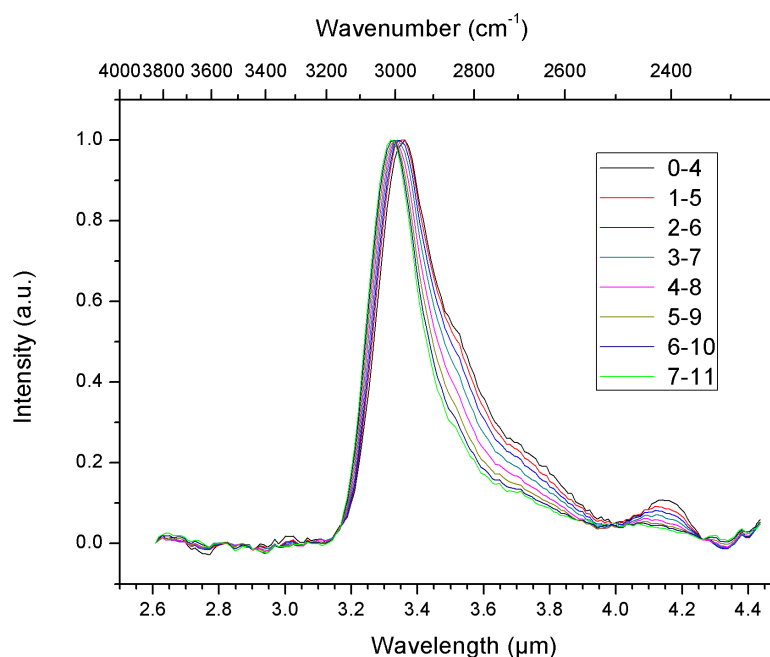


FIGURE 4.14 – Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH entre 0 et $4\text{ }\mu\text{s}$ (en noir), entre 1 et $5\text{ }\mu\text{s}$ (en rouge) etc., jusqu'entre 7 et $11\text{ }\mu\text{s}$ (en vert).

4.2.3 Refroidissement collisionnel et compétition entre les voies

4.2.3.1 Refroidissement collisionnel

L'émission IR enregistrée par Shan et al. (1991) (benzène en cellule excité à 193 nm), intégrée sur tous les temps, se compare bien avec la nôtre (bien qu'elle soit moins large dans leur expérience). Dans la figure 4.9, l'émission IR spectrale que nous avons mesurée est représentée à différents instants. La variable "temps" est préférée à la variable "énergie interne". En effet, l'énergie interne n'est bien définie qu'au début ($52\text{ }000\text{ cm}^{-1}$) et qu'à la fin de la cascade. Au cours de la cascade, l'ensemble des molécules excitées a une distribution d'énergie interne. La moyenne de cette distribution issue de la modélisation est représentée en figure 4.15. Elle varie entre $52\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ et $1\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ à la fin de la cascade ($40\text{ }\mu\text{s}$).

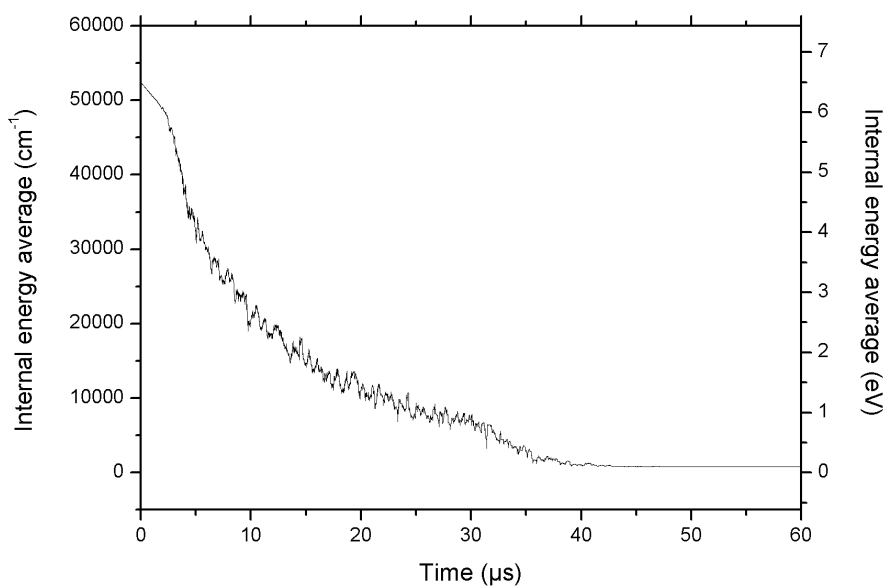


FIGURE 4.15 – Moyenne de l'énergie interne en fonction du temps pour l'ensemble des molécules excitées (modélisation de P. Parneix et C. Falvo).

Brenner et Barker (1992) ont par exemple choisi de convertir le temps en nombre de collisions et donc en énergie interne moyenne. Barker et Golden (1984) et Yerram et al. (1990) ont quantifié la perte d'énergie interne par collision entre molécules en fonction de l'énergie interne en mesurant les taux de fluorescence IR. Ils ont trouvé qu'une collision entre du benzène excité et du benzène non excité réduit l'énergie interne d'environ 1500 cm^{-1} à l'énergie interne de $40\,000 \text{ cm}^{-1}$. Etant donné notre taux de collision de $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, l'ordre de grandeur de la perte d'énergie interne en $10 \mu\text{s}$ est $45\,000 \text{ cm}^{-1}$. De même, en supposant que chaque collision benzène excité-argon diminue l'énergie interne de 50 cm^{-1} (Yerram et al., 1990), en $10 \mu\text{s}$ l'ordre de grandeur de l'énergie interne perdue est de $7\,500 \text{ cm}^{-1}$ (taux de collision de $1.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$). Il s'agit d'une estimation très grossière, puisque le transfert évolue avec l'énergie interne (il diminue quand l'énergie interne diminue). Même si la perte d'énergie par collision avec l'argon est bien inférieure à celle avec le benzène, comme le taux de collisions est quasiment un ordre de grandeur plus grand, les collisions benzène-argon sont à prendre en compte. A basse énergie interne, les collisions peuvent aussi être l'occasion de gagner de l'énergie interne (pris en compte dans la modélisation).

Toselli et Barker (1991) ont utilisé l'émission IR du CO_2 comme un outil original pour sonder les transferts vibrationnels, translationnels et rotationnels dans les collisions entre le CO_2 et le benzène (et ses dérivés). L'amplitude du transfert d'énergie vibrationnelle entre molécules en est déduit, avec un modèle d'interaction dipôle-dipôle à l'appui. Le transfert d'énergie vibrationnelle reste très faible, le transfert d'énergie translationnelle et rotationnelle étant privilégié. Dans l'étude théorique de Bernshtein et Oref (2001), seul un mode hors plan, ou dans le plan, ou d'élongation CH du benzène est excité, et le transfert d'énergie collisionnelle vers un bain d'argon est modélisé. Ce sont les modes basses fréquences (hors plan) qui sont promoteurs du transfert d'énergie vers l'argon.

4.2.3.2 Dissociation

En plus de la relaxation collisionnelle, un autre chemin compétitif pour l'émission IR est la dissociation du benzène après conversion interne de l'énergie dans l'état fondamental. Tsai et al. (2000) ont mesuré que le temps de vie du benzène excité à 193 nm est 10 μ s, par spectroscopie d'imagerie des ions et mesure d'énergie translationnelle des fragments. Les collisions sont négligeables. Des calculs RRKM publiés par Kislov et al. (2004) ont donné une durée de vie similaire (11 μ s), toujours dans le cas du benzène excité à 193 nm sans collisions. La voie majoritaire de dissociation est la perte d'un atome d'hydrogène, avec un rapport de branchement de 99.6 %. Le radical phényle C_6H_5 est donc formé. Comme le signal d'émission IR que l'on mesure dure plus longtemps que la durée de vie du benzène excité à 193 nm (10 μ s) on peut se demander si l'émission IR provient du radical phényle ou du benzène. L'énergie de dissociation de la liaison CH est 4.9 eV à 300 K (Davico et al., 1995). Si formation du phényle il y a, son énergie interne sera inférieure à 1.5 eV (6.4 eV-4.9 eV). Or l'émission d'un photon dans la région qui nous intéresse (élongation des CH) coûte 0.4 eV, donc l'émission IR du radical phényle n'est pas favorable. De plus, l'intensité de l'absorption IR du phényle C_6H_5 à 3071 cm^{-1} n'est que de 10.6 km/mol (Friderichsen et al., 2001), alors qu'elle est de 59.8 km/mol pour le benzène (Spedding et Whiffen, 1956).

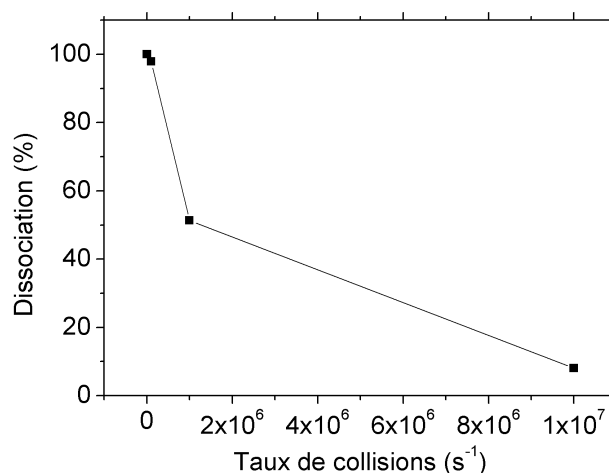


FIGURE 4.16 – Modélisation du taux de dissociation en fonction du taux de collision entre molécules.

Un dernier argument concernant l'identification de l'espèce émettrice (benzène et non phényle) est que le refroidissement collisionnel diminue de plus en plus l'énergie interne (figure 4.15), ce qui fait diminuer le taux de dissociation. La modélisation de la diminution du taux de dissociation en fonction du taux de collisions entre molécules de benzène est représentée en figure 4.16 (modélisation de P. Parneix et C. Falvo). La perte d'énergie interne par collisions est prise à une valeur effective de 1 % de l'énergie interne, ce qui fait un mélange entre les collisions entre benzène et entre benzène et argon. Le pourcentage de benzène dissocié diminue vite pour être quasi nul à 10^7 collisions/s. Si on prend en compte à la fois les collisions entre molécules de benzène ($3 \times 10^6 s^{-1}$) et entre le benzène et l'argon ($1.5 \times 10^7 s^{-1}$), on a une probabilité de dissocier de 7 % à 193 nm (elle est de 100 % sans collisions).

L'émission IR observée après excitation à 193 nm vient donc principalement de la relaxation vibrationnelle du benzène excité dans son état fondamental.

4.2.4 Etude en pression

Une étude temporelle et spectrale des effets de pression de benzène et d'argon est présentée dans cette partie.

Une série de mesures des déclin de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm à différentes pressions d'argon (variant entre 0.3 et 5 mbar) et de benzène ($8.7 \cdot 10^{-2}$ et $1.6 \cdot 10^{-1}$ mbar) a été réalisée. Quelques-uns sont reportés en figure 4.17. On a veillé à ce que la pression d'argon ne soit pas trop basse afin d'éviter la formation de suies. La figure 4.18 montre les taux de décroissance IR du benzène excité à 193 nm en fonction de la pression d'argon (axe des abscisses) et de benzène (d'une courbe à l'autre). Les taux de décroissance IR (τ) sont ceux des fonctions monoexponentielles de la forme $e^{-t/\tau}$ qui ajustent les débuts des déclin de fluorescence IR présentés en figure 4.17. Ces mesures sont uniquement exploratoires, puisque les contrôles de flux de benzène et d'argon n'étaient pas encore mis en place. Les pressions indiquées ne sont donc pas les mêmes que celles dans toute la suite du chapitre. Le comportement décrit ici est cependant valable : quand la pression d'argon et de benzène augmente, le taux de décroissance IR diminue (figures 4.17 et 4.18), ce qui montre bien l'effet du refroidissement collisionnel. A forte pression d'argon, le taux de décroissance IR converge vers $10 \mu\text{s}$ pour les deux pressions de benzène utilisées (pour les deux courbes). Ce temps pourrait être le taux de décroissance minimal mesurable par notre spectromètre (temps de réponse du préamplificateur).

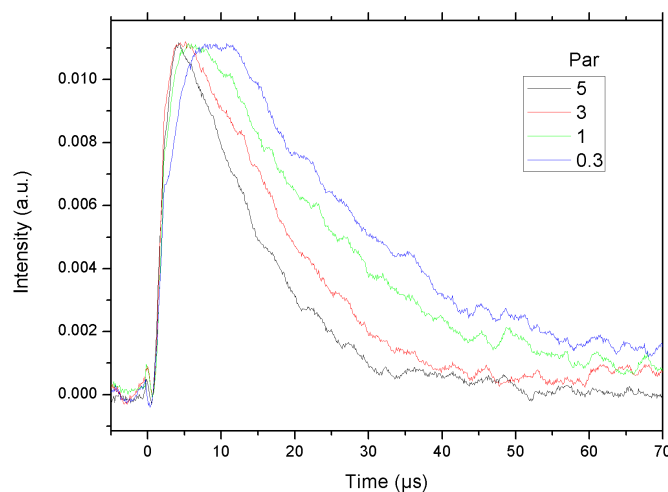


FIGURE 4.17 – Déclin de fluorescence IR à différentes pressions d'argon indiquées en légende (P_{Ar} en mbar). La pression de benzène est $8.7 \cdot 10^{-2}$ mbar. Les courbes sont renormalisées entre elles.

Les spectres de fluorescence IR à différentes pressions de benzène et d'argon sont représentés en figures 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 et 4.23. Les pressions dans les figures 4.9 et 4.23 sont les mêmes. Les spectres ont tous la même forme aux mêmes temps et à différentes pressions, sauf les spectres aux temps courts de la figure 4.19 qui sont beaucoup plus larges. Les positions des maxima d'émission varient un peu, étant décalés vers le

rouge pour les plus basses pressions. L'optimisation des pressions est atteinte dans le spectre 4.21.

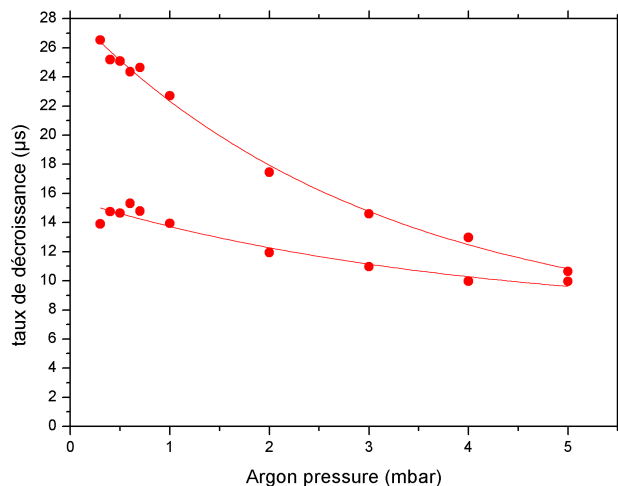


FIGURE 4.18 – Evolution du taux de décroissance IR en fonction de la pression d'argon (cercles). Les données du haut correspondent à une pression de benzène de $8.7 \cdot 10^{-2}$ mbar et celles du bas à $1.6 \cdot 10^{-1}$ mbar. Les ajustements exponentiels de ces données sont indiqués en traits rouges.

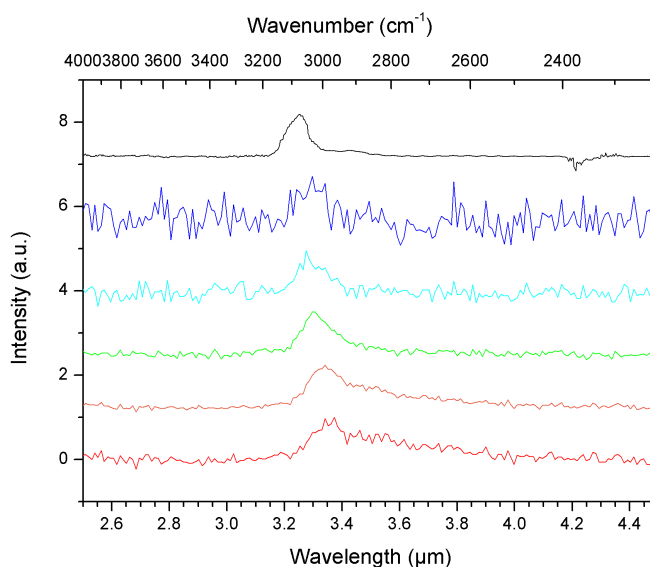


FIGURE 4.19 – Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH à une pression de benzène de $2.9 \cdot 10^{-2}$ mbar et d'argon de 1.3 mbar. Les bornes temporelles d'intégration sont 0-4 μ s, 4-8 μ s, 16-20 μ s, 30-34 μ s et 40-44 μ s, de bas (*rouge*) en haut (*bleu*). Spectre d'absorption IR du benzène à 300 K également mesuré avec FIREFLY (*courbe supérieure noire*). Toutes les intensités sont normalisées entre elles.

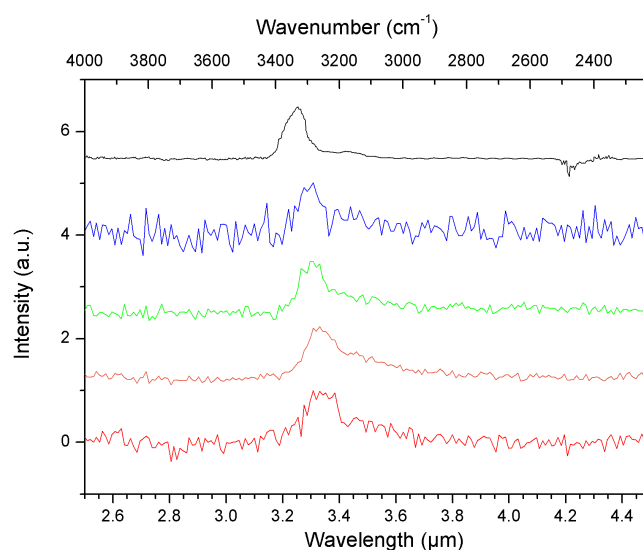


FIGURE 4.20 – Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH à une pression de benzène de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar et d'argon de 0.7 mbar. Les bornes temporelles d'intégration sont 0-4 μ s, 4-8 μ s, 16-20 μ s et 30-34 μ s, de bas (*rouge*) en haut (*bleu*). Spectre d'absorption IR du benzène à 300 K également mesuré avec FIREFLY (*courbe supérieure noire*). Toutes les intensités sont normalisées entre elles.

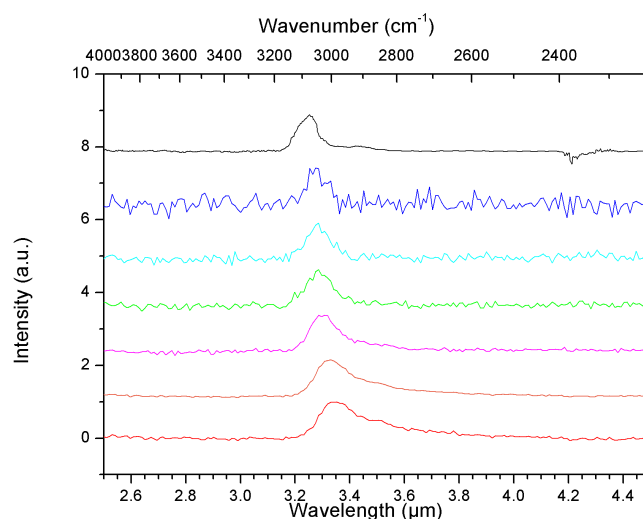


FIGURE 4.21 – Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH à une pression de benzène de $6 \cdot 10^{-2}$ mbar et d'argon de 1.3 mbar. Les bornes temporelles d'intégration sont 0-4 μ s, 4-8 μ s, 16-20 μ s, 30-34 μ s, 40-44 μ s et 100-104 μ s, de bas (*rouge*) en haut (*bleu*). Spectre d'absorption IR du benzène à 300 K également mesuré avec FIREFLY (*courbe supérieure noire*). Toutes les intensités sont normalisées entre elles.

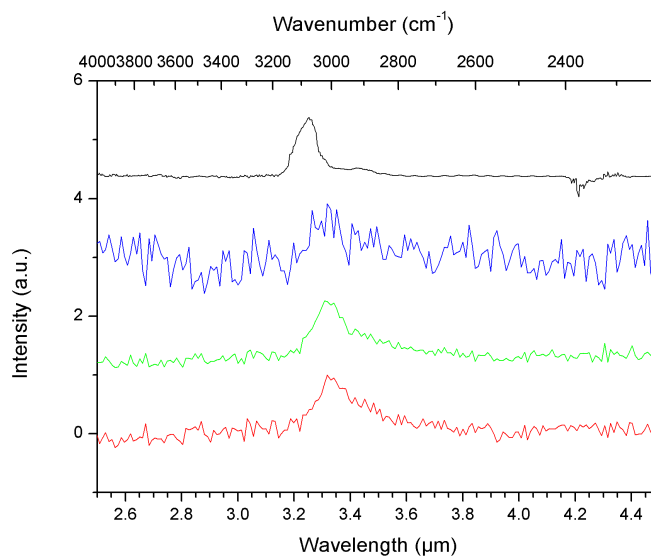


FIGURE 4.22 – Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH à une pression de benzène de $8 \cdot 10^{-2}$ mbar et d'argon de 7.7 mbar. Les bornes temporelles d'intégration sont 0-4 μ s, 4-8 μ s et 16-20 μ s, de bas (*rouge*) en haut (*bleu*). Spectre d'absorption IR du benzène à 300 K également mesuré avec FIREFLY (*courbe supérieure noire*). Toutes les intensités sont normalisées entre elles.

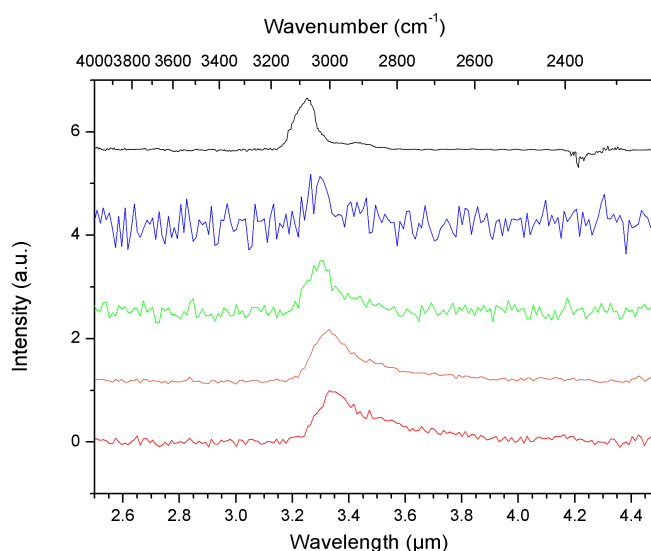


FIGURE 4.23 – Spectre de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH à une pression de benzène de $2.3 \cdot 10^{-1}$ mbar et d'argon de 1.3 mbar. Les bornes temporelles d'intégration sont 0-4 μ s, 4-8 μ s, 16-20 μ s et 30-34 μ s, de bas (*rouge*) en haut (*bleu*). Spectre d'absorption IR du benzène à 300 K également mesuré avec FIREFLY (*courbe supérieure noire*). Toutes les intensités sont normalisées entre elles.

La figure 4.24 montre l'émission IR à très haute pression d'argon, et dans une configuration d'interaction du faisceau laser avec le benzène un peu différente : le tuyau d'où sort le benzène dans la cellule est descendu au niveau de la fente d'entrée de FIREFLY, de telle sorte que le laser interagisse avec les molécules sortant à peine du tuyau. Le signal comporte deux composantes : l'une, appelée courte, est celle que l'on a couramment décrite ; l'autre, extrêmement longue, est uniquement observée dans ce régime de forte pression d'argon. Elle dure au moins jusqu'à 1.4 ms, c'est-à-dire que les temps d'émission IR atteints sont un ordre de grandeur plus longs qu'en régime de faible pression. Shan et al. (1993) a également observé une composante lente d'émission IR, mais ne l'a interprétée qu'en termes de déformation électronique due au détecteur InSb et son préamplificateur. Ce n'est pas notre cas, puisque nous avons détecté une corrélation avec la pression (fig. 4.24).

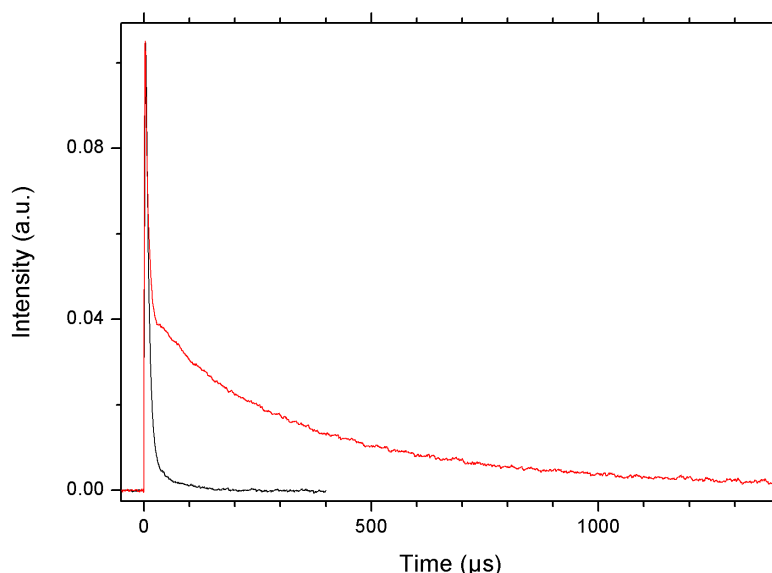


FIGURE 4.24 – Déclin de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH à une pression de benzène de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar et d'argon de 16.6 mbar (*en rouge*) et une pression de benzène de $2.3 \cdot 10^{-1}$ mbar et d'argon de 1.3 mbar (*en noir*). Dans le cas de la forte pression d'argon, les débitmètres ne sont pas utilisés.

La figure 4.25 montre l'émission IR du benzène excité à 193 nm dans ce régime de haute pression d'argon. Dès les premières μ s d'émission, le spectre est plus froid dans le régime à haute pression qu'à basse pression (comme celui de la figure 4.20 par exemple). Il est cependant encore plus froid dans toute la composante longue, et se superpose quasiment avec le spectre d'absorption. Ce sont les nombreuses collisions avec l'argon qui permettent le refroidissement total du benzène. La diminution de la diffusion hors de la fenêtre vers le spectromètre à haute pression pourrait être également à l'origine de l'observation des temps très longs.

La variation des premiers moments en fonction de la pression et du temps est représentée en figure 4.26. La dynamique des premiers moments en fonction du temps est légèrement différente dans le cas théorique et expérimental, alors que le déclin de la figure 4.11 est excellent. On rappelle que le *maximum* d'émission IR théorique est plus décalé vers le rouge que celui expérimental. Cependant, la présence de la composante à

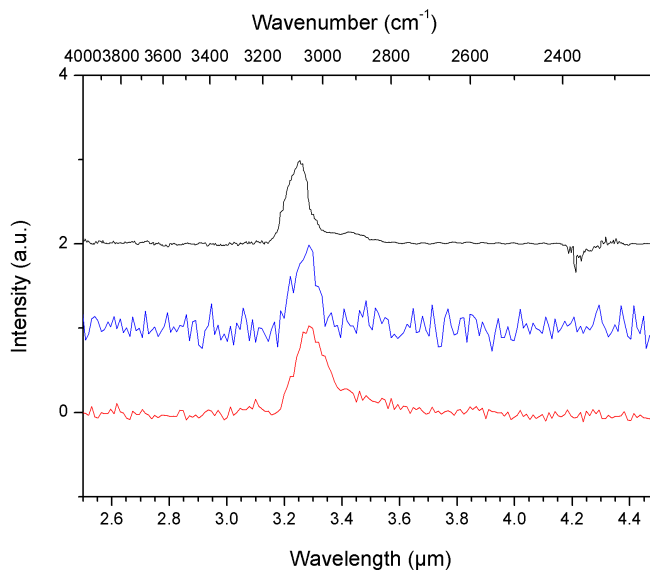


FIGURE 4.25 – Spectres de fluorescence IR du benzène excité à 193 nm dans la région des élongations CH à une pression de benzène de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar et d'argon de 16.6 mbar. Les bornes temporelles d'intégration sont 4-8 μs (en rouge), 450-500 μs (en bleu). Spectre d'absorption IR du benzène à 300 K également mesuré avec FIREFLY (en noir).

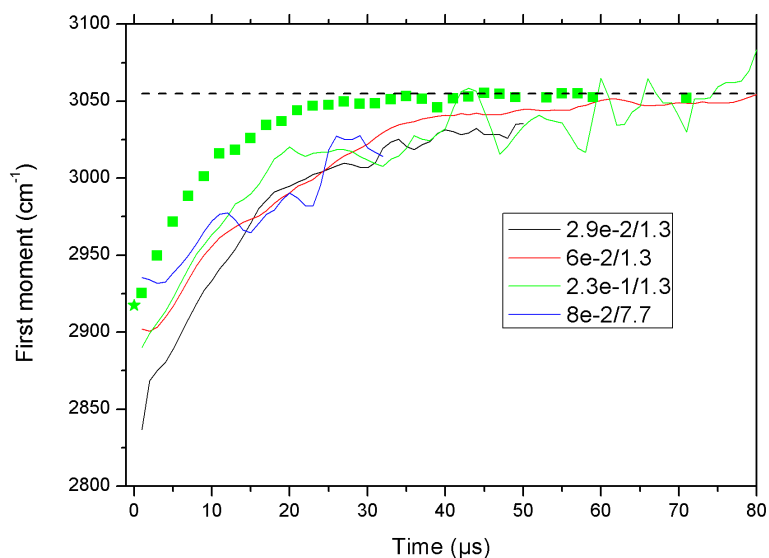


FIGURE 4.26 – Premiers moments de l'émission IR du benzène excité à 193 nm en fonction du temps. Les données expérimentales sont en traits pleins et les données théoriques en carrés (l'étoile représente la valeur microcanonique). Les pressions sont indiquées en légende (P_{bz}/P_{ar}). Les premiers moments théoriques correspondent à la pression *en vert*. Les pointillés horizontaux sont le premier moment de l'absorption IR du benzène mesurée avec FIREFLY.

2400 cm⁻¹ rend le spectre expérimental plus asymétrique et décale donc le *premier moment* expérimental vers le rouge par rapport au premier moment théorique. On démarre donc d'une valeur différente pour finir au même temps (60 μs) à la valeur d'absorption, d'où une dynamique différente.

4.3 Spectroscopie d'excitation de fluorescence IR du benzène

4.3.1 Introduction

La spectroscopie d'excitation de fluorescence consiste en l'enregistrement de la fluorescence suivant une excitation UV accordable dans les différentes bandes vibroniques d'une molécule. Traditionnellement, on utilise la spectroscopie d'excitation de fluorescence UV, c'est-à-dire que la fluorescence électronique (UV) est enregistrée. Elle donne des informations sur les états vibrationnels excités dans le niveau électronique excité et/ou dans le niveau électronique fondamental.

Dans cette partie, nous discutons de la spectroscopie d'excitation de fluorescence IR, qui consiste en l'enregistrement de la fluorescence IR au travers des modes vibrationnels (ici des élongations CH) après une excitation UV accordable. Deux bandes vibroniques de l'état S₁ situées de part et d'autre du canal 3 du benzène ont été excitées continûment. Cette spectroscopie donne des informations sur les couplages entre modes promoteurs et modes accepteurs, et permet d'accéder à un rendement quantique de fluorescence IR. A notre connaissance, cette spectroscopie est totalement inédite, et peut ouvrir de belles perspectives.

La spectroscopie d'excitation de fluorescence rassemble à la fois le formalisme électronique mais surtout vibrationnel déjà décrit dans la partie 2.3. On rappelle que la transition ${}^1B_{2u} \leftrightarrow {}^1A_{1g}$ est interdite d'un point de vue électronique, mais faiblement observée grâce aux couplages vibroniques. Ceci se traduit par une section efficace d'absorption faible. Le développement de la spectroscopie d'excitation de fluorescence IR est donc rendu possible grâce à la grande énergie par impulsion du laser à colorant UV décrit en partie 3.3 (8 mJ/pulse à 241.8 nm versus 1.2 mJ/pulse avec l'ancien laser à colorant). Nous discutons également de la spectroscopie de fluorescence IR dispersée, qui consiste en l'enregistrement de la fluorescence IR des modes vibrationnels de l'état électronique fondamental après une excitation UV fixée (c'est donc exactement la situation décrite dans la partie précédente). Deux longueurs d'onde UV, correspondant aux maxima locaux d'absorption, ont été fixées : 241.8² et 247.1 nm. A 237.6 nm, le signal était trop faible pour que la fluorescence dispersée soit détectée.

4.3.2 Déclins de fluorescence IR

Les déclins de fluorescence IR (pour toutes les élongations CH) après excitation à 247.1 nm, à 241.8 nm, à 237.6 nm et à 193 nm sont représentés en figure 4.27. Les courbes sont renormalisées entre elles afin de comparer directement la dépendance temporelle. L'émission IR est plus intense à 193 nm qu'à 247.1 nm qu'à 241.8 nm et qu'à 237.6 nm. L'aire sous ces déclins non renormalisés donne l'intensité de l'excitation de fluorescence IR de la figure 4.28, uniquement après excitation à 247.1 nm et à 241.8 nm.

2. c'est la valeur expérimentale d'absorption maximale du benzène dans cette bande vibronique d'après [Etzkorn et al. \(1999\)](#) ; la valeur que l'on a mesurée avec notre calibration est très proche.

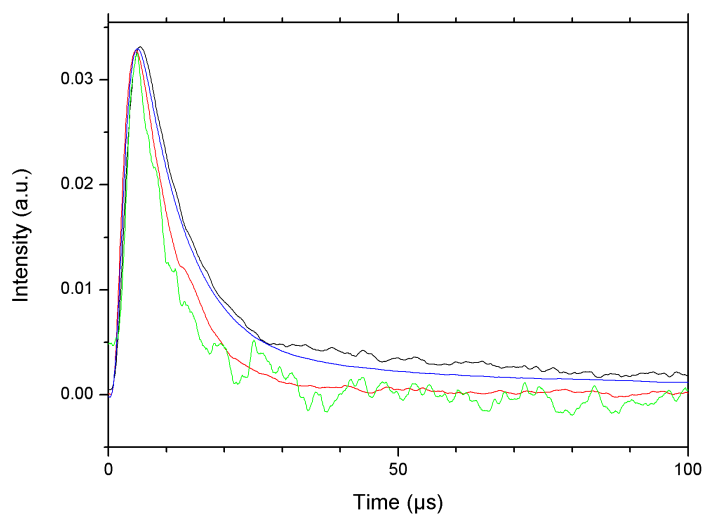


FIGURE 4.27 – Déclin de fluorescence IR (pour toutes les élongations CH) après excitation à 247.1 nm (*en noir*), à 241.8 nm (*en rouge*), à 237.6 nm (*en vert*) et à 193 nm (*en bleu*). Les courbes sont renormalisées entre elles, et une ligne de base due au déclenchement est soustraite dans le déclin après excitation à 237.6 nm.

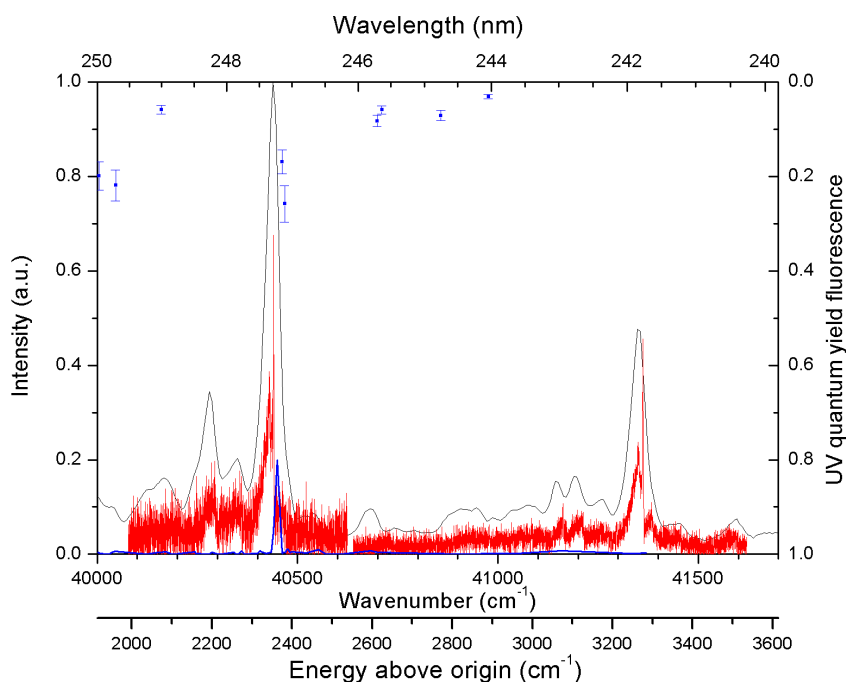


FIGURE 4.28 – Spectre d'absorption UV du benzène dans les bandes vibroniques de l'état S_1 (*en noir*), d'après [Etzkorn et al. \(1999\)](#); spectre d'excitation de fluorescence UV d'après [Stephenson et Rice \(1984\)](#) (*en bleu*); les points bleus (axe des ordonnées à droite et croissant vers le bas) représentent le rendement quantique de fluorescence UV, d'après [Spears et Rice \(1971\)](#); spectre d'excitation de fluorescence IR (*en rouge*).

Le signal sur bruit est moins bon dans le déclin après excitation à 247.1 nm qu'à 241.8 nm car l'intensité du faisceau laser UV est plus faible. Le taux de décroissance (de type monoexponentielle dans les premières dizaines de μs) est légèrement plus faible après excitation à 241.8 nm et à 237.6 nm ($7 \mu\text{s}$, limite instrumentale) qu'après excitation à 247.1 nm et à 193 nm ($9 \mu\text{s}$). La modélisation de P. Parneix et C. Falvo confirme que les dynamiques d'émission IR sont très proches à 193 nm et à 241.8 nm (figure 4.29), car elles sont dominées par la relaxation collisionnelle, comme décrit en partie 4.2. Il ne faut pas comparer quantitativement ces taux théoriques et expérimentaux de décroissance car le régime collisionnel n'est pas exactement le même que dans les conditions d'enregistrement des spectres.

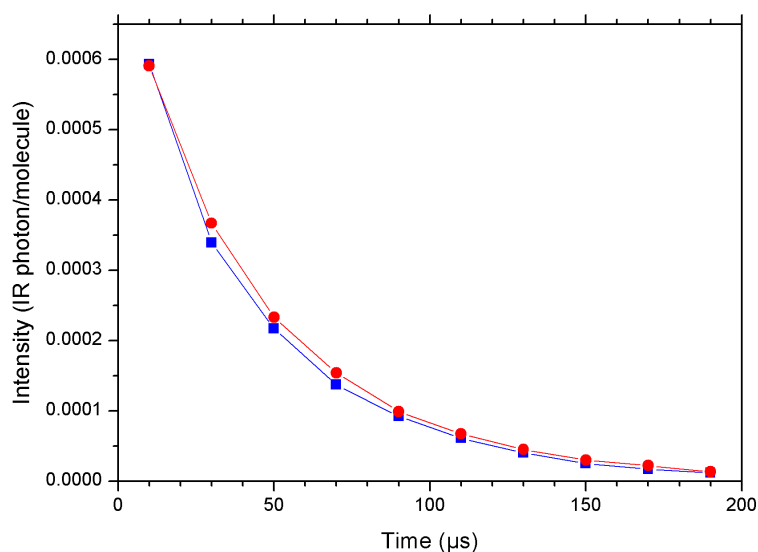


FIGURE 4.29 – Déclin de fluorescence IR modélisé après excitation à 241.8 nm (*en rouge*) et à 193 nm (*en bleu*). L'ordonnée est le nombre de photons IR émis par molécule pour toutes les élongations CH. Le régime collisionnel est identique.

4.3.3 Excitation de fluorescence IR

La figure 4.28 présente la superposition du spectre d'excitation de fluorescence IR, du spectre d'excitation de fluorescence UV d'après [Stephenson et Rice \(1984\)](#), du rendement quantique de fluorescence UV d'après [Spears et Rice \(1971\)](#) et du spectre d'absorption UV du benzène dans les bandes vibroniques de l'état S_1 d'après [Etzkorn et al. \(1999\)](#). Le spectre de fluorescence IR est obtenu en balayant continûment l'UV par pas de 2.5 pm et en intégrant en même temps la fluorescence IR sur toute sa durée, et sur tous les modes d'élongation CH. La moyenne est effectuée sur 10 coups laser par point. Les données présentées ici ne sont pas encore complètement traitées, et pour l'instant la calibration en longueur d'onde est grossière. La calibration relative en longueur d'onde UV pourra être effectuée grâce aux franges d'interférence enregistrées simultanément à l'aide d'un interféromètre de Fabry-Pérot.

Les rendements quantiques relatifs de fluorescence IR de la table 4.1 sont obtenus en divisant l'aire sous le déclin IR dans les modes d'élongation CH par l'énergie par impulsion du faisceau excitateur et par la section efficace d'absorption UV ([Etzkorn](#)

| λ | σ | Etat | Identification | Energie au-dessus de S ₁ | $h\nu_{IR}$ relatif | $Q_{f,IR}$ "absolu" |
|-----------|------------------|----------------|--|--|---------------------|---------------------|
| nm | cm ⁻¹ | | | cm ⁻¹ | | |
| 193 | 51 813 | S ₂ | | 13 727 | 0.91 | 0 |
| 237.6 | 42 088 | S ₁ | 6 ₀ ¹ 16 ₁ ¹ 1 ₀ ⁴ | 4000 | 0.31 | 2.7 |
| 241.8 | 41 391 | S ₁ | 6 ₀ ¹ 1 ₀ ³ | 3305 | 1 | 8.5 |
| 247.1 | 40 469 | S ₁ | 6 ₀ ¹ 1 ₀ ² | 2383 | 0.52 | 4.4 |

TABLE 4.1 – Ordre de grandeur des rendements quantiques de fluorescence IR dans les modes d'élongation CH ($Q_{f,IR}$) en fonction de la longueur d'onde UV excitatrice (longueur d'onde λ et nombre d'onde σ). Le nombre de photons IR émis ($h\nu_{IR}$ relatif) tient compte de la fluence laser UV et de la section efficace d'absorption UV (table 2.2). Les sections efficaces d'absorption UV mesurées par [Etzkorn et al. \(1999\)](#) ont été multipliées par un facteur 2.65 afin de prendre en compte l'effet de la résolution. Les rendements quantiques absolus de fluorescence IR ($Q_{f,IR}$ "absolu") sont obtenus en renormalisant le nombre de photons relatif (valeur expérimentale) par celui prédit théoriquement à 241.8 nm sans collisions (8.5 photons dans les modes d'élongation CH). Dans le cas de l'excitation à 193 nm sans collisions, il est nul car la probabilité de dissocier est 100 %.

[et al., 1999](#); [Suto et al., 1992](#)). Les rendements quantiques "absolus" sont obtenus en renormalisant par le rendement quantique prédit théoriquement, à pression nulle. La dépendance à la pression de ces rendements sera analysée par la suite, du fait de la compétition avec la dissociation. En effet, nous avons obtenu ces données en régime collisionnel et par exemple, à pression nulle, le rendement est nul à 193 nm (dissociation systématique) et maximal à 241.8 nm (pas de dissociation).

Dans le spectre d'excitation de fluorescence IR de la figure 4.30, nous observons le profil rotationnel du benzène. La température du benzène est celle de la température ambiante. [Callomon et al. \(1966\)](#) ont mesuré l'absorption à haute résolution à 260 nm et ont effectué une analyse des contours rotationnels. Un spectre d'absorption IR du benzène (à 297 K) à haute résolution est montré dans [Plíva et Pine \(1982\)](#). [Kamphus et al. \(2002\)](#) ont également mesuré le profil rotationnel du benzène par REMPI. Le contour rotationnel observé ici ressemble à celui observé en fluorescence électronique, soulignant la faible dépendance des transitions non radiatives aux nombres quantiques J et K pour cette bande.

4.3.4 Fluorescence IR dispersée

La figure 4.31 compare les spectres de fluorescence IR dispersée après excitation à 247.1 nm, à 241.8 nm et à 193 nm. L'émission mesurée est toujours celle au travers des modes d'élongation CH. Ces trois spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions de pression de benzène et d'argon afin de contraindre les régimes collisionnels. Ils sont intégrés entre 4 et 8 μ s après l'excitation UV. Plus de photons IR sont émis à 247.1 nm qu'à 241.8 nm (figure 4.28), mais comme l'intensité du laser UV est moins forte à 247.1 nm qu'à 241.8 nm, le signal sur bruit est moins bon. Un lissage de la courbe d'émission IR après excitation à 247.1 nm a donc été effectué. C'est à cause de l'intensité laser et de la section efficace d'absorption trop faibles à 237.6 nm que la mesure de fluorescence IR dispersée n'a pas pu être effectuée. Le spectre d'absorption IR à 300 K est également représenté en pointillés gris sur la figure 4.31.

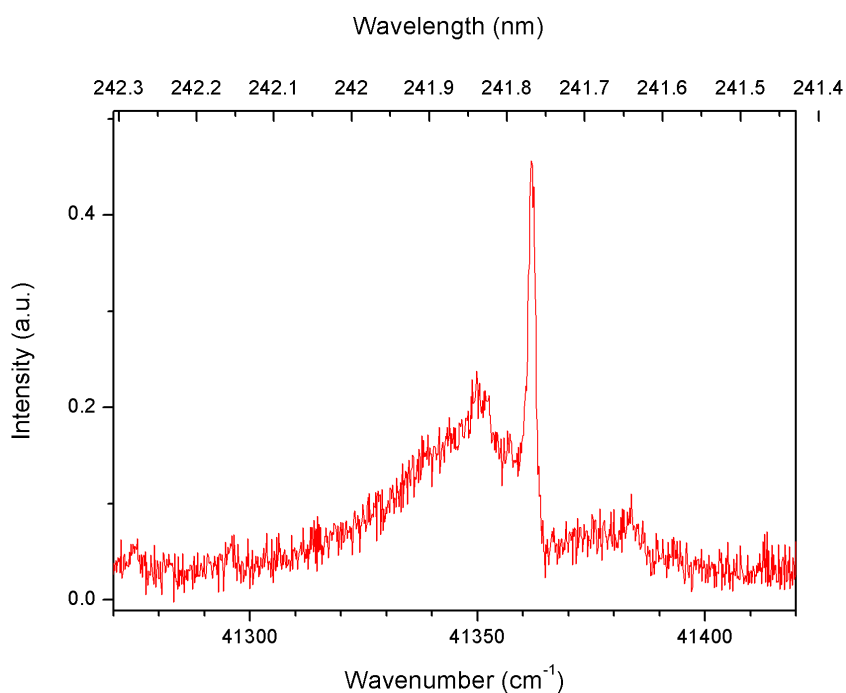


FIGURE 4.30 – Zoom sur le spectre d'excitation de fluorescence IR entre 41 270 et 41 420 cm⁻¹.

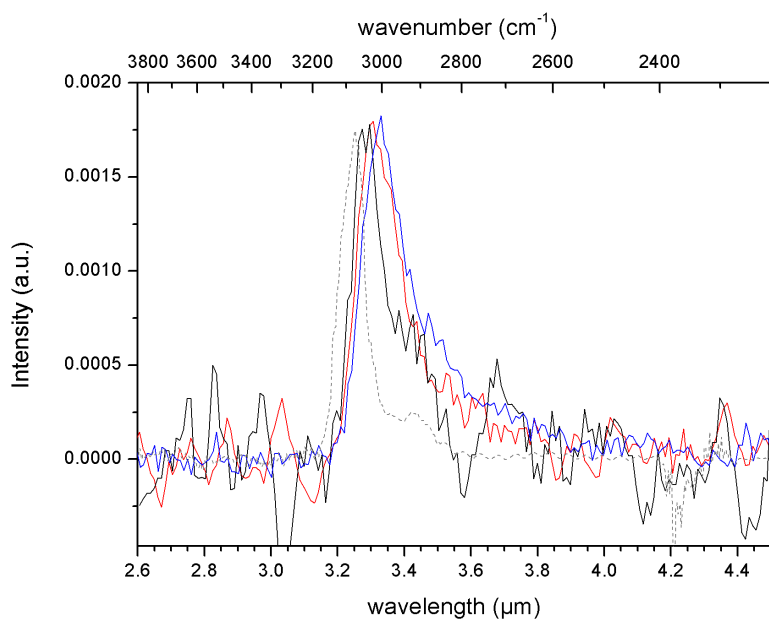


FIGURE 4.31 – Spectres de fluorescence IR du benzène après excitation à 247.1 nm (*en noir*), à 241.8 nm (*en rouge*) et à 193 nm (*en bleu*). Spectre d'absorption IR du benzène à 300 K également mesuré avec FIREFLY (*en pointillés gris*).

La largeur à mi-hauteur est de $0.15 \mu\text{m}$ (135 cm^{-1}) pour les excitations à 193 nm et à 241.8 nm , alors qu'elle est réduite à $0.1 \mu\text{m}$ (90 cm^{-1}) pour l'excitation à 247.1 nm , atteignant presque celle de l'absorption IR ($0.09 \mu\text{m}$, soit 85 cm^{-1}) sur la figure 4.31. Le spectre d'émission après excitation à 241.8 nm est décalé vers le bleu d'environ 25 cm^{-1} par rapport au spectre d'émission après excitation à 193 nm .

La figure 4.32 compare les premiers moments des spectres d'émission IR en fonction du temps et en fonction de la longueur d'onde excitatrice (241.8 nm ou 193 nm). On voit qu'aux temps courts, l'écart entre les premiers moments est également de 25 cm^{-1} . Cet écart se resserre pour converger vers la valeur du premier moment de l'absorption IR dans le même temps (environ $200 \mu\text{s}$), comme déjà vu dans les dynamiques temporelles identiques de la figure 4.29. Le spectre d'émission après excitation à 247.1 nm est décalé vers le bleu d'environ 20 cm^{-1} par rapport au spectre d'émission après excitation à 241.8 nm . Ce décalage est donc du même ordre de grandeur que celui entre l'excitation à 193 nm et à 241.8 nm , alors que la différence d'énergie interne est faible (0.11 eV). Ces différences dans les largeurs et dans les décalages des maxima d'émission montrent que l'énergie interne disponible pour l'émission IR après excitation à 247.1 nm est donc bien inférieure à l'énergie interne disponible après excitation à 241.8 nm . Ceci montre bien des différences dans la dynamique de relaxation au voisinage du canal 3.

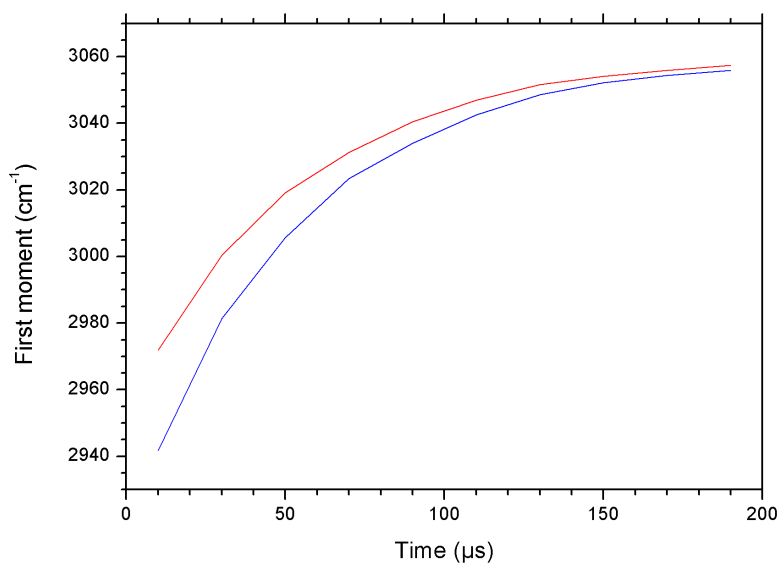


FIGURE 4.32 – Variation de la position du premier moment de la fluorescence IR du benzène (dans les modes d'élongation CH) après excitation à 241.8 nm (*en rouge*) et à 193 nm (*en bleu*).

La largeur de l'émission IR mesurée par Brenner et Barker (1992) après excitation à 248 nm se compare bien avec celle que l'on a mesurée après excitation à 247.1 nm (figure 4.31). La position de l'émission IR mesurée par Brenner et Barker (1992) est décalée vers le rouge (de 45 cm^{-1}), et se superpose à notre émission IR après excitation à 193 nm . La calibration des deux spectromètres est comparable (même position de l'absorption). Les pressions de benzène dans l'expérience de Brenner et Barker (1992) varient entre 15 et 50 mtorr ($2 \cdot 10^{-2}$ - $6.7 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$). Elles sont donc inférieures à la pression utilisée ici. De plus, aucun gaz neutre n'est signalé dans leur expérience. Tout ceci implique un régime

collisionnel moins important dans l'expérience de [Brenner et Barker \(1992\)](#) que dans la nôtre, et explique le décalage de la position de l'émission IR vers le rouge.

Notons que dans cette partie nous n'avons jamais discuté de la photodissociation. C'est parce que [Tsai et al. \(2000\)](#) ont mesuré la limite haute du taux de dissociation du benzène comme étant $3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ ($> 0.3 \text{ ms}$) avec une énergie interne de $40\,323 \text{ cm}^{-1}$ (248 nm, 483 kJ/mol) et sans collisions. La durée de vie du benzène à ces énergies est donc bien plus grande que l'échelle de temps de notre expérience, la voie de dissociation est donc à exclure totalement.

4.3.5 Fluorescence IR et canal 3 dans le benzène

[Hack et Langel \(1981\)](#) ont mesuré le spectre de fluorescence UV dispersée du benzène excité à $40\,258 \text{ cm}^{-1}$, soit 248.4 nm. Il est représenté en figure 4.33. La pression de benzène est forte (1.05 mbar). Le spectre commence à 250 nm avec de fortes bandes et un faible continuum. Quand la longueur d'onde augmente, le spectre atteint un maximum de fluorescence et moins de bandes se distinguent. Comme déjà expliqué dans la partie 2.3, les bandes observées en fluorescence UV dispersée sont symétriques des bandes d'absorption (effet miroir).

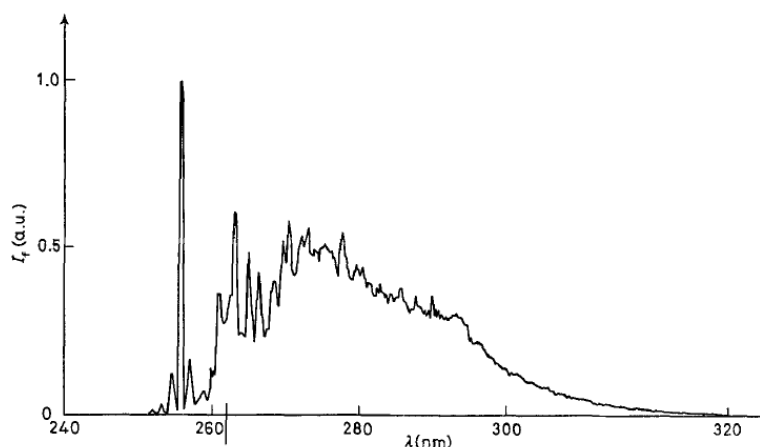


FIGURE 4.33 – Spectre de fluorescence UV dispersée du benzène excité à $40\,258 \text{ cm}^{-1}$ (248.4 nm). Source : [Hack et Langel \(1981\)](#)

La figure 4.34 présente le spectre de fluorescence UV dispersée du benzène excité à 247.2 nm ($40\,449 \text{ cm}^{-1}$) comme mesuré par [Stephenson et Rice \(1984\)](#). C'est donc la bande la plus intense à gauche de la figure 4.28 qui est excitée. Cette même bande a été excitée pour obtenir le spectre de fluorescence dispersée (en noir) de la figure 4.31. Les types de mesures permettant d'obtenir les spectres de la figure 4.31 et de la figure 4.34 sont donc les mêmes, seul le domaine spectral change (dispersion dans l'IR et dans l'UV respectivement). La figure 4.28 contient le spectre d'excitation de fluorescence UV (non dispersée) en trait bleu mesuré par les mêmes auteurs.

Le spectre de fluorescence UV dispersée mesuré par [Hack et Langel \(1981\)](#) s'étend entre 250 et 320 nm, soit sur 9000 cm^{-1} . [Stephenson et Rice \(1984\)](#) l'ont mesuré sur 4000 cm^{-1} . Même si l'on suppose que l'état électronique fondamental du benzène est effectivement produit avec toute cette énergie vibrationnelle (4000 ou 9000 cm^{-1}), elle

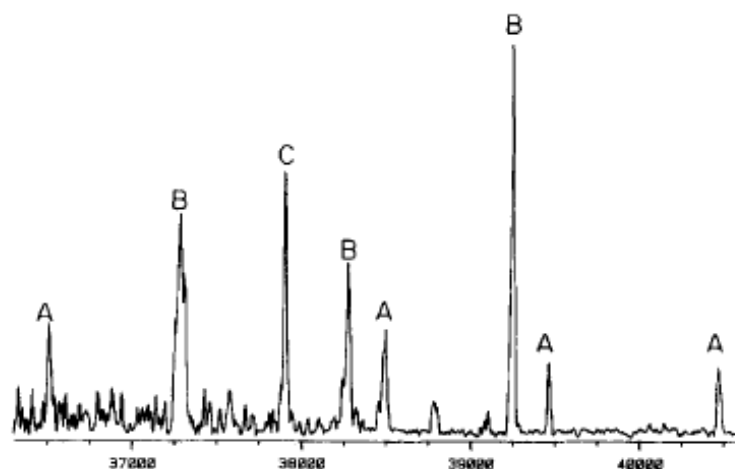


FIGURE 4.34 – Spectre de fluorescence UV dispersée du benzène excité à $40\,449\text{ cm}^{-1}$ (247.2 nm). Source : [Stephenson et Rice \(1984\)](#)

n'est pas suffisante pour émettre efficacement un photon à 3000 cm^{-1} , à cause de l'IVR : la probabilité de peupler un mode d'élongation CH est très faible avec 1 eV ou moins. Donc les spectres d'excitation de fluorescence UV et IR de la figure 4.28 sont complémentaires. En effet, soit il y a fluorescence UV, soit il y a fluorescence IR au travers des modes d'élongation CH, mais il ne peut pas y avoir les deux processus pour une même molécule. On ne peut donc pas expliquer la perte d'énergie interne entre l'émission après excitation à 247.1 nm et à 241.8 nm de la figure 4.31 par l'émission d'un photon UV.

[Parmenter et Schuyler \(1970\)](#) se sont demandés dans quelle mesure un seul niveau vibronique peut être excité. Pour cela, une basse pression et une basse température permettent l'excitation optique la plus sélective possible. Cependant, au vu de la proximité des niveaux (dans le cas qui les intéresse, à savoir l'excitation de l'origine de l'état S_1 , le niveau d'énergie suivant est à 237 cm^{-1} à peine), la perte/gain d'énergie collisionnelle peut suffire à peupler ces niveaux. De plus, [Hack et Langel \(1981\)](#) affirment que l'excitation du benzène à 248 nm n'est pas dans une seule bande vibronique mais dans 3, s'étalant au-dessus et au-dessous du canal 3. Cela n'est pas dû à la largeur spectrale du laser mais serait dû aux bandes chaudes. Dans notre expérience également, pression et bandes chaudes pourraient faire que l'excitation n'est pas très sélective. Il faut donc interpréter avec quelque réserve les rapports d'intensité d'émission IR en fonction de la longueur d'onde UV de la figure 4.28. D'autant que la dynamique de relaxation électronique au voisinage du canal 3 montre une dépendance avec les modes vibrationnels mis en jeu : la progression vibrationnelle $6_0^1 1_0^n$ a été mesurée comme présentant des taux de transitions non radiatifs plus élevés que d'autres et croissant avec n ([Spears et Rice, 1971](#)). Nous avons privilégié pour l'instant l'analyse de cette progression, l'ensemble du spectre d'excitation électronique sera analysé ultérieurement.

[Stephenson et Rice \(1984\)](#) présentent la spectroscopie d'excitation de fluorescence du benzène refroidi dans un jet moléculaire. Elle est en partie reproduite dans la figure 4.28 (en traits bleus). Dans leur expérience, toutes les bandes vibroniques de l'état S_1 (sauf celle qui ne fluoresce pas dans l'UV à $42\,260\text{ cm}^{-1}$) sont excitées entre 37 391 et

$41\,370\text{ cm}^{-1}$. En effet, le rendement quantique de fluorescence UV/visible est nul (non mesurable) pour des énergies inférieures à 240 nm (Suto et al., 1992, pour un exemple tardif), c'est l'ouverture du fameux canal 3. Cela signifie que les mêmes processus ont lieu quand on excite le benzène dans l'état S_2 ou plus de 3000 cm^{-1} (ce qui correspond à des énergies inférieures à 240 nm) au-dessus de l'origine de l'état S_1 . Spears et Rice (1971) ont mesuré le rendement quantique relatif de fluorescence du benzène entre 266.8 et 247.7 nm , c'est-à-dire entre l'origine de l'état S_1 et 2888 cm^{-1} au-dessus de l'origine de l'état S_1 . Ils ont recalé leurs mesures sur celles de Parmenter et Schuyler (1970) qui sont absolues, mais effectuées uniquement pour les 3 bandes vibroniques à plus basse énergie. Leur expérience repose sur l'excitation fine bande ($\approx 1.3\text{ \AA}$) du benzène en cellule à basse pression, afin de ne pas modifier les temps de vie des états excités. L'origine de $^1B_{2u}$ est celle de Callomon et al. (1966) à 38086.1 cm^{-1} . Le rendement quantique de fluorescence UV vaut ≈ 0.2 à $40\,465\text{ cm}^{-1}$ (247.1 nm) d'après Spears et Rice (1971) (mesures relatives réajustées sur la mesure absolue de Parmenter et Schuyler (1970)) ou 0.07 à $40\,442\text{ cm}^{-1}$ (247.3 nm) d'après Suto et al. (1992) (calibration sur la mesure de la fluorescence de NO). Les incertitudes de ces deux mesures ne se recoupent pas. La valeur du rendement quantique de fluorescence UV souvent citée dans la littérature est 0.2 . L'excitation de fluorescence mesurée par Stephenson et Rice (1984) est donc renormalisée à 0.2 à $40\,440\text{ cm}^{-1}$ dans la figure 4.28, l'absorption UV (mesurée par Etkorn et al. (1999)) étant renormalisée à 1.

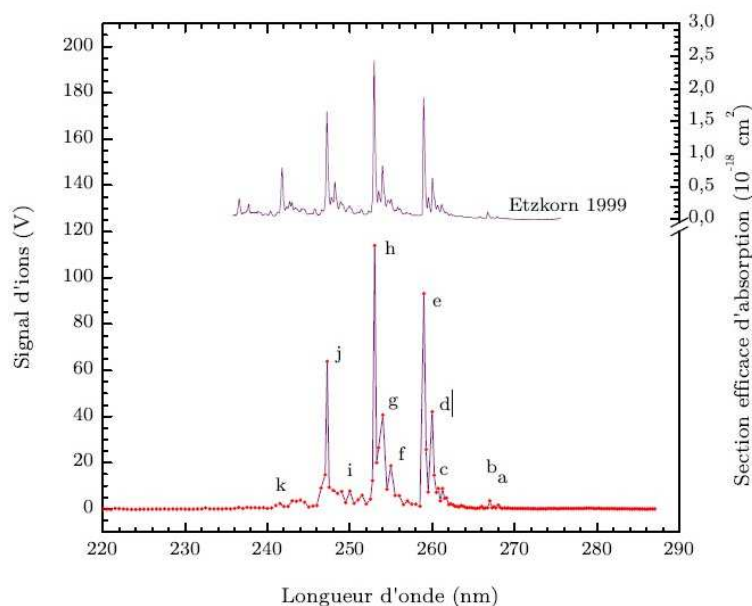


FIGURE 4.35 – Spectre d'absorption UV du benzène dans les bandes vibroniques de l'état S_1 (*en haut*), d'après Etkorn et al. (1999); spectre d'ionisation résonnante à deux photons, R2PI, du benzène (*en bas*). Source : thèse d'Y. Carpentier.

La figure 4.35 compare le spectre d'absorption UV du benzène à température ambiante mesuré par Etkorn et al. (1999) et le spectre d'ionisation résonnante à deux photons (R2PI) et à une couleur mesuré par Y. Carpentier, à l'aide d'un laser impulsif nanoseconde. Les deux premières bandes vibroniques (aux courtes longueurs d'onde) sont mesurées par absorption d'un photon UV, mais pas par ionisation résonnante. Cela

signifie que le deuxième photon UV n'a pas pu être absorbé car l'énergie n'était déjà plus dans l'état électronique S_1 . Toutes ces mesures indiquent bien l'ouverture d'un canal de relaxation ultrarapide vers 3000 cm^{-1} au dessus de l'origine. La signature de la dynamique dans cette région en énergie peut donc être abordée par la fluorescence IR mesurée dans ce travail.

La canal 3 représente le chemin de décroissance non radiative qui rend nulle la fluorescence UV/visible pour une énergie de 3000 cm^{-1} au-dessus de l'origine de l'état S_1 , c'est-à-dire pour des longueurs d'onde environ inférieures à 244 nm . Notre mesure de la fluorescence IR après excitation dans les bandes vibroniques au-dessus et au-dessous de cette énergie montre un comportement différent : bien que l'intensité de la fluorescence diminue, si on la rapporte à l'absorption UV, elle augmente. L'intensité de l'émission IR est 70% de celle de l'absorption UV à 2383 cm^{-1} au-dessus de l'origine de l'état S_1 alors qu'elle est 100% de celle de l'absorption UV à 3305 cm^{-1} au-dessus de l'origine de l'état S_1 . Dans la littérature très fournie sur le problème du canal 3 du benzène, deux chemins compétitifs sont proposés : un chemin photophysique (conversion interne ou croisement intersystème du benzène) ou un chemin photochimique (formation de l'isomère benzvalène ou de l'isomère fulvène). [Otis et al. \(1983\)](#) affirment que seul le chemin photophysique est accessible pour une molécule isolée ; les interactions collisionnelles peuvent permettre l'accès au chemin photochimique d'isomérisation. Nous allons tour à tour discuter de ces chemins.

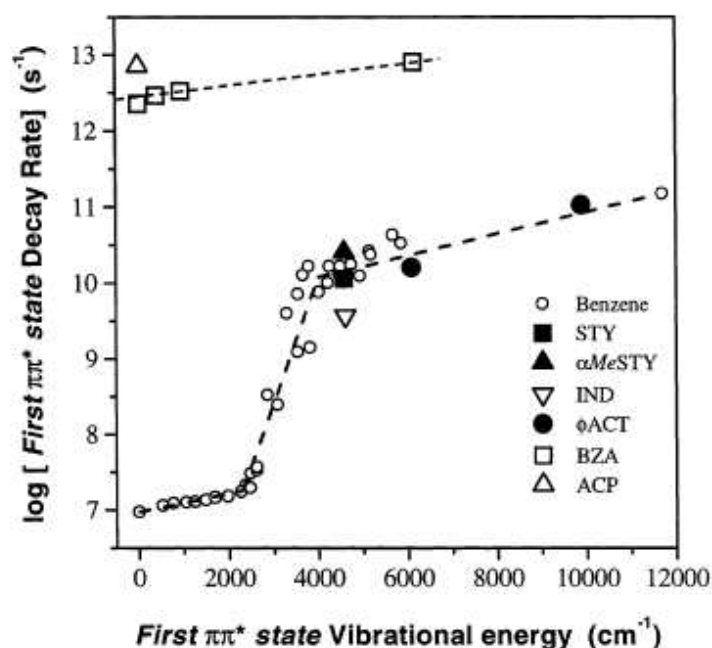


FIGURE 4.36 – Dépendance du taux de relaxation électronique de l'état S_1 du benzène et de ses dérivés en fonction de l'excès d'énergie vibrationnelle. Les symboles \circ , \blacksquare , \blacktriangle , \blacktriangledown , \bullet , \square et \triangle représentent le benzène, le styrène, l' α -méthylstyrène, l'indène, le phénylacétylène, le benzaldéhyde et l'acétophénone. Les lignes représentent des ajustements linéaires entre 0 et 2300 cm^{-1} , 2300 et 4000 cm^{-1} et 4000 et $12\,000\text{ cm}^{-1}$. Source : [Lee et al. \(2002\)](#) et ses références

La figure 4.36 représente la dépendance du taux de relaxation électronique de l'état S_1 du benzène (petits cercles ouverts) et de ses dérivés en fonction de l'excès d'énergie vibrationnelle. L'évolution pour les dérivés benzéniques sera discutée dans la conclusion, on ne s'intéresse pour l'instant qu'au benzène. Selinger et Ware (1970), Spears et Rice (1971) et Callomon et al. (1972) ont mesuré, les premiers, la diminution des temps de vie non radiatifs quand l'énergie vibrationnelle dans l'état S_1 augmente jusqu'à 3000 cm^{-1} au-dessus de l'origine de S_1 , pour le benzène. Yerram et al. (1990) avaient déjà repris les données de Callomon et al. (1966) pour faire ce genre de représentation, jusqu'à des taux de 10^9 s^{-1} . La diminution de la durée des impulsions laser permet maintenant d'accéder à des taux bien plus grands (10^{13} s^{-1}), comme représenté dans la figure 4.36. L'évolution du taux de relaxation électronique dans le cas du benzène montre trois régimes différents.

(i) Aux basses énergies vibrationnelles au-dessus de l'origine de S_1 (de 0 à 2000 cm^{-1}), le taux de relaxation de S_1 varie entre 10^7 s^{-1} et quelques 10^7 s^{-1} . Il inclut la fluorescence électronique entre S_1 et S_0 .

(ii) Otis et al. (1983) proposent que le passage du premier régime au second régime à $2300/3000\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'origine de S_1 , à travers le canal 3, est dû à l'augmentation rapide du taux de conversion interne de S_1 vers S_0 . Le taux de conversion interne augmente fortement jusqu'à 4000 cm^{-1} . Cette hypothèse est encore débattue, puisqu'elle ne prend pas en compte le renforcement du couplage spin-orbite et donc du croisement intersystème quand l'énergie dans l'état S_1 augmente. En effet, Parker et al. (2009) et Minns et al. (2010) ont mesuré 30% de conversion interne de S_1 vers S_0 , 20% de croisement intersystème vers T_1 , 6 % d'oscillations entre S_1 et T_2 , à $3070 \pm 70\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'origine de S_1 (excitation entre 242.6 et 243.4 nm). La technique utilisée est la spectroscopie de photoélectrons résolue en temps. Ce résultat est novateur dans le sens où il montre la compétition entre conversion interne et croisement intersystème, alors que le croisement intersystème a souvent été considéré comme plus lent. Des calculs de chimie quantique permettent de mieux comprendre la dynamique autour des intersections coniques (Parker et al., 2009; Penfold et Worth, 2010; Thompson et Martinez, 2011). Penfold et Worth (2010) mettent en évidence une intersection conique triple entre les états S_0 , S_1 et $T_{2,x}$ dans le benzène. L'état $T_{2,x}$ est dégénéré avec l'état S_1 le long de la coordonnée reliant la région Franck-Condon avec l'intersection conique. Cette dégénérescence augmente le transfert de population vers les états triplets. D'un point de vue géométrique, le couplage spin-orbite est augmenté par les distortions du benzène en dehors de son plan. Mais ces interprétations de mesures pompe-sonde sont contradictoires avec des mesures par spectroscopie à ultra haute résolution de l'ensemble de la région et combinant analyse du couplage spin-orbite par effet Zeeman (Baek et al. (2006); Katô et al. (2007)). Ces expériences ont clairement montré que le couplage spin-orbite avec l'état triplet est très faible et excluent donc le rôle du croisement intersystème, dans le cas de molécules isolées et d'un état initial bien contrôlé. Un point important pour les expériences de Parker et al. (2009) et Minns et al. (2010) concerne la préparation à 243 nm. Du fait de la largeur spectrale de l'impulsion laser (environ 170 cm^{-1}) et de sa position centrale, 243 nm, les états préparés ne correspondent pas à une superposition d'états bien identifiés et participant à l'une des progressions vibrationnelles. D'autant qu'un jet effusif est utilisé favorisant alors la contribution de bandes chaudes. Dans ce cas, une dynamique différente pourrait avoir lieu. Nous excluons donc un rôle clé d'un croisement intersystème dans notre expérience, pour les bandes de la progression $6_0^1 1_0^n$.

(iii) Le taux de relaxation de la figure 4.36 augmente ensuite plus doucement jusqu'à $12\ 000\text{ cm}^{-1}$. Cette variation importante du taux de décroissance avec l'énergie vibra-

tionnelle est attribuée à la transition dans le mécanisme de couplage entre un effet tunnel et du "saut" de surface. Sous le point de croisement de surface à $\approx 4000 \text{ cm}^{-1}$, un effet tunnel à travers la barrière entre un état électronique à haute énergie et un état plus bas peut avoir lieu. Au-dessus de ce croisement, le système "saute" d'une surface à l'autre sans changement abrupt dans la position des noyaux ou dans le moment.

La gamme d'énergie vibrationnelle que nous avons sondée par excitation de fluorescence IR est située entre 2000 et 3500 cm^{-1} au-dessus de l'origine de S_1 . Dans l'hypothèse du régime de forte conversion interne pour des énergies supérieures à 3000 cm^{-1} , on observe bien un fort signal d'émission IR. En effet, rapporté à la section efficace d'absorption UV, il est plus fort que le signal d'émission après excitation à 2380 cm^{-1} au-dessus de l'origine de S_1 . L'origine de l'état T_1 est supérieure à 4 eV (fig. 4.37). Comme on excite à une énergie d'environ 5 eV , l'émission IR dans les modes d'élongation CH dans l'état T_1 qui n'a qu' 1 eV n'est pas favorable (puisque l'émission d'un photon coûte $\approx 0.4 \text{ eV}$, soit 3000 cm^{-1}). Là encore, la contribution de l'émission IR à partir du triplet peut être exclue. D'après nos mesures, le canal 3 augmente fortement la population dans l'état fondamental S_0 . Le canal 3 peut donc être la conversion interne de S_1 vers S_0 .

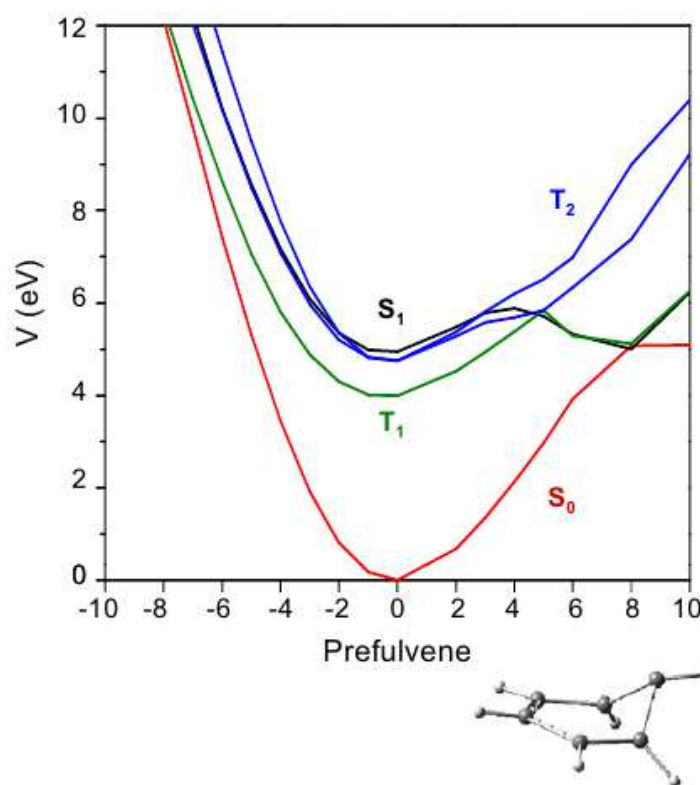


FIGURE 4.37 – Coupe des surfaces d'énergie potentielle du benzène le long du mode préfulvène, du point Franck-Condon vers l'intersection conique S_1/S_0 . S_1 est en noir, S_0 en rouge, T_1 en vert et T_2 en bleu. Source : [Parker et al. \(2009\)](#).

Nous détaillons à présent le chemin photochimique pouvant être le canal 3. Le benzène possède de nombreux isomères. Le benzvalène est un isomère primaire, dont le rendement quantique augmente avec l'excès d'énergie, mais reste très faible ([Lasorne et al., 2008](#),

et ses références). Le fulvène serait formé par l'isomérisation secondaire du benzvalène, donc en faibles quantités également.

Le benzvalène est représenté en figure 4.38. C'est une molécule de symétrie C_{2v} , la symétrie D_{6h} du benzène étant brisée. Jensen (2003) présente une étude théorique des modes de vibration du benzvalène (calculs de chimie quantique effectués avec GAUSSIAN 98). Il possède six modes d'élongation CH, tous actifs dans l'IR. Le plus intense est à 3062 cm^{-1} .

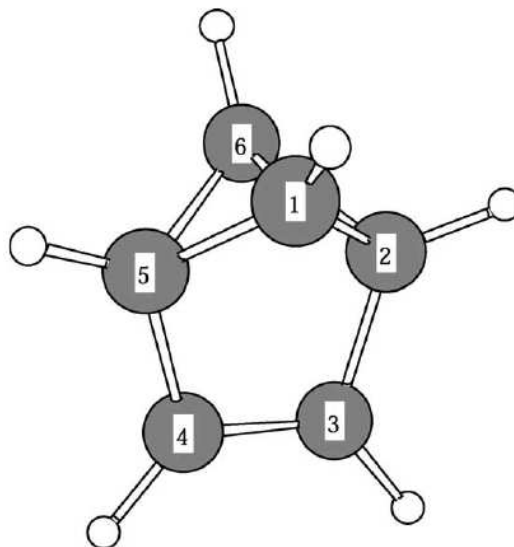


FIGURE 4.38 – Structure du benzvalène. Source : Jensen (2003)

| Wavelength (nm) | Pressure (Torr) | Q_f | Φ_{trip} | Sum | Ref. |
|-----------------|-----------------|-------|----------------------|------|------|
| 244 ~ 250 | 40 ~ 55 | 0.069 | 0.61 | 0.68 | 11 |
| 249 ~ 253 | 36 ~ 60 | 0.18 | 0.67 | 0.85 | 11 |
| 256 ~ 262 | 19 ~ 24 | 0.19 | 0.69 | 0.88 | 11 |
| 253 | 15 ~ 20 | 0.18 | 0.71 | 0.89 | |
| 253.6 (Hg line) | 15 ~ 20 | 0.18 | 0.72 | 0.90 | 10 |
| 259 | 15 ~ 20 | 0.19 | 0.73 | 0.92 | |
| 266.8 | 15 ~ 20 | 0.22 | 0.71 | 0.93 | |
| | 10 | 0.22 | 0.73 | 0.95 | |
| | 5 | 0.22 | 0.75 | 0.97 | |

TABLE 4.2 – Rendements quantiques de fluorescence du singulet S_1 et rendement quantique de phosphorescence du triplet du benzène excité dans l'état S_1 . Source : Lee et al. (1976).

Lee et al. (1976) défendent l'hypothèse que la formation du benzvalène par photolyse du benzène à 259, 253 et 247 nm, rend nulle la fluorescence UV/visible, étant donc le canal 3. Cependant aucun rendement quantique de formation de cet isomère n'a pu

être trouvé. Du fait de la basse stabilité thermique du benzvalène, il participerait plus exactement comme un intermédiaire dans les transitions non radiatives.

Le transfert d'énergie d'excitation du triplet du benzène vers le triplet du biacétyle et la mesure de la phosphorescence du biacétyle est une technique bien connue pour mesurer les rendements quantiques de phosphorescence du triplet du benzène. Les résultats obtenus par [Lee et al. \(1976\)](#) sont présentés en table 4.2. La somme des rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence ne sont pas égaux à 1, sauf à la plus petite énergie d'excitation (266.8 nm). A basse pression et à 266.8 nm, le rendement quantique de fluorescence vaut environ 0.22 et le rendement quantique de phosphorescence 0.75. La somme des deux rendements avoisinant 1, toute la relaxation radiative se fait donc dans l'UV. Il n'y aurait donc aucune relaxation mesurée dans l'IR. Il sera très intéressant de tester cela avec notre expérience, et de manière générale de compléter les données actuelles d'émission en excitant les deux bandes vibroniques restant dans l'état S_1 . A 253 et 259 nm, un nouveau processus entre en jeu, puisque la somme ne vaut plus 1, mais varie entre 0.85 et 0.90. Enfin, en dessous 250 nm, le rendement quantique de fluorescence est nul comme déjà énoncé, faisant penser à un troisième processus. L'isomérisation en benzvalène est avancée par [Lee et al. \(1976\)](#). Ce qui est remarquable et assez peu discuté dans la littérature, ce sont les très hautes valeurs du rendement quantique de phosphorescence, qui varient entre 0.61 et 0.75 pour des excitations entre 244 et 266.8 nm. Le rendement quantique de phosphorescence reste donc toujours supérieur au rendement quantique de fluorescence, et augmente quand l'énergie interne augmente. Il faut cependant garder à l'esprit que ces expériences diffèrent de celles de [Baek et al. \(2006\)](#) et [Katô et al. \(2007\)](#) puisque les molécules sont soumises à de nombreuses collisions et les mécanismes de transfert d'énergie sont différents.

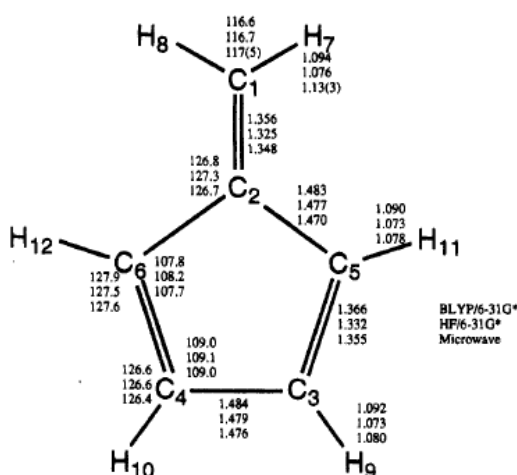


FIGURE 4.39 – Structure du fulvène. Source : [Wheeless et al. \(1995\)](#)

Par contre, l'autre isomère du benzène, le fulvène (fig. 4.39), possède un groupement CH_2 oléfinique. [Wheeless et al. \(1995\)](#) présentent une étude théorique des modes IR du fulvène. Dans notre expérience, une contribution de l'émission de ces CH_2 oléfiniques de cet isomère du benzène serait possible aux alentours de 3000 cm^{-1} .

[Sobolewski et al. \(1993\)](#) ont effectué des calculs de chimie quantique sur les surfaces d'énergie potentielle pour l'isomérisation du benzène en préfulvène. Ils ont conclu que le

minimum de la surface d'énergie potentielle de S_1 (molécule plane) est séparée de celle du préfulvène par une barrière de 3750 cm^{-1} (limite haute). Cela serait une explication du canal 3 dans le benzène. Le chemin de conversion interne proposé commence dans l'état S_1 , passe la barrière (par effet tunnel ou non) de S_1 vers l'état de transition préfulvène, où l'intersection conique S_1/S_0 devient accessible. La forte barrière répulsive entre les surfaces S_1 et S_0 le long de la coordonnée de couplage contribue au manque de barrière entre le préfulvène et la surface S_0 du benzène. Comme déjà évoqué, Penfold et Worth (2010) ont mis en avant l'effet de la géométrie (de type préfulvène) dans l'augmentation du couplage spin-orbite et donc dans l'importance des états triplets. On mesure ici la difficulté d'interprétation des données expérimentales diverses concernant ce canal 3...

Les calculs de chimie quantique de Thompson et Martinez (2011) montrent également une structure de type préfulvène associée à l'intersection conique S_1/S_0 , dans le but d'interpréter les spectres de photoélectrons résolus en temps. Les géométries qui minimisent l'énergie aux intersections coniques S_2/S_1 et S_1/S_0 sont en effet pliées avec deux ou un atome(s) de carbone hors plan, respectivement. Les coupes des surfaces d'énergie potentielle connectant des points importants dans la dynamique du benzène sont présentées dans les figures 4.40 et 4.41. L'absence de barrière le long du chemin reliant l'intersection conique S_2/S_1 et l'intersection conique S_1/S_0 (figure 4.40) expliquerait le transfert de population très rapide ($\approx 100\text{ fs}$) de l'état S_2 vers l'état fondamental observé en spectroscopie de photoélectrons (Radloff et al., 1997). La conversion interne directe S_2/S_0 dominerait sur S_2/S_1 (Radloff et al., 1997).

Par contre il y aurait une barrière entre l'intersection conique S_2/S_1 et la géométrie plane de S_1 (figure 4.41). Ce résultat est interprété par les auteurs Thompson et Martinez en terme de décroissance lente de la population S_1 , à cause du piégeage dans ce minimum. Les implications pour le problème du canal 3 du benzène ne sont pas discutées par les auteurs. Une estimation grossière de la hauteur cette barrière donne $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'intersection conique S_2/S_1 et $16\ 000\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'origine de S_1 . Or les hauteurs des barrières sont des limites hautes car les changements géométriques sont minimisés le long de la coordonnée de réaction, mais ne sont pas optimisés. Cette barrière est compatible avec la barrière du canal 3 située $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'origine de S_1 .

Une fois que la population est dans S_1 , une partie va directement dans S_0 (figure 4.40), alors que l'autre partie reste piégée dans le minimum de S_1 du benzène plan avant d'atteindre l'intersection S_1/S_0 . La manière avec laquelle l'intersection conique S_2/S_1 est approchée peut donc conduire à des dynamiques différentes, comme illustré ici dans le cas du benzène. Différents points de croisement d'une intersection conique mènent donc à différents produits dans la surface de l'état fondamental. L'excitation spécifique de modes vibrationnels peut donc permettre d'accéder à différentes géométries, voire à différents isomères (Lasorne et al., 2008, et ses références). Les chemins photophysique et photochimique sont donc liés l'un à l'autre, et complémentaires. La figure 4.31 montre que l'énergie interne disponible pour l'émission IR après excitation à 247.1 nm est inférieure à l'énergie interne disponible après excitation à 241.8 nm . Comme déjà énoncé précédemment, la perte d'énergie interne est plus grande que la simple différence d'énergie d'excitation ($920\text{ cm}^{-1} \ll 40\ 470\text{ cm}^{-1}$). Tout ceci tend à confirmer la diminution de la conversion interne quand l'énergie en excès diminue (figure 4.36). L'autre possibilité est la "perte" d'énergie vibrationnelle au cours de l'isomérisation. Cependant, d'après les rares travaux effectués sur le benzvalène et le fulvène (Jensen, 2003; Wheelless et al., 1995), les signatures d'absorption IR sont trop ressemblantes à celles du benzène pour que l'on puisse les distinguer uniquement avec leur spectre d'émission IR.

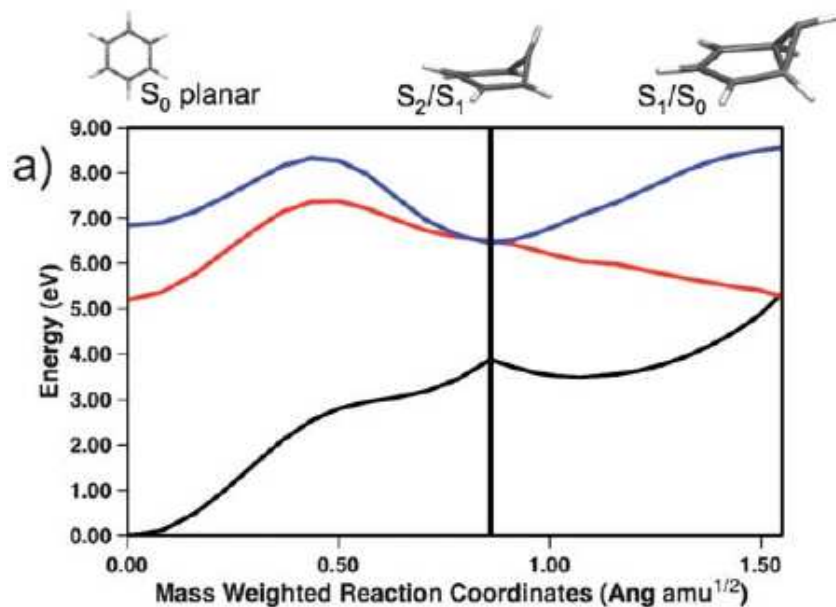


FIGURE 4.40 – Energies des états électroniques S_0 (noir), S_1 (rouge) et S_2 (bleu) de la région Franck-Condon vers les intersections coniques S_2/S_1 et S_1/S_0 (énergies CAS(6/6)*PT₂ aux géométries CAS(6/6)*PT₂). Source : [Thompson et Martinez \(2011\)](#)

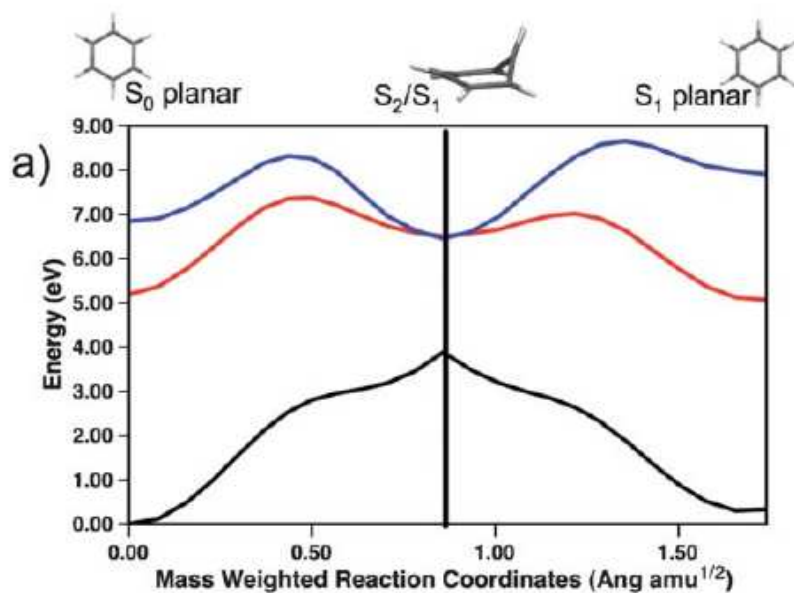


FIGURE 4.41 – Energies des états électroniques S_0 (noir), S_1 (rouge) et S_2 (bleu) de la région Franck-Condon vers les intersections coniques S_2/S_1 et S_1 du benzène plan. Source : [Thompson et Martinez \(2011\)](#)

Notre expérience ne permet donc pas de conclure sur l'isomérisation possible du benzène, mais semble compatible avec l'absence de croisement intersystème.

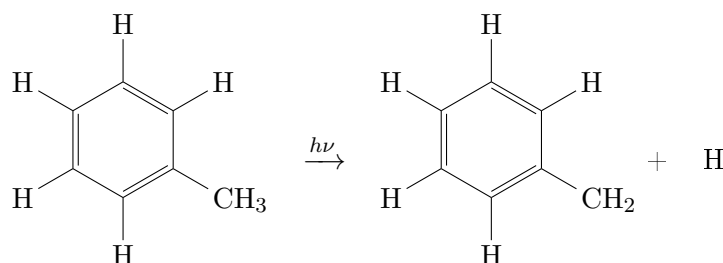
4.4 Emission des alkylbenzènes et de l'éthynylbenzène

La liste des dérivés du benzène présentés dans cette partie est donnée en table 4.3. Les alkylbenzènes étudiés sont le toluène, le cycloheptatriène (CHT), le xylène et l'éthylbenzène. L'éthynylbenzène est aussi appelé phénylacétylène (PA). Le toluène et le cycloheptatriène sont des isomères, ainsi que le xylène et l'éthylbenzène. Plus précisément, trois isomères du xylène existent, selon les trois positions possibles des deux groupements méthyles CH_3 (on a utilisé un mélange des 3 isomères).

Leurs spectres d'absorption IR (données du NIST) sont présentés en figure 4.42. On distingue les CH aromatiques (qui sont décalés vers le bleu pour le PA), les CH_3 aliphatiques pour le toluène et le m-xylène, les CH_2 aliphatiques pour le CHT et l'éthylbenzène et le CH acétylénique pour le PA. Dans toute cette partie, des spectres d'émission IR sont montrés en début et en fin de cascade, et comparés avec les spectres d'absorption IR des espèces d'intérêt.

Les alkylbenzènes sont susceptibles de dissocier des liaisons CH et C-C (Brand et al., 1990). La table 4.4 donne accès aux constantes de temps associées aux processus de dissociation des dérivés du benzène. Les durées de vie sont 0.3-0.5 μs pour le toluène, 3 μs pour les xylènes et 0.05 μs pour l'éthylbenzène après excitation à 193 nm à des pressions allant jusqu'à 10^{-1} mbar. La dissociation des dérivés du benzène est donc plus rapide que la dissociation du benzène (10 μs d'après Tsai et al. (2000) et Kislov et al. (2004)). On pourrait donc s'attendre à observer l'émission IR des fragments issus de la dissociation des alkylbenzènes, et cela sera discuté dans les prochains paragraphes.

Tous les mécanismes de dissociation du benzène et des alkylbenzènes (toluène, xylène et éthylbenzène) après excitation à 193 nm dans l'état électronique S_2 ont été interprétés comme la rupture directe des liaisons CH ou CC après conversion interne dans l'état électronique fondamental (Tseng et al., 2006, et ses références). La dissociation dans le toluène se traduit par la déshydrogénation du méthyle CH_3 en un groupement méthylène CH_2 . Il reste alors un cycle benzénique avec un groupement méthylène CH_2 . On l'appelle radical benzyle.



La dissociation du xylène est identique (déshydrogénation d'un seul groupement méthyle). Les dissociations du toluène et du xylène sont sans barrière prononcée pour la réaction de recombinaison inverse, cette classe de processus unimoléculaire étant étudié pour la première fois par Hippler et al. (1981). Le diagramme d'énergie pour les réactions d'isomérisation et de dissociation du toluène et du CHT est illustré dans le schéma 4.43 reproduit de l'article de Tseng et al. (2006). La barrière d'isomérisation du CHT

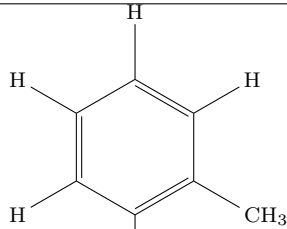
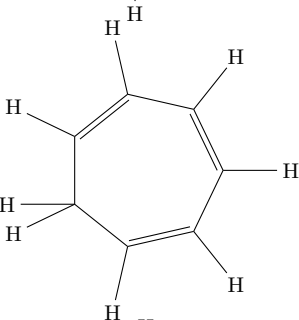
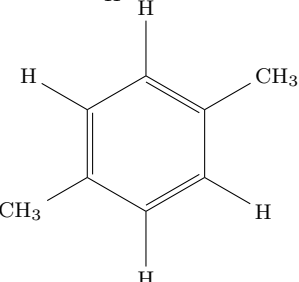
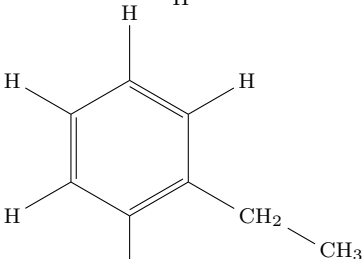
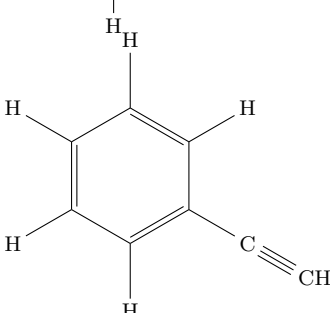
| Nom | Formule brute | Formule développée | Marque Pureté | P_{vap} (mbar) |
|------------------------|---------------|--|------------------|---------------------|
| Toluène | C_7H_8 |  | Merck, >99.8 % | 24 |
| Cycloheptatriène (CHT) | C_7H_8 |  | Fluka, ≈90 % | ≈30 |
| Xylène | C_8H_{10} |  | Prolabo, >98 % | ≈12 |
| Ethylbenzène | C_8H_{10} |  | Acros, 99 % | 13 |
| Phénylacétylène (PA) | C_8H_6 |  | Aldrich, 98 % | 23 (à 37.7 °C) |

TABLE 4.3 – Dérivés du benzène étudiés en spectroscopie d'émission IR. Les pressions de vapeur (P_{vap}) sont à température ambiante (données d'Aldrich ou du NIST). Le xylène utilisé est un mélange des trois isomères.

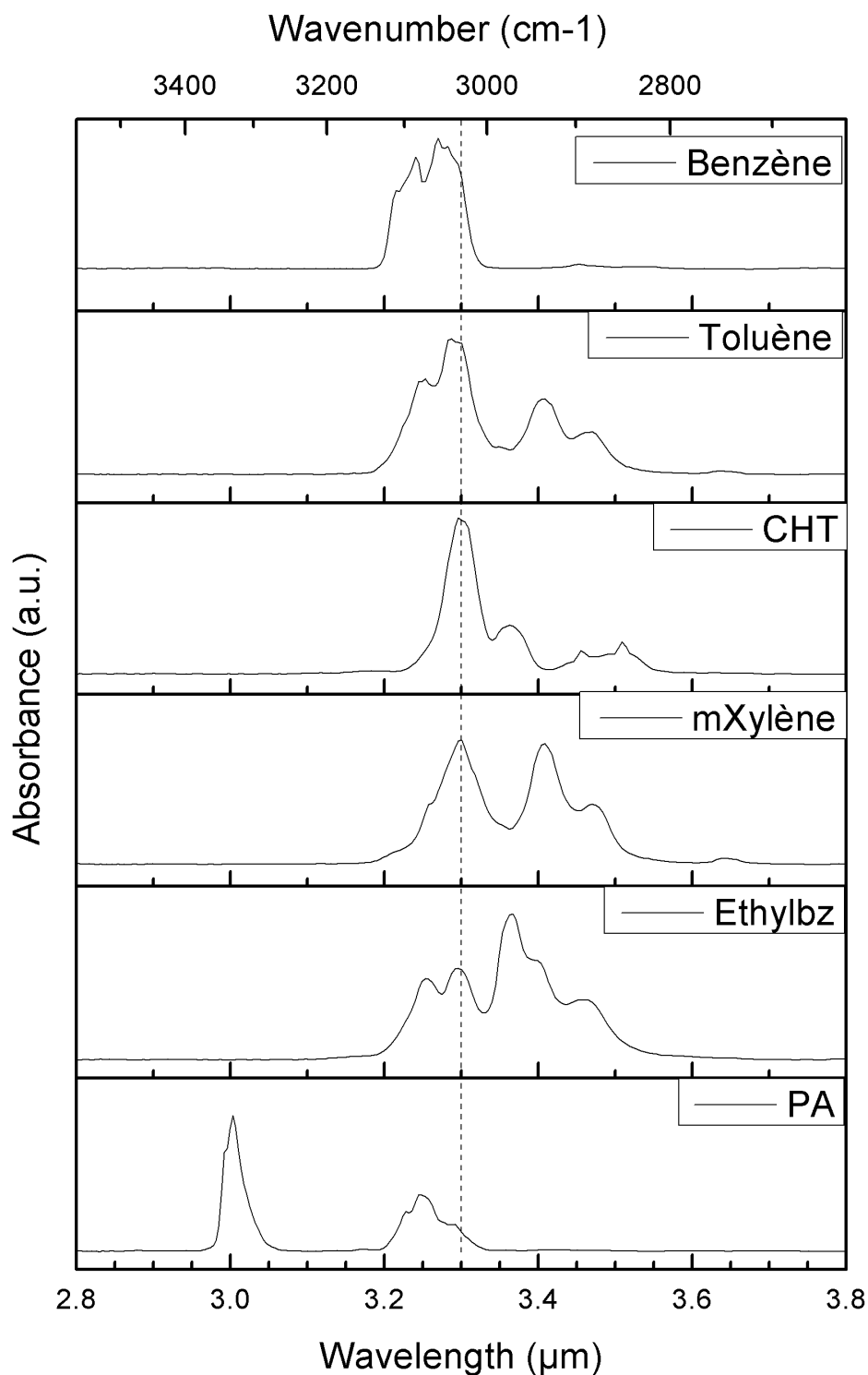


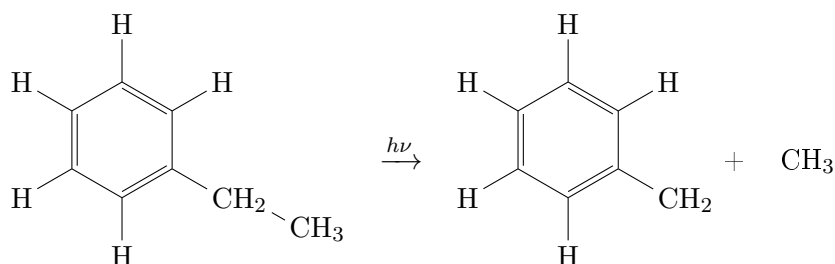
FIGURE 4.42 – Spectres d'absorption IR du benzène, du toluène, du cycloheptatriène (CHT), du xylène, de l'éthylbenzène (éthylbz) et du phénylacétylène (PA). La ligne verticale indique 3.3 μm. Données issues du NIST.

| reactant | fragment | $\langle E_{ac}/\text{cm}^{-1} \rangle$ | $k(E_{ac})/\text{s}^{-1}$ | press./mTorr | ref |
|---------------------------|-----------------|---|-------------------------------|--------------|-----------|
| C-H Bond Splits | | | | | |
| toluene (from CHT) | benzyl | 52 080 | $(3 \pm 1.5) \times 10^6$ | 40 | 4 |
| toluene | benzyl | 52 730 | $(2.4 \pm 0.2) \times 10^6$ | 10-50 | 5 |
| toluene | benzyl | 52 730 | $(2.01 \pm 0.04) \times 10^6$ | 10-100 | 10 |
| toluene (from CHT) | H | 52 080 | $(2.6 \pm 0.5) \times 10^6$ | 1-5 | 6 |
| toluene | H | 52 730 | $(3 \pm 0.5) \times 10^6$ | 1-5 | 6 |
| toluene | benzyl | 52 730 | $(1.9 \pm 0.2) \times 10^6$ | 0 | this work |
| | | | | (20-250) | |
| <i>p</i> -xylene | H | 53 070 | $(8 \pm 3) \times 10^5$ | 1-5 | 6 |
| <i>p</i> -xylene | H | 53 070 | 3.6×10^5 | 1-5 | 11 |
| <i>p</i> -xylyl | <i>p</i> -xylyl | 53 070 | $(2.7 \pm 0.3) \times 10^5$ | 0 | this work |
| | | | | (10-120) | |
| <i>m</i> -xylene | H | 53 065 | 3.8×10^5 | | 11 |
| <i>m</i> -xylyl | <i>m</i> -xylyl | 53 065 | $(3.4 \pm 0.3) \times 10^5$ | 0 | this work |
| | | | | (5-70) | |
| <i>o</i> -xylene | H | 53 130 | 3.2×10^5 | 1-5 | 11 |
| <i>o</i> -xylyl | <i>o</i> -xylyl | 53 130 | $(3.9 \pm 0.4) \times 10^5$ | 0 | this work |
| | | | | (2-70) | |
| mesitylene | H | 53 380 | 1.4×10^5 | 1-5 | 11 |
| mesitylyl | mesitylyl | 53 380 | $(1.3 \pm 0.1) \times 10^5$ | 0 | this work |
| | | | | (1-15) | |
| C-C Bond Splits | | | | | |
| ethylbenzene | benzyl | 52 960 | 2×10^7 | 10-50 | 5 |
| ethylbenzene | benzyl | 52 960 | $(2.55 \pm 0.03) \times 10^7$ | 10-100 | 10 |
| ethylbenzene | benzyl | 52 960 | $(2.3 \pm 0.2) \times 10^7$ | 0 | this work |
| | | | | (20-350) | |
| <i>n</i> -propylbenzene | benzyl | 53 290 | 6.6×10^6 | 10-50 | 5 |
| isopropylbenzene | phenylethyl | 53 290 | $(1.0 \pm 0.1) \times 10^7$ | 0 | this work |
| | | | | (30-600) | |
| <i>n</i> -butylbenzene | benzyl | 53 580 | $(1.62 \pm 0.05) \times 10^6$ | 10-100 | 10 |
| <i>tert</i> -butylbenzene | [phenylpropyl] | 53 580 | $(2.0 \pm 0.4) \times 10^6$ | 0 | this work |
| | | | | (50-450) | |

TABLE 4.4 – Valeurs expérimentales des constantes de dissociation $k(E_{ac})$ des liaisons C-H et C-C pour des alkylbenzènes. E_{ac} représente l'énergie d'excitation. Source : [Brand et al. \(1990\)](#)

en toluène est plus faible que celle du toluène en CHT, ce qui favorise le processus de mélange des atomes d'hydrogène (scrambling) et de réaromatization ([Tseng et al., 2006](#)).

[Ikeda et al. \(1985\)](#), par exemple, ont mesuré la photodissociation de l'éthylbenzène ($2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), avec la voie majoritaire qui consiste en la rupture de la liaison C-C du groupement éthyle (à $96 \pm 4 \%$, d'après [Lange et al. \(1994\)](#) par exemple à 193 nm). Le produit majoritaire de la dissociation est alors le radical benzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ (comme dans le cas du toluène) :



Le produit de la photodissociation du toluène et de l'éthylbenzène est donc majoritairement le même, à savoir le radical benzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$.

[Sorkhabi et al. \(2001\)](#) ont étudié la photodissociation du PA en jet moléculaire excité à 193 nm. La seule voie observée est, pour les fragments primaires, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ (acétylène). Le C_6H_4 peut se décomposer en C_6H_3 (1,3,5-hexatriyne) + H. La dissociation du PA viendrait d'intermédiaires à longue durée de vie ou après conversion interne vers l'état fondamental.

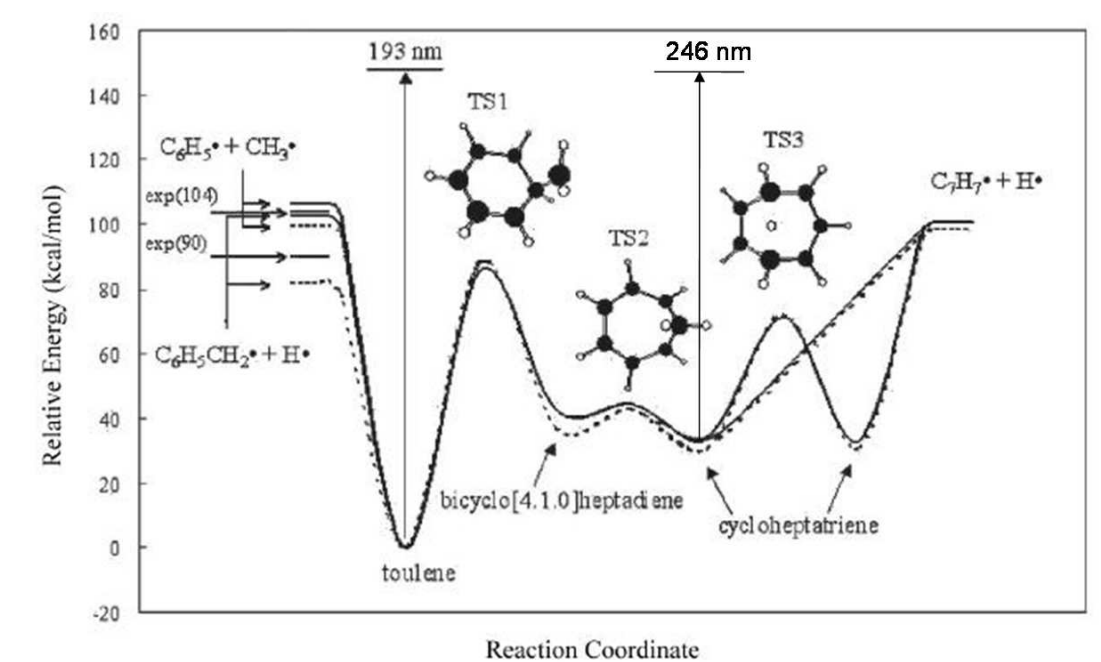


FIGURE 4.43 – Diagramme d'énergie pour les réactions d'isomérisation et de dissociation du toluène (et du cycloheptatriène), avec mise en évidence de l'équivalence entre le cycloheptatriène excité à 246 nm et le toluène excité à 193 nm. Légèrement adapté de Tseng et al. (2006).

4.4.1 Emission des alkylbenzènes

4.4.1.1 Emission du toluène et du cycloheptatriène comme sonde de l'isomérisation

L'isomérisation du cycloheptatriène (CHT) en toluène a souvent été étudiée, mais jamais par émission IR. Nous présentons ici l'émission IR du toluène après excitation à 193 nm et du cycloheptatriène après excitation à 246 nm et à 193 nm. Les pressions sont les mêmes dans les 3 expériences : 1.3 mbar d'argon et $4 \cdot 10^{-2}$ mbar de toluène ou de CHT. Elles sont comparables à celles utilisées pour le benzène.

L'émission IR du toluène excité à 193 nm est présentée en figure 4.44, en début (rouge) et en fin (bleu) de cascade. Toutes les caractéristiques de l'émission IR spectrale (rapport d'intensité entre bandes, position, largeur) du toluène restent très similaires au cours du temps. La variation de la pression de toluène entre 3 et $4 \cdot 10^{-2}$ mbar n'a pas provoqué de changement dans le spectre d'émission IR. Les déclins de fluorescence du toluène et du benzène aux mêmes pressions se superposent, montrant la domination de la relaxation collisionnelle. L'énergie perdue par le toluène (à une énergie interne de $52\,000\text{ cm}^{-1}$) par collision avec l'argon est 130 cm^{-1} et par collision avec le toluène est 770 cm^{-1} (Hippler et al., 1983).

Le taux de dissociation du toluène à 193 nm est $\approx 3 \cdot 10^6\text{ s}^{-1}$ (table 4.4), ce qui correspond à une durée de vie du toluène de $0.3\ \mu\text{s}$, plus courte que celle du benzène ($10\ \mu\text{s}$). On peut donc se demander quelle est l'espèce émettrice. Cependant, pour des arguments similaires à ceux déjà énoncés pour le benzène, on ne s'attend pas à une

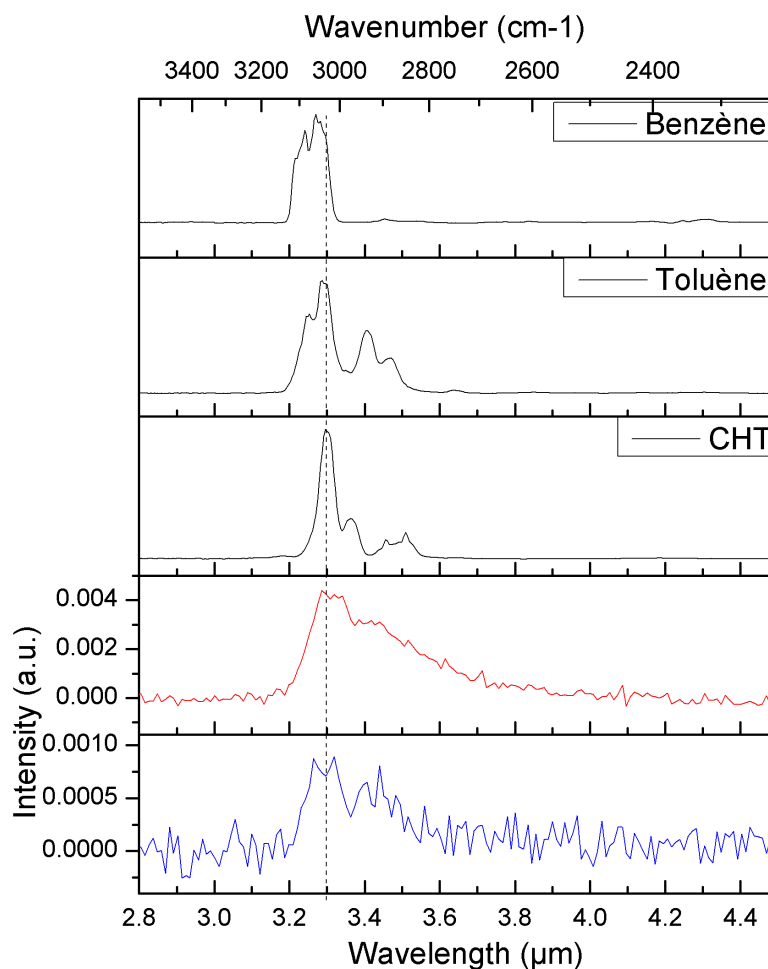


FIGURE 4.44 – Spectres de fluorescence IR dispersée du toluène après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μs (*en rouge*) et entre 20 et 24 μs (*en bleu*). Les trois premiers spectres sont l'absorption IR (données NIST) des composés indiqués (*en noir*). Le trait vertical est à 3.3 μm . Les intensités sont renormalisées entre elles.

contribution forte de l'émission du photofragment (benzyle). L'énergie de dissociation d'une liaison CH du groupement CH_3 du toluène est 3.8 eV (Park et al., 1990, et ses références). Le spectre d'absorption IR du radical benzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ en matrice est présenté par Baskir et al. (1993). Le mode d'élongation CH est observé à 3069 cm^{-1} et le mode d'élongation CH_2 anti-symétrique à 3111 cm^{-1} . Le mode CH_2 est environ 2.5 fois moins intense que le mode CH. Les positions des bandes observées en émission après excitation du toluène, du CHT et de l'éthylbenzène ne correspondent pas aux positions ni aux rapports d'intensité du radical benzyle.

Les spectres d'émission IR du toluène excité à 193 nm et du CHT excité à 246 nm (figure 4.45) sont remarquablement similaires. La ressemblance des spectres d'émission du CHT à 246 nm avec ceux du toluène à 193 nm serait une signature de l'isomérisation du CHT en toluène. Le taux d'isomérisation du CHT irradié à 248 nm en toluène est $1.8 \cdot 10^{-8}\text{ s}^{-1}$ d'après Astholz et al. (1979). L'énergie interne du toluène est alors 623 kJ/mol, ce qui est assez remarquable puisque cela correspond à une longueur d'onde de

193 nm. Cette équivalence est illustrée dans le schéma 4.43.

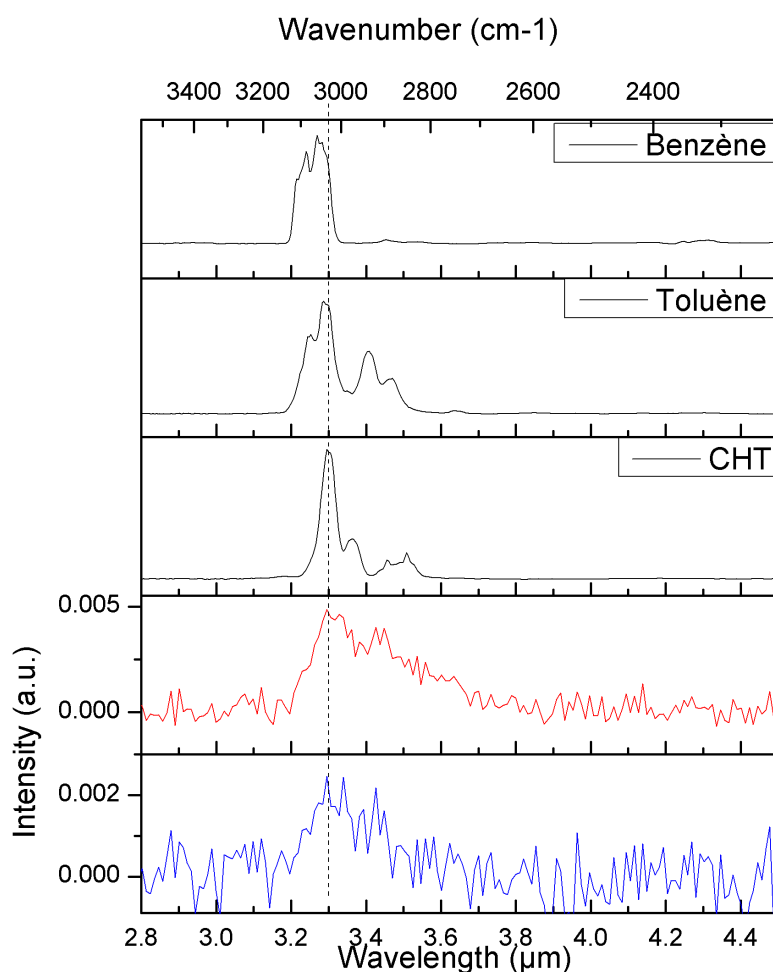


FIGURE 4.45 – Spectres de fluorescence IR dispersée du CHT après excitation à 246 nm intégrés entre 4 et 8 μs (*en rouge*) et entre 15 et 19 μs (*en bleu*). Les trois premiers spectres sont l'absorption IR (données NIST) des composés indiqués (*en noir*). Le trait vertical est à 3.3 μm . Les intensités sont renormalisées entre elles.

Le spectre 4.45 n'évolue presque pas au cours du temps. Le mauvais signal sur bruit dans l'expérience utilisant le laser à colorant (à 246 nm) pourrait venir de la soustraction de la ligne de base (contenant une grosse déformation) du déclin de fluorescence dans le traitement de données.

Le spectre d'émission IR du CHT excité à 193 nm (figure 4.46) est différent de celui du CHT excité à 246 nm : l'émission des CH aliphatiques est moins intense dans le CHT excité à 193 nm que dans le CHT excité à 246 nm. De plus, l'intensité de l'émission du CHT après excitation à 193 nm est multipliée par un facteur 3 environ par rapport à l'émission du toluène après excitation à 193 nm, alors que l'énergie par impulsion à 193 nm est la même (3.6 mJ/pulse). C'est pour cela que le signal/bruit est bien meilleur. Ceci fait penser à l'ouverture d'un chemin de relaxation.

Pour aiguiller dans la recherche des différentes possibilités de chemins de relaxation, la figure 4.47 compare la fluorescence IR du CHT et du benzène excités à 193 nm. La pres-

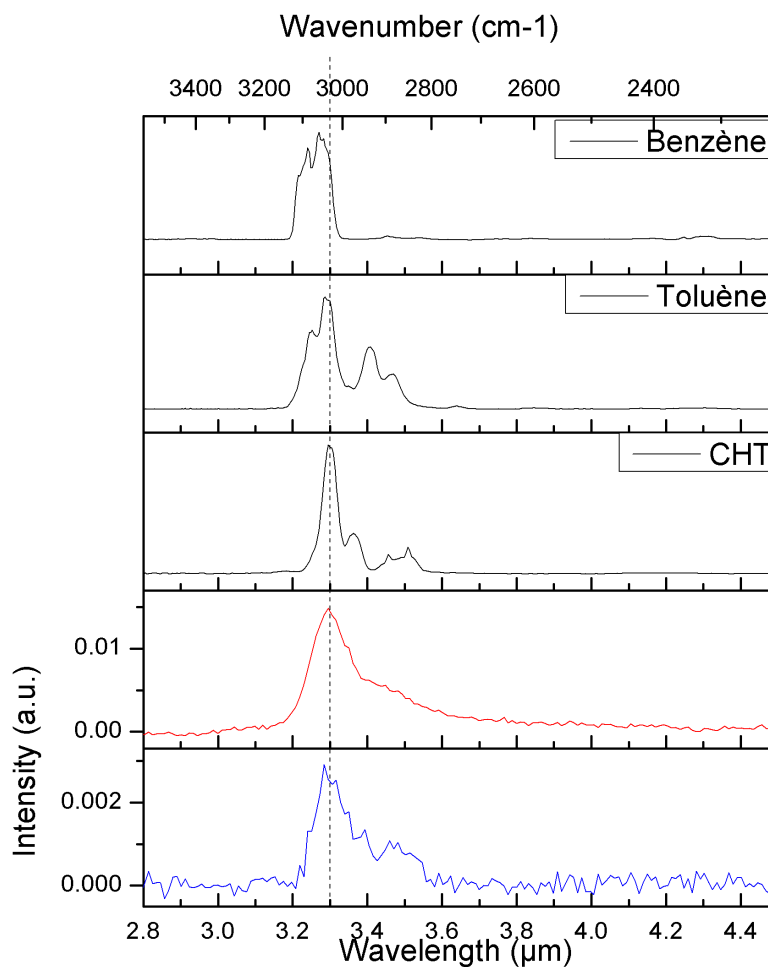


FIGURE 4.46 – Spectres de fluorescence IR dispersée du CHT après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μs (*en rouge*) et entre 200 et 204 μs (*en bleu*). Les trois premiers spectres sont l'absorption IR (données NIST) des composés indiqués (*en noir*). Le trait vertical est à 3.3 μm . Les intensités sont renormalisées entre elles.

sion de benzène est légèrement supérieure ($6 \cdot 10^{-2}$ mbar) à celle de CHT ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar). Ces spectres sont intégrés entre 4 et 8 μs . L'émission IR du benzène excité est décalée de 0.02 μm (soit 30 cm^{-1}) vers le rouge, et sa largeur est un peu plus grande que celle de l'émission du CHT excité. Cela montre les différences possibles d'anharmonicité. La ressemblance de la forme des spectres est frappante, ce qui fait penser que l'émission du CHT excité à 193 nm proviendrait d'une espèce avec des CH forts (*i*) du photofragment tropylole (cyclique) C_7H_7 , (*ii*) du CHT ou (*iii*) d'un mélange de CHT et de toluène.

(*i*) La dissociation directe du CHT en tropylole pourrait expliquer le spectre d'émission IR obtenu. Lee et Wright (1998) reportent le calcul des fréquences harmoniques de l'isomère C_7H_7 (appelé radical tropylole, de forme cyclique), mais aucune activité IR ni rapport d'intensité. Le seul spectre d'absorption IR de ce radical est obtenu par Satink et al. (2003), malheureusement uniquement jusqu'à 1800 cm^{-1} . L'émission de l'espèce C_7H_7 serait bien celle du tropylole et pas celle de l'isomère benzyle. L'intensité des elongations CH domine largement le spectre du tropylole (communication privée de T. Pino,

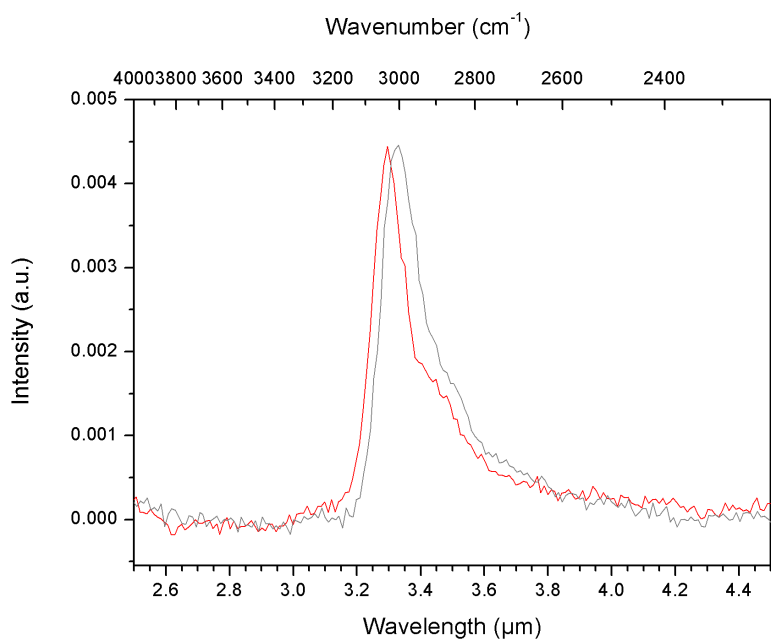


FIGURE 4.47 – Spectres de fluorescence IR dispersée du CHT après excitation à 193 nm (*en rouge*) et du benzène après excitation à 193 nm (*en gris*). Les intensités sont renormalisées entre elles.

calculs B3LYP). Ceci justifierait l'augmentation du signal IR entre le spectre issu de l'excitation à 193 nm et celui issu de l'excitation à 246 nm.

(ii) Les spectres d'absorption IR du benzène et du CHT se ressemblent (figure 4.42). Le CHT excité à 193 nm ne subirait pas d'isomérisation, ou alors serait isomérisé en toluène pour être réisomérisé en CHT, ou pour rester piégé en toluène (iii). A notre connaissance, aucune expérience montrant cette double réaction d'isomérisation du CHT en toluène puis du toluène en CHT ou bien cette absence d'isomérisation du CHT à haute énergie interne n'a été publiée. Tseng et al. (2006) pensent avoir observé la réaction inverse : l'isomérisation du toluène en CHT suivie de sa "réaromatisation" en toluène et d'une dissociation. Cette étude a pu être effectuée grâce à des substitutions isotopiques astucieuses et à l'analyse des produits de dissociation, des taux de dissociation et des distributions d'énergie translationnelle des fragments. Cette isomérisation avant dissociation constitue une autre voie de dissociation, en plus de la rupture directe des liaisons CH et CC. Elle pourrait avoir lieu dans 25 % des molécules de toluène excité à 193 nm.

La différenciation entre ces trois espèces potentiellement émettrices suite à l'excitation du CHT à 193 nm (tropyloxy, CHT ou toluène) ne peut pas être poussée plus en avant. En tous cas, les processus de mélange (scrambling) et réaromatisation semblent favorisés puisque la barrière pour le mélange n'est que de 1.34 eV (Park et al., 1990). Ce mélange entre tous les atomes d'hydrogène interviendrait donc toujours. Il faudrait avoir recours à une substitution isotopique des hydrogènes du CHT en deutérium, sauf les CH₂, afin de "nettoyer" le spectre d'émission (on n'observe pas les elongations CD sur notre plage spectrale) et de discriminer les processus de réaromatisation, comme déjà évoqué par Tseng et al. (2006).

Comme le toluène n'absorbe pas ou très peu autour de 237-249 nm (plage de longueur

d'onde mise en place pour le benzène), il n'a pas été excité à cette longueur d'onde dans le but de mesurer son émission IR consécutive. De plus, comme son spectre R2PI est très ressemblant à son spectre d'absorption UV (250-280 nm), la conversion interne vers l'état électronique fondamental ne semble pas favorisée. Il serait bon pour confirmer cela de trouver le rendement quantique de fluorescence UV du toluène. Les mêmes arguments et la même discussion s'appliquent pour l'éthylbenzène et les xylènes.

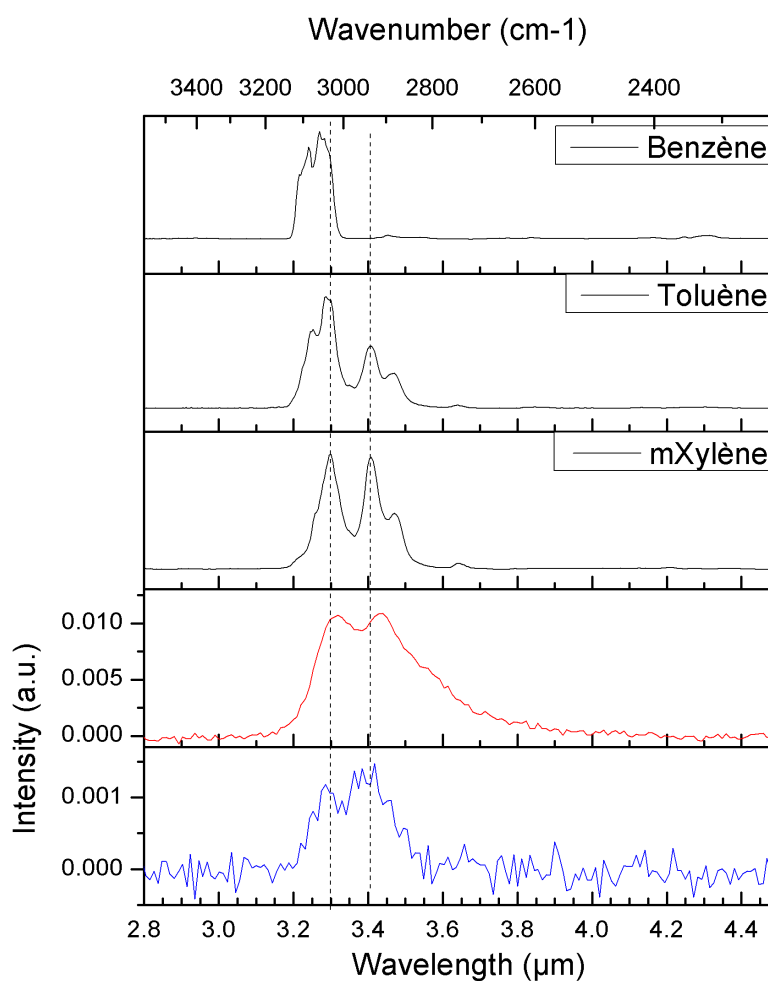


FIGURE 4.48 – Spectres de fluorescence IR dispersée des xylènes après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μs (*en rouge*) et entre 100 et 104 μs (*en bleu*). Les trois premiers spectres sont l'absorption IR (données NIST) des composés indiqués (*en noir*). Les traits verticaux sont à 3.3 et 3.41 μm . Les intensités sont renormalisées entre elles.

4.4.1.2 Emission des xylènes

L'absorption dans la bande d'élongation CH aromatique et aliphatique est d'intensité égale. Les spectres d'émission des xylènes excités à 193 nm (figure 4.48) ressemblent au spectre d'absorption, les espèces émettrices semblent donc être les xylènes. La contribution de leurs isomères cycliques, les méthyl-cycloheptatriènes (C_8H_{10}) peut être présente. En effet, les spectres d'absorption IR des xylènes et du méthyl-cycloheptatriène ne sont

pas assez différents pour que l'on détecte une signature caractéristique en émission. On observe un léger décalage vers le rouge pour les CH aromatiques et aliphatiques ($0.015 \mu\text{m}$ soit 14 cm^{-1} pour les CH aromatiques et $0.030 \mu\text{m}$ soit 25 cm^{-1} pour les CH aliphatiques) aux temps courts. Une asymétrie vers le rouge est également présente (largeur à mi-hauteur : $0.34 \mu\text{m}$ soit 290 cm^{-1}). L'émission aux temps courts se superpose bien à l'émission aux temps longs, qui présente cependant un rapport d'intensité légèrement en défaveur des CH aromatiques.

Les spectres d'émission IR des xylènes excités à 193 nm sont similaires à $P_{Ar}=1.3 \text{ mbar}$ et $P_{xyl}=3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ (figure 4.48) et à $P_{Ar}=8.37 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ et $P_{xyl}=5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$.

4.4.1.3 Emission de l'éthylbenzène

L'éthylbenzène est un isomère des xylènes. L'évolution temporelle de l'émission IR de l'éthylbenzène excité à 193 nm est montrée en figure 4.49. L'impression générale est d'un décalage vers le bleu du spectre aux grandes énergies internes. De manière plus juste, il s'agit d'une dynamique différente d'émission des CH aromatiques et des CH aliphatiques. Les CH aromatiques (3050 cm^{-1}) émettent uniquement dans les 10 premières microsecondes.

Les CH aliphatiques ont une dynamique d'émission plus lente : ils commencent à émettre quand les CH aromatiques sont déjà "refroidis", et ils durent beaucoup plus longtemps (plusieurs centaines de microsecondes). Leur maximum est situé vers 2950 cm^{-1} aux temps courts puis se décale vers le bleu (à 2965 cm^{-1}) en fin de cascade. Dans un premier temps, nous avons fait l'hypothèse que cette dynamique d'émission aux temps courts venait de l'émission dans le triplet. Cependant des calculs harmoniques montrent qu'il n'y a que 20 % de différence d'intensité dans les modes CH aromatiques dans S_0 ou dans le triplet, avec un décalage vers les modes CH_2 (communication privée de C. Falvo). Cela ne correspond pas aux données expérimentales. Une autre hypothèse, que l'on privilégie, est que le spectre d'émission aux temps courts est caractéristique d'un composé cyclique comme le méthyl-CHT (C_8H_{10}), avec une grande anharmonicité (asymétrie rouge).

Les spectres d'absorption IR du NIST des deux isomères xylènes et éthylbenzène sont également tracés en figure 4.49. Les CH aliphatiques (2965 cm^{-1}) de l'éthylbenzène sont plus intenses que les CH aromatiques (3058 cm^{-1}). Le spectre d'émission aux temps longs correspond plus au spectre d'éthylbenzène que du xylène. Encore une fois, malgré la fragmentation efficace (table 4.4) de l'éthylbenzène en benzyle, les positions des bandes observées en émission après excitation de l'éthylbenzène ne correspondent pas aux positions ni aux rapports d'intensité du radical benzyle. La dynamique d'émission favorisant les CH aromatiques au début proviendrait donc de la cyclisation de l'éthylbenzène en composé entièrement cyclique c-C₇. La dynamique de la réaromatisation en C₆ qui va suivre est plus lente dans le cas de l'éthylbenzène que dans le cas du toluène car le groupement éthyle est plus lourd que le groupement méthyle (Hippler et al., 1978).

La variation de la pression d'éthylbenzène sur un ordre de grandeur (10^{-2} à 10^{-1} mbar) montre une dynamique temporelle différente (fig. 4.50). On observe deux régimes dans chacun de ces déclin. A basse pression, la composante rapide est beaucoup plus forte. L'effet sur l'émission dispersée est également présent : la composante aromatique est celle qui est émise avec la plus grande intensité (non montré). Le processus de réaromatisation serait donc privilégié à basse pression, d'après les signatures spectrales et temporelles.

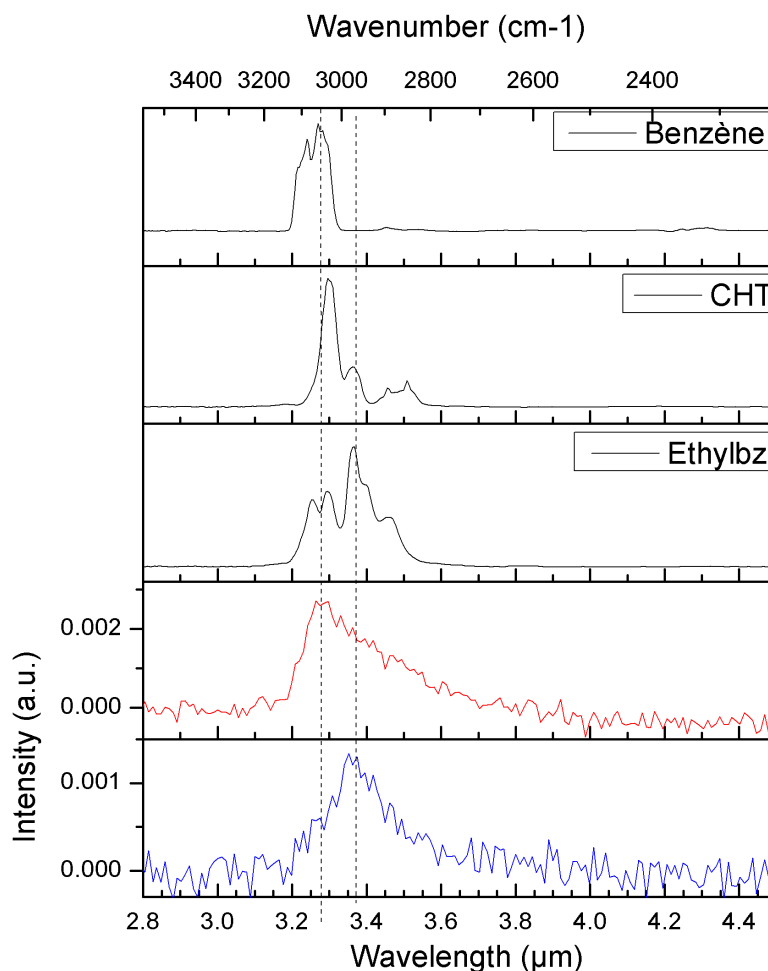


FIGURE 4.49 – Spectres de fluorescence IR dispersée de l'éthylbenzène après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μs (*en rouge*) et entre 56 et 60 μs (*en bleu*). Les trois premiers spectres sont l'absorption IR (données NIST) des composés indiqués (*en noir*). Les traits verticaux sont à 3.28 et 3.37 μm . Les intensités sont renormalisées entre elles.

4.4.2 Emission de l'éthynylbenzène (phénylacétylène)

Le phénylacétylène (abrégé en PA), aussi appelé éthynylbenzène, est un dérivé du benzène de formule brute C_8H_6 et qui nous intéresse notamment pour son mode de vibration CH acétylénique vers 3300 cm^{-1} .

La figure 4.51 montre les déclin de fluorescence IR du PA excité à 193 nm pour différentes conditions de pressions d'argon et de PA. Les taux de décroissance mono-exponentielle sont 14 μs , 10 μs et 7 μs pour les pressions "faible, moyenne et forte", respectivement. On a encore une fois le régime collisionnel qui domine, avec le taux de décroissance qui diminue quand la pression augmente.

Les spectres d'émission IR à différents temps et à la pression dite "moyenne" sont présentés en figure 4.52. On distingue clairement les bandes d'émission des CH aromatiques, à plus grande longueur d'onde (vers 3.3 μm , 3035 cm^{-1}) et du CH acétylénique, à plus courte longueur d'onde (vers 3.05 μm , 3280 cm^{-1}). Une bande d'émission vers 3.48 μm

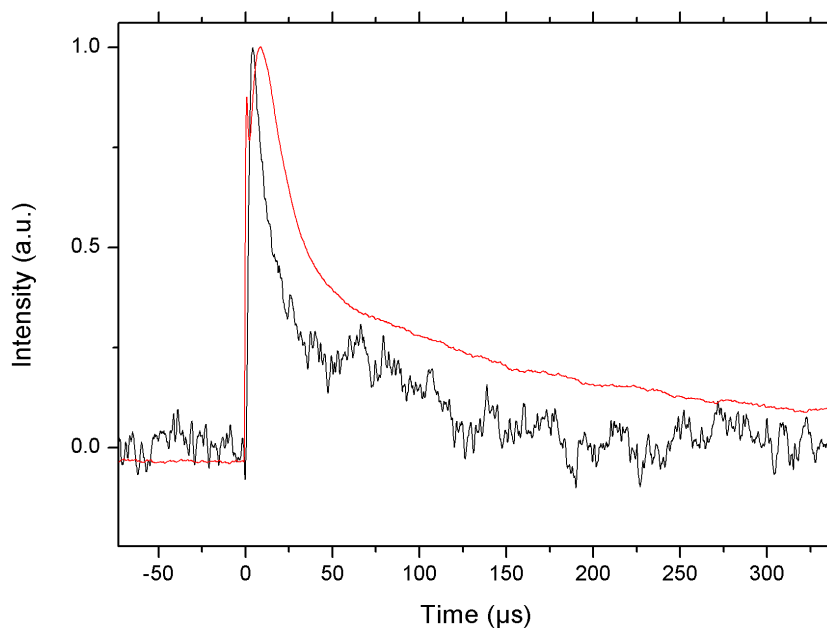


FIGURE 4.50 – Déclins de fluorescence IR de l'éthylbenzène excité à 193 nm. La pression d'argon est 0.6 mbar (*en noir*) et 2 mbar (*en rouge*) et celle d'éthylbenzène 10^{-2} mbar (*en noir*) et $1.3 \cdot 10^{-1}$ mbar (*en rouge*). Les intensités sont normalisées entre elles.

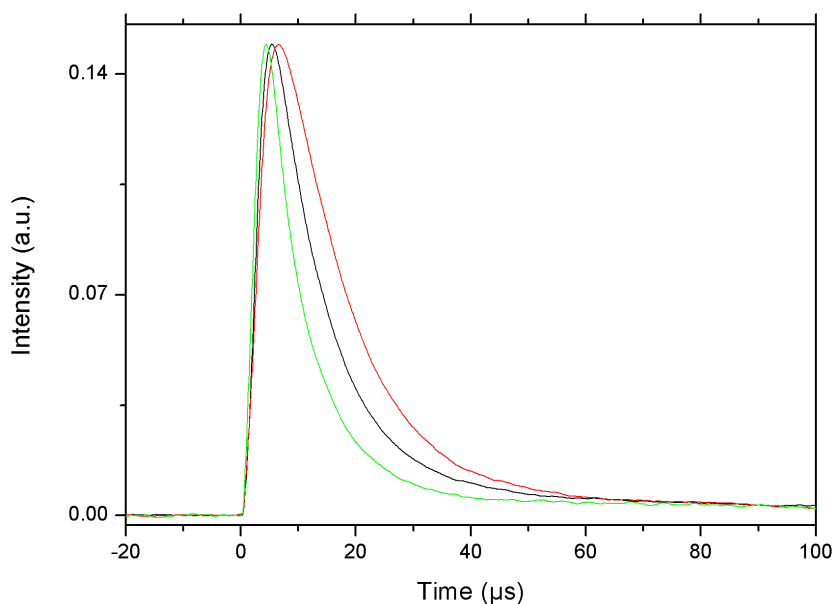


FIGURE 4.51 – Déclins de fluorescence IR du phénylacétylène excité à 193 nm. La pression d'argon est 0.31 mbar et celle de phénylacétylène $8 \cdot 10^{-3}$ mbar (*en rouge*), 0.83 mbar d'argon et $8 \cdot 10^{-3}$ mbar de phénylacétylène (*en noir*) et 1.9 mbar d'argon et $1.7 \cdot 10^{-2}$ mbar de phénylacétylène (*en vert*). Les intensités sont normalisées entre elles.

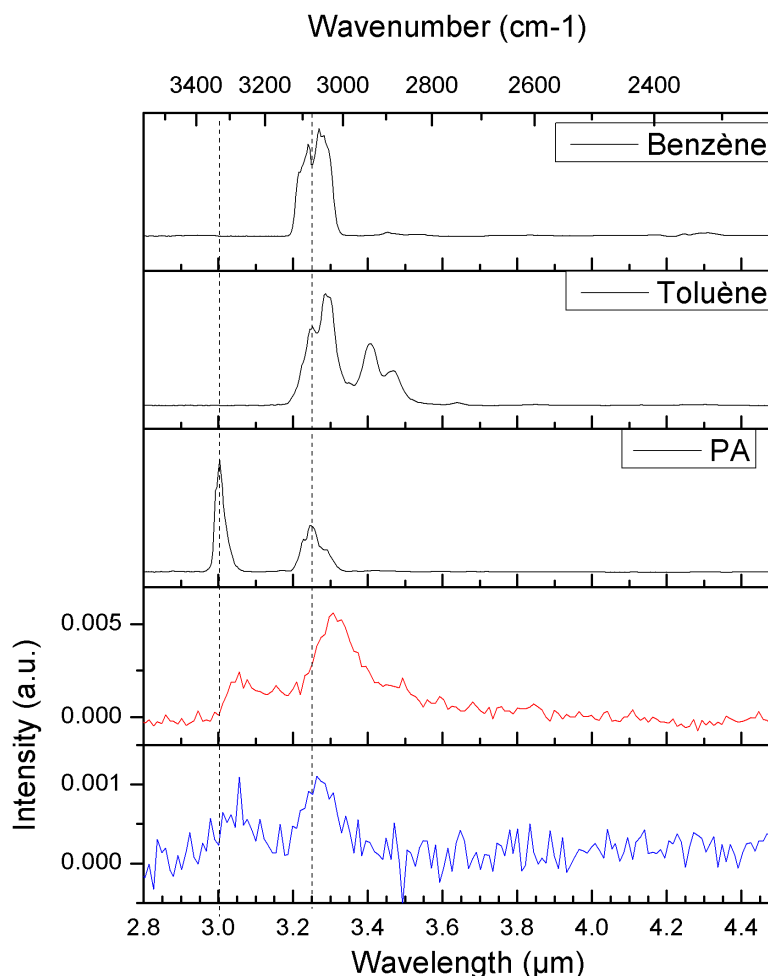


FIGURE 4.52 – Spectres de fluorescence IR dispersée du PA après excitation à 193 nm intégrés entre 4 et 8 μs (*en rouge*) et entre 26 et 30 μs (*en bleu*). Les trois premiers spectres sont l'absorption IR (données NIST) des composés indiqués (*en noir*). Les traits verticaux sont à 3.25 et 3 μm . Les intensités sont renormalisées entre elles.

(2870 cm^{-1}) semble être présente aux temps courts. La position de la bande d'émission des CH aromatiques varie entre 3.31 μm (3017 cm^{-1}) et 3.28 μm (3052 cm^{-1}) au cours du temps, se rapprochant donc de la position en absorption (3.25 μm soit 3079 cm^{-1} , d'après les données du NIST également représentées en figure 4.52). Les caractéristiques de la bande d'émission du CH acétylénique sont plus difficiles à cerner dû au faible signal sur bruit. Elle semble se décaler en position vers le rouge également, entre 3.03 μm (3297 cm^{-1}) et 3.07 μm (3260 cm^{-1}). Elle reste encore loin de la position en absorption (3 μm , soit 3330 cm^{-1}). Le rapport d'intensité des CH aromatiques sur le CH acétylénique semble légèrement augmenter jusqu'à 6 μs environ, puis rediminue un peu. C'est assez difficile à dire vu le faible signal/bruit. En tous cas les CH aromatiques en émission restent beaucoup plus intenses que le CH acétylénique. C'est exactement l'inverse du spectre d'absorption, dans lequel le CH acétylénique domine largement. On rappelle que la correction par la fonction de réponse de l'instrument peut changer un peu les rapports

d'intensité entre les deux bandes. On pourrait également interpréter la forte émission dans les CH aromatiques comme une signature de l'aromatization, bien que cela semble difficile du fait de la liaison acétylénique.

Cette interprétation est peut-être à relier avec l'étude de l'excitation du PA à l'origine de l'état S_1 ($35\,877\text{ cm}^{-1}$, 279 nm) qui a révélé un état de longue durée de vie, de plus d'une centaine de μs (Hofstein et al., 2008). Plusieurs hypothèses sont avancées par ces auteurs, sans vraiment pouvoir en distinguer une : croisement intersystème ou isomérisation. Ce comportement est bien différent de celui observé dans le cas du benzène. Afin d'explorer l'hypothèse du croisement intersystème, il faudrait calculer les fréquences harmoniques des modes d'intérêt dans l'état électronique fondamental et dans le triplet.

Le fait que le spectre d'émission du PA froid soit différent du spectre d'absorption est difficile à interpréter, il s'agit peut-être d'un effet d'énergie interne. Il faudrait mesurer le spectre d'absorption IR du PA avec le même dispositif.

Dans le cas où il y aurait photodissociation dans notre expérience, on observerait alors le spectre d'émission de l'acétylène et pas du PA. Le spectre d'absorption de l'acétylène présente deux bandes à 3258 cm^{-1} et à 3313 cm^{-1} . Seuls les modes d'élongation anti-symétriques sont actifs dans l'IR. Notre résolution spectrale permettrait de séparer les deux bandes. Or on en observe qu'une dans la figure 4.52 (avec une asymétrie vers le rouge). On met donc de côté la dissociation en acétylène.

Les hypothèses de l'émission du PA dans le triplet ou de son isomérisation, afin d'expliquer la forte intensité dans les CH aromatiques, semblent donc plus probables que celle de la photodissociation. L'un des isomères est le pentalène (2 cycles à 5 collés) qui, s'il émet et coexiste avec le PA, pourrait expliquer le rajout d'intensité dans les modes d'élongation CH aromatiques.

4.4.3 Emission des dérivés du benzène avec hétéroatomes

Aucune émission IR du phénol n'a pu être mesurée après excitation à 193 nm (pression jusqu'à $8 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$). Cette molécule possède un état de caractère $\pi\sigma^*$ qui est dissociatif le long de la coordonnée O-H, le fragment phénoxy étant soit dans un état excité, soit dans son état fondamental (Pino et al., 2000; Sobolewski et al., 2002).

Aucune émission IR de l'aniline après excitation à 193 nm n'a été mesurée. Ce système, en plus des modes d'élongation CH, présente des modes d'élongation NH_2 symétriques et anti-symétriques à 3422 cm^{-1} et à 3508 cm^{-1} . Deux hypothèses pourraient expliquer cette absence de signal : isomérisation en cycle à 7 suivie de la dissociation des liaisons NH et CN observée par Tseng et al. (2004) ou alors l'importance du croisement intersystème dans la région de l'état S_1 , augmentée par la présence du groupement NH_2 . Cependant comme aucune phosphorescence de l'état T_1 vers l'état S_0 n'a été observée, il ne peut qu'y avoir un nouveau croisement intersystème entre T_1 et S_0 , et alors on pourrait voir de l'émission IR, sauf s'il y a dissociation à travers un état $\pi\sigma^*$ (Montero et al., 2011, par exemple).

Si on prend 4.9 eV (l'énergie de dissociation de la liaison CH d'après Davico et al. (1995)) comme limite inférieure des énergies de dissociation des liaisons OH, NH et CN, alors il ne reste plus assez d'énergie interne aux fragments du phénol et de l'aniline pour émettre dans l'IR au travers de la relaxation des modes d'élongation. Ces absences de signaux IR pour les molécules à forte probabilité de dissocier via un état dissociatif montre que seule l'émission IR des parents existe.

Notes additionnelles : L'éthanol absorbe un peu à 193 nm mais n'a pas émis dans

l'IR. La section efficace d'absorption de l'eau est faible à 193 nm, mais aucune émission IR (des fragments OH) n'a été observée.

4.5 Intérêt astrophysique

Le benzène représente la brique élémentaire des PAH, qui sont réellement les objets d'étude à long terme. Dans le but de mesurer l'émission IR de plus grosses espèces aux pressions de vapeur inférieures au millibar, le système de chauffage décrit en partie 3.2 a été installé.

Le 1-méthylnaphtalène a montré un signal d'émission IR très faible, et il a été difficile de le vaporiser.

De manière assez surprenante, le fluorène a émis dans l'IR après excitation à 193 nm. En effet, cette molécule doit son nom à sa grande fluorescence UV-visible.

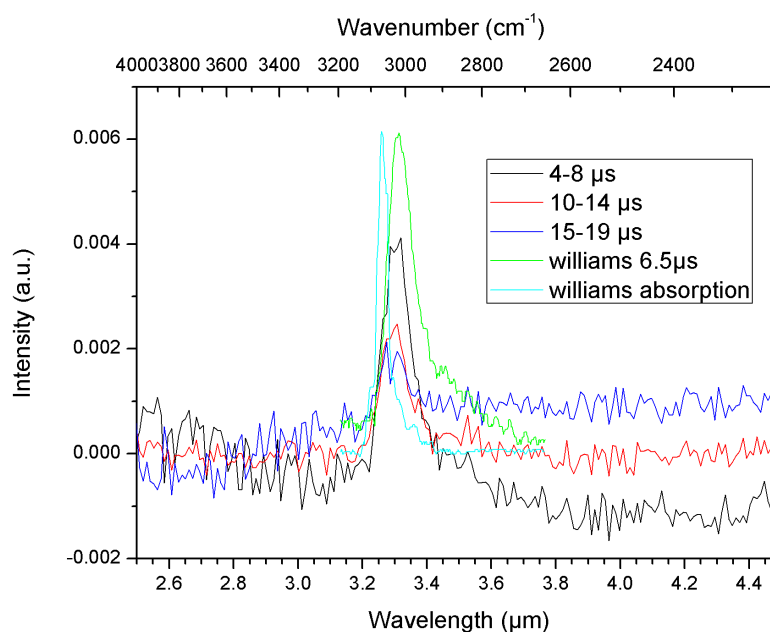


FIGURE 4.53 – Spectres de fluorescence IR du naphtalène excités à 193 nm. Les courbes verte et turquoise proviennent de Williams et Leone (1995).

L'émission IR du naphtalène après excitation à 193 nm a pu être mesurée (fig. 4.53) avec FIREFLY. Afin d'augmenter la pression et donc le nombre de molécules excitées et donc le signal, le réservoir contenant une partie du naphtalène et le tuyau arrivant dans la cellule ont été chauffés jusqu'à 50 °C. On rappelle que l'écoulement est continu. Des grosses quantités de naphtalène (dizaines de grammes) ont été nécessaires pour l'enregistrement d'un spectre. L'émission IR de PAH plus gros n'est pas envisageable par cette méthode, et il faudra alors descendre en pression (jet moléculaire), ou encore mieux, coupler FIREFLY à la flamme basse pression (décrite en partie 5.1). L'émission IR du naphtalène excités à 193 nm a déjà été étudiée par Williams et Leone (1995), avec des données à la fois temporelles et spectrales. Leur pression est plus faible, ce qui explique que le décalage et l'asymétrie vers le rouge sont plus grands que dans notre expérience. La largeur de l'émission du naphtalène ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ dans la figure 4.53),

plus gros que le benzène, est inférieure. Le naphthalène présente moins d'anharmonicité que le benzène à énergie interne égale. Plus les PAH vont être gros et plus la largeur de l'émission va diminuer (Cook et al., 1996), jusqu'à atteindre 30 cm^{-1} (largeur de la bande d'émission à $3.3 \mu\text{m}$) pour une centaine d'atomes de carbone.

4.6 Conclusions

Le traitement des données a tout d'abord été présenté, montrant qu'on peut représenter la fluorescence IR en fonction du temps et de la longueur d'onde.

Nous avons vu la diversité des chemins de relaxation de l'énergie s'offrant à une molécule en phase gazeuse : par collisions entre molécules, photodissociation, isomérisation et/ou émission de photons infrarouges. La mesure de l'émission IR peut parfois permettre d'obtenir des informations sur les autres chemins. Dans notre expérience, le refroidissement est principalement collisionnel.

La spectroscopie d'émission IR se révèle être un outil puissant d'étude des processus photophysiques et photochimiques dans les molécules. En effet, l'information est non seulement vibrationnelle mais également électronique avec la spectroscopie d'excitation de fluorescence IR, mesurée dans le cas du benzène. Elle permet ainsi d'obtenir des rendements quantiques de fluorescence vibrationnelle, venant compléter les rendements quantiques de fluorescence électronique. Le problème du canal 3 dans le benzène (ouverture d'un chemin non radiatif pour une énergie vibrationnelle supérieure à 3000 cm^{-1}) a donné lieu à de nombreuses publications, parfois contradictoires. Des travaux récents mettent en avant le rôle de la conversion interne, ce que nos résultats semblent confirmer.

Les mesures d'émission IR apportent des informations sur les dynamiques intramoléculaires, à des échelles de temps bien plus longues (de la dizaine à la centaine de microsecondes dans notre configuration d'expérience) que dans les expériences pompe-sonde (femtoseconde-picoseconde). Les processus de mélange et d'aromatization sont compatibles avec nos données. La complémentarité de ces deux types d'expériences est primordiale : les expériences pompe-sonde donnent accès aux états électroniques bénéficiant de la conversion interne ou du croisement intersystème et la mesure de l'émission IR donne accès aux caractéristiques de la molécule : isomérisation possible, énergie interne restante, ... (dans le cas du benzène, l'origine de l'état triplet est à une énergie trop grande pour qu'on puisse mesurer la fluorescence vibrationnelle dans cet état).

Chapitre 5

Formation et structure d'analogues de grains interstellaires

«Mais ils ont foutu le feu, y a de la suie partout!!»

Jacques-Henri Jacquard, Les Visiteurs

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.1 | Production d'analogues de grains interstellaires | 146 |
| 5.2 | Caractérisation des analogues de grains interstellaires . . . | 153 |
| 5.2.1 | Analyse élémentaire des suies | 153 |
| 5.2.2 | Désorption des PAH à la surface des suies | 155 |
| 5.2.2.1 | Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) | 155 |
| 5.2.2.2 | Désorption laser couplée à la spectrométrie de masse à basse et haute résolution (LDI-MS) | 157 |
| 5.2.3 | Méthodes spectroscopiques et d'imagerie : spectroscopie IR en absorption, Raman et Microscopie Electronique en Transmission | 168 |
| 5.2.3.1 | Spectroscopie IR à Transformée de Fourier en absorption | 169 |
| 5.2.3.2 | Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR) | 177 |
| 5.2.3.3 | Spectroscopie Raman | 182 |
| 5.3 | Implications astrophysiques : interprétation de la bande à 8 μm et scénario de croissance et d'évolution | 188 |
| 5.3.1 | Interprétation de la bande à 8 μm comme une bande de défauts | 188 |
| 5.3.2 | Autres paramètres spectroscopiques | 189 |
| 5.3.3 | Scénario de croissance et d'évolution | 191 |
| 5.3.3.1 | Domaine de la combustion | 191 |
| 5.3.3.2 | Domaine de l'astrophysique | 193 |
| 5.4 | Conclusion | 195 |

Dans ce chapitre, nous allons décrire brièvement un autre dispositif expérimental permettant la production d'analogues de poussières interstellaires et circumstellaires. Ils

se présentent sous forme de suies (phase solide) issues de la combustion d’hydrocarbures. Ensuite nous verrons comment la complémentarité des différents diagnostics *ex situ* (spectroscopie IR en absorption FTIR, spectroscopie Raman et Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution HRTEM) permet d’accéder à des informations sur la structure des analogues, et de construire un scénario de leur croissance et évolution dans le milieu astrophysique.

Note : dans tout ce chapitre, on emploiera les termes “dépôt”, “échantillon”, “suies”, “analogues de poussières interstellaires” et “matière carbonée” comme synonymes ou termes équivalents.

5.1 Production d’analogues de grains interstellaires

Les expériences d’Astrophysique de laboratoire permettent entre autres de (re)produire et caractériser, sur Terre, des molécules et/ou poussières dans les conditions les plus proches possibles de celles régnant dans l’Univers. A l’ISMO, le projet “Nanograins” vise à *produire et caractériser* la matière carbonée froide en phase gazeuse (molécules de type Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et solide (suies encore appelées poussières) ressemblant à celle du Milieu Interstellaire. En ce qui concerne la partie *production* de cette matière carbonée, la source adoptée est une flamme basse pression d’hydrocarbures. Les réactions mises en jeu sont celles de la combustion d’hydrocarbures, une autre technique utilisée par d’autres équipes (par exemple [Frenklach et al., 1985](#); [Galvez et al., 2002](#); [Jäger et al., 2007](#)) étant la pyrolyse d’hydrocarbures. Cette dernière diffère de la combustion par l’absence d’oxygène. Le développement de notre source et la recherche de conditions d’utilisation pertinentes par rapport à la problématique astrophysique ont constitué une partie du travail de thèse d’Anh Tuan Cao (2005-2008) et d’Yvain Carpentier (2006-2009) (Université Paris-Sud). En plus d’une chambre source de production des PAH et suies, le dispositif comprend plusieurs chambres permettant la préparation pour une *caractérisation* *in situ* ou *ex situ* : une chambre de thermalisation, une chambre de dépôt pouvant également servir de chambre de formation d’un jet effusif ou supersonique, et un spectromètre de masse à temps de vol. Un diagnostic *in situ* temporaire d’absorption IR des suies a été mis en place pendant les thèses d’Anh Tuan Cao et Yvain Carpentier. La spectroscopie électronique des PAH neutres en phase gazeuse (jusqu’au pyrène) issus de la flamme a été développée pendant la thèse d’Yvain Carpentier. L’ionisation est assurée par deux photons résonnants (appelée R2PI pour Resonant 2 Photons Ionization) et le couplage avec la spectrométrie de masse permet de discriminer les différentes molécules produites. On a ainsi une information à la fois spectrale et en masse. Cette spectroscopie électronique est utilisable de manière permanente, et donne des informations tant dans le domaine de la combustion (défectivité, abondance, isomérisation des différentes espèces, voire même leur mécanisme de formation) que dans le domaine de l’Astrophysique (bump et bandes diffuses interstellaires, cf chap. 1).

On se référera aux manuscrits de thèse d’Anh Tuan Cao et Yvain Carpentier pour de plus amples détails sur le projet Nanograins. Le travail présenté dans tout ce chapitre est directement dans la continuité de ces deux thèses.

L’expérience “Nanograins” a uniquement été utilisée pour la production de dépôts de suies, aucune caractérisation *in situ* n’a été faite dans ce travail de thèse. Seules les trois premières chambres sont mises en jeu : la chambre source, la chambre de thermalisation et la chambre de dépôt (fig. 5.1). Nous allons les décrire tour à tour.

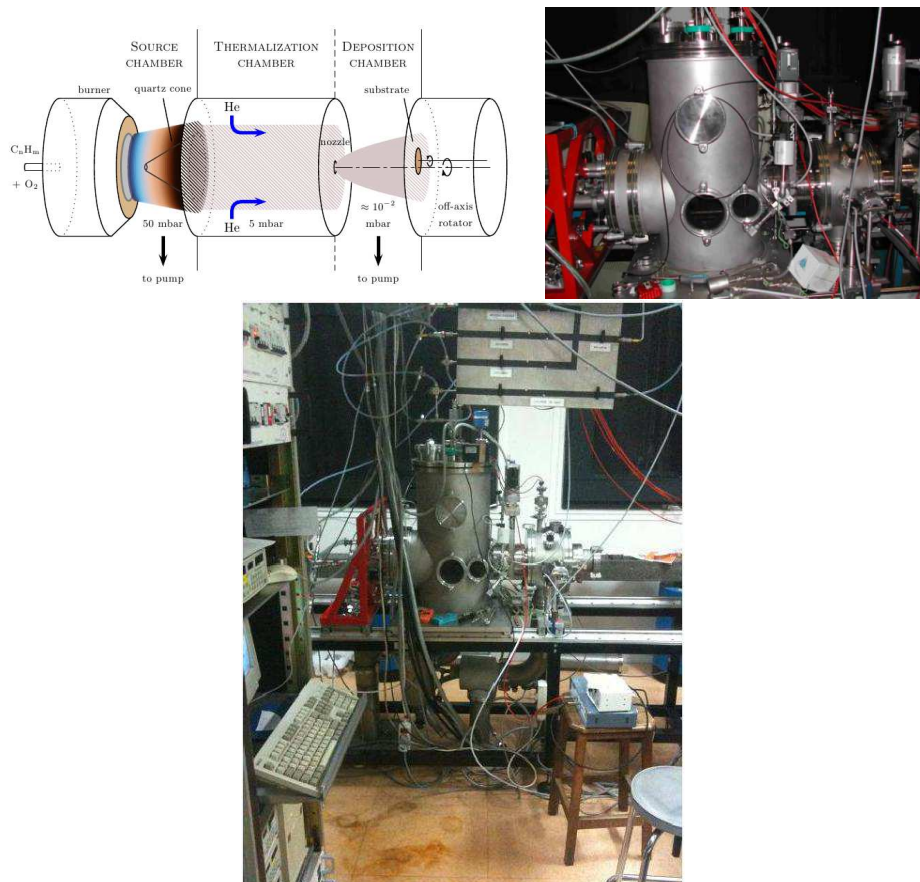


FIGURE 5.1 – Schéma de l'expérience “Nanograins” en configuration pour les dépôts de suies (*en haut à gauche*, source : [Carpentier et al. \(2012\)](#)) et photographie des trois chambres (*en haut à droite*). Le brûleur (non visible) est situé au niveau des deux hublots vers le centre bas de la photographie. Vue d'ensemble (*en bas*) où l'on distingue les panneaux de contrôle des débits des gaz en haut de la photographie, et les tuyaux vers les pompes (au sous-sol). Photographie prise par Édouard Doucet, Nicolas Garnier et Laetitia Tenokoueno (stagiaires du M2 environnement).

La **chambre source** est l'enceinte où brûle une flamme *plate de pré-mélange à basse pression*. Elle contient des tuyaux d'arrivée de gaz (hydrocarbure et dioxygène), un brûleur McKenna et un cône en quartz permettant le prélèvement des espèces produites. Le brûleur est plan, donc la flamme qui en sort est quasi homogène dans les plans parallèles à celui du brûleur. On parle de flamme *plate*. La troisième direction, perpendiculaire au brûleur, est celle selon laquelle les différentes réactions chimiques et processus de croissance s'effectuent. On l'appelle distance au brûleur ou plus souvent hauteur au-dessus du brûleur. Le brûleur est composé d'un poreux qui assure le mélange des réactifs (hydrocarbure et dioxygène) avant (pré-) la combustion. On dit que la flamme est de *prémélange*. L'autre grand type de flamme existant est la flamme de diffusion lorsque le mélange des réactifs, arrivant de directions opposées, s'effectue par diffusion au sein de la flamme. Un exemple typique est la flamme issue d'un briquet. Les écoulements des fluides dans les flammes peuvent être laminaires ou turbulents. La flamme étudiée dans la suite est de

type flamme de prémélange laminaire. La chambre source est sous vide primaire. L'allumage de la flamme s'effectue de manière sécurisée en remplissant la chambre source de diazote à la pression de 30 mbar. Puis une décharge électrique haute tension pulsée allume un mélange pauvre en hydrocarbure et dioxygène tel que C/O=0.2 (fig. 5.2). La couleur bleue est caractéristique des flammes riches en oxygène (régime d'oxydation).

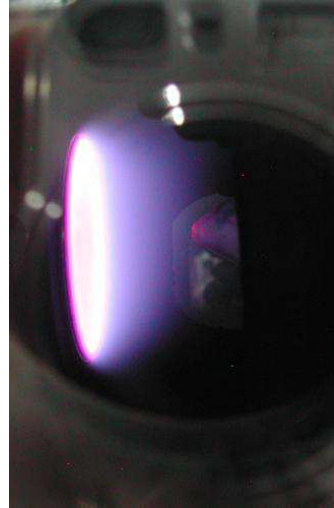
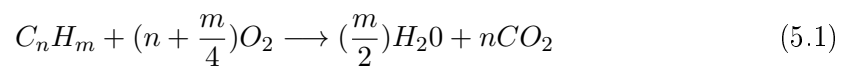


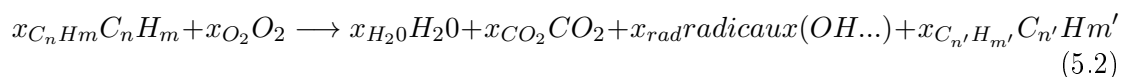
FIGURE 5.2 – Flamme pauvre (C/O=0.2).

Les pressions typiques en régime de combustion riche utilisées dans ce travail sont entre 30 et 80 mbar soit 30 à 80 10^2 Pa. Une flamme *basse pression* est donc plus étirée qu'une flamme à la pression atmosphérique, ce qui permet de prélever plus précisément les suies qui sont produites en son sein. Un circuit de refroidissement du brûleur et du cône par eau permet des conditions stables durant la journée et assure que l'enceinte ne chauffe pas trop. La température dans la flamme (qui ne touche pas les parois de l'enceinte) est de l'ordre de 2000 K.

Nous allons détailler quelques notions basiques issues de la littérature de la combustion. Lors d'une combustion complète, combustible (de type hydrocarbure pour nous) et dioxygène sont dans des proportions stoechiométriques. Les produits de la réaction sont l'eau et le dioxyde de carbone. L'équation de combustion est écrite comme :



La combustion incomplète (incomplète dans le sens où il n'y a pas assez d'oxygène pour permettre à tout l'hydrocarbure de réagir) produit du monoxyde de carbone, des PAH et des suies en plus de l'eau et du dioxyde de carbone. C'est donc la combustion incomplète, qui produit des suies, que nous allons utiliser. Il existe des radicaux chargés dans les produits de la combustion (cf [Homann \(1998\)](#) par exemple) mais nous ne les considérerons pas dans la suite. L'équation bilan est de type :



avec $x_{C_nH_m}$ et x_{O_2} les fractions molaires de carburant et de comburant.

| Type d’hydrocarbure | Hydrocarbure | Formule brute | Formule semi-développée |
|---------------------|--------------|---------------|-------------------------|
| Alcène | Ethylène | C_2H_4 | $CH_2=CH_2$ |
| Alcène | Propylène | C_3H_6 | $CH_2=CH-CH_3$ |
| Alcyne | Acétylène | C_2H_2 | $CH\equiv CH$ |
| Alcane | Méthane | CH_4 | CH_4 |

TABLE 5.1 – Les combustibles utilisés et leurs formules chimiques

La richesse du mélange gazeux carburant/dioxygène est ajustée par des contrôleurs de débit. Elle est caractérisée au travers du rapport C/O ou du rapport équivalent Φ , quotient des rapports entre les fractions molaires de carburant $x_{C_nH_m}$ et de comburant x_{O_2} dans les conditions de l’expérience et dans les conditions stœchiométriques :

$$\Phi = \frac{\left(\frac{x_{C_nH_m}}{x_{O_2}}\right)}{\left(\frac{x_{C_nH_m}}{x_{O_2}}\right)_{stoechio}} = \left(2 + \frac{m}{2n}\right)\left(\frac{C}{O}\right) \quad (5.3)$$

Pour avoir production de suies, il faut se placer dans les conditions de flamme riche, dans le sens d’un excès de combustible par rapport au comburant (typiquement avec un rapport équivalent Φ supérieur à 1.8).

La table 5.1 reporte les différents combustibles utilisés et leurs formules chimiques. Notons qu’ils sont tous de type aliphatique. Le comburant est toujours le dioxygène O_2 .

Les espèces carbonées issues de la combustion dans la flamme sont prélevées grâce à un cône en quartz situé dans la chambre source. Son sommet est un trou de $750 \mu\text{m}$ de diamètre pour la session de dépôts effectués en 2009, ou plus gros (1 mm de diamètre) pour l’analyse élémentaire et la session de dépôts effectués 2010. Une fois passé le cône en quartz, les nanoparticules issues de la flamme à environ 1600 K arrivent dans la **chambre de thermalisation**. Son rôle est de refroidir les particules (à température ambiante) pour se rapprocher le plus possible des conditions du milieu interstellaire. Elles sont alors figées chimiquement, elles n’évoluent plus. La chambre de thermalisation, de forme cylindrique, touche la base du cône et mesure 4 cm de diamètre. La pression est de l’ordre du mbar. Elle se termine par une tuyère de diamètre 1 cm qui permet de former un jet moléculaire dans la **chambre de dépôt**, où la pression est de l’ordre de 10^{-2} mbar (fig. 5.1). Un substrat (encore appelé “fenêtre”) de bromure de potassium (KBr), d’iodure de césium (CsI) ou de chlorure de sodium (NaCl) est positionné dans la chambre de dépôt. Il mesure 2 cm de diamètre et 0.2 cm d’épaisseur et les matériaux ont été choisis pour leur transparence dans le visible et l’IR. Les particules de suies se collent au substrat qui est alors marqué d’une tâche rougeâtre à grise, le plus souvent brune, appelée “dépôt”. La couleur varie selon les conditions de combustion. Les particules de suies sont à la fois collées au substrat (encore appelé fenêtre) et entre elles. La durée typique d’un dépôt est quelques minutes, pour des épaisseurs de quelques micromètres. L’homogénéité de l’épaisseur du dépôt est créée par une rotation motorisée décentrée de la fenêtre (sur elle-même et autour de l’axe du moteur) sur laquelle les suies sont déposées. Nous pouvons ensuite récupérer substrat et dépôt de suies pour les analyser par diverses méthodes ex situ comme la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique en transmission, ou encore la spectroscopie Raman.




Une grande variété de matière carbonée est produite en changeant l’hydrocarbure (le combustible) et en faisant varier le rapport C/O, la distance de prélèvement des parti-

cules dans la flamme (thèse d'Anh Tuan Cao). Une sélection de conditions de combustion et de type de dépôt en résultant est indiquée en table 5.2. Trois types principaux d'hydrogénation des suies peuvent être produits : les matériaux dits à hydrogénation à dominante aromatique, aliphatique, ou mixte (aromatique et aliphatique). Ces matériaux ont été nommés ainsi en raison de leurs propriétés vibrationnelles, révélées dans les spectres en transmission dans l'infrarouge (cf partie 5.2.3.1). La numérotation des types de dépôts 1, 2 et 3 est empruntée à celle de l'article Carpentier et al. (2012). Les types 1 et 3 correspondent respectivement aux types I et II de la thèse d'Yvain Carpentier. Les types 2a, 2b, 3a et 3b diffèrent un peu des types 2 et 3 et ont été obtenus durant cette thèse.

Une très faible quantité de matériau condensable a été produite par une flamme de prémélange de méthane et dioxygène à une pression de 80 mbar, un débit de 4.3 l/min, une distance de 18 mm et un rapport C/O de 0.55. La chambre source contenait beaucoup d'eau (visualisation de gouttes), produit favorisé par ce combustible. Ceci est en accord avec l'étude d'une flamme de diffusion $CH_4 + O_2$ qui ne produit que très peu de suies (McEnally et al., 2006). Ces auteurs ont remarqué que le fait de rajouter de l'heptane provoque l'apparition de suies. Desgroux et al. (2008) ont réussi à mesurer les faibles fractions volumiques de suies pour une flamme de prémélange $CH_4/O_2/N_2$ en fonction de la distance au brûleur grâce au couplage avec des techniques très sensibles (Laser Induced Incandescence¹ calibrée par Cavity Ring Down Spectroscopy²). La fraction volumique de suie dépend en puissance 11 de la pression dans la gamme entre 20 et 28 kPa (200 à 280 mbar). Une autre solution pour augmenter la production de suies consiste donc à faire brûler la flamme de méthane à la pression atmosphérique (cf Alfè et al. (2009) par exemple pour une flamme de prémélange). Nous avons opté pour la solution du mélange de combustible (entre l'éthylène et le méthane). Les flammes d'hydrocarbures aromatiques comme le benzène par exemple forment facilement des suies car il n'y a pas besoin de la première étape de formation d'un cycle aromatique (étape relativement lente).

1. Très brièvement, le principe de la Laser Induced Incandescence (LII) consiste à porter à très haute température (≈ 4000 K) des particules de suies présentes dans une flamme sous l'action d'un rayonnement laser (très souvent à 1064 nm). L'une des manières pour les particules de se refroidir est d'émettre des photons visibles (rayonnement de type corps noir).

2. Très brièvement, le principe de la Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) est basé sur la mesure de la diminution du temps caractéristique de piégeage de la lumière dans une cavité par son absorption et diffusion par des composés. Elle permet de déduire les sections efficaces absolues d'absorption.

| Type | 1 | 2 | 2a | 2b | 3 | 3a/3b |
|--|---|-------------------------------|-------------------------------|---|---|-------------------------------|
| Hydrogénation à dominante | Arom | Mixte | Mixte-a | Mixte-b | Aliph | Aliph-a/b |
| Combustible | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₄ + CH ₄ | C ₃ H ₆ | C ₂ H ₂ |
| Diluant | ∅ | ∅ | ∅ | Méthane CH ₄ (30%) | ∅ | ∅ |
| C/O | 1.6 | 1.4 | 1.3 | (0.9) | 1.1 | 2 |
| Rapport équivalent Φ | 4.8 | 4.2 | 3.9 | (2.7) | 3.3 | 5 |
| Pression (mbar) | 80 | 40 | 40 | 80 | 70 | 26.7 |
| Débit des gaz (l/min) | 4 | 3.5 | 3 | 3 ¹ | 3 | 3 |
| Couronne ² et débit (l/min) | N ₂ /3 | N ₂ /3 | N ₂ /3 | N ₂ /3 | N ₂ /3 | ∅ |
| Distance brûleur-cône (mm) | 30 ou 33 ³ | 42 | 30 | 30 | 19 | 14/21 |
| Temps stab et dépôt | 1'30 et 2'30 | - et 6'30 | 3' et 1' | 1' et 10' | 1'30 et 2' | 1'30 et 15"/3' et 45" |
| Nom et date | T9 20-03-2009 | D7 03-02-2009 | D1 28-01-2010 | D1 10-02-2010 D5 11-02-2010 D6 11-02-2010 | D2 18-02-2009 T4 12-03-2009 T5 13-03-2009 | D1 20-01-2010/D1 19-01-2010 |
| Expérimentateur | YC et GF | YC | GF | GF | YC et GF | GF |
| Photo |  | | |  |  | |

¹dont 0.9 l/min de CH₄, 1 l/min de C₂H₄, 1.1 l/min de O₂.

²La flamme est environnée d'une couronne de diazote qui permet de mieux la confiner.

³d=33 mm en 2009 et 30 mm en 2010 afin de diminuer le continuum IR.

TABLE 5.2 – Caractéristiques des quatre principales flammes utilisées. La pression est celle dans la chambre source. Temps stab et dépôt signifie temps de stabilisation (temps entre l'allumage de la flamme riche et le début du dépôt) et temps de dépôt. - signifie absence de données. 'signifie minute et " seconde. YC et GF sont respectivement Yvain Carpentier et Géraldine Féraud.

La flamme est environnée d'une couronne de diazote qui permet de mieux la confiner. Cependant la forme des flammes photographiées dans la table 5.2 est variable : la flamme de propylène C_3H_6 est symétrique par rapport au plan du brûleur alors que les flammes d'éthylène présentent une forme étirée vers le haut. Ceci montre la domination de la convection sur le confinement par la couronne de diazote pour certains combustibles et dans certaines conditions de température, pression et cinétique de combustion. La forme de la flamme et la température du cône peuvent varier un peu au cours du temps pour ces flammes. C'est pourquoi le même protocole doit strictement être appliqué d'un dépôt à l'autre, afin de garder la même forme de flamme et donc de prélever les suies à la même distance du brûleur. Le contrôle du temps de refroidissement par eau du cône et du brûleur (supérieur à 20 minutes) et le contrôle du temps de stabilisation (temps entre l'allumage de la flamme riche et le début du dépôt) sont notamment nécessaires pour assurer la reproductibilité des conditions d'un dépôt à l'autre. On peut faire un parallèle entre la *distance* entre le brûleur et le cône (qui est réglable) et l'*échelle de temps* dans les réactions chimiques et les processus de croissance. Ainsi plus on prélève des espèces loin du brûleur, plus elles comprennent d'atomes et plus leur complexité structurale augmente. Plusieurs zones différentes de la flamme sont définies par leur couleur (photographies dans la table 5.2) :

- une zone non visible d'écoulement des gaz frais (frais dans le sens où ils ne sont pas brûlés)
- une zone d'oxydation de couleur bleue dans laquelle les PAH bidimensionnels et les noyaux de suies tridimensionnels sont formés (cf partie 5.2)
- une zone suitée de couleur orange dans laquelle les grains de suies croissent.

La vitesse d'injection des gaz frais est d'environ 1 m/s (détermination à partir des contrôleurs de débits de gaz). La température augmente très vite avec la distance au brûleur, ce qui fait que la vitesse thermique domine ensuite (de l'ordre de 650 m/s pour le benzène). En ce qui concerne la zone lumineuse de la flamme, des mesures de fluorescence et d'incandescence ont été réalisées avec Yvain Carpentier durant mon stage de M2 et analysées dans sa thèse. La lumière visible émise par la flamme est dispersée grâce à un spectromètre à réseau. Des informations sur les porteurs de cette émission ainsi que sur la température dans les différentes zones de la flamme peuvent en être déduites. Dans la zone d'oxydation de la flamme, l'émission est dominée par l'émission bleue des petits radicaux OH , CH , CN et C_2 . Les radicaux sont produits dans des états électroniques excités et peuvent se désexciter par fluorescence électronique, qui est alors structurée. Dans la zone suitée, c'est l'émission thermique (incandescence) qui est mesurée, avec un profil de rayonnement de corps noir. On peut donc déduire à partir de la longueur d'onde maximale d'émission une température. La température diminue d'environ 2400 K à une distance de 10 mm du brûleur jusqu'à moins de 1600 K au delà de 35 mm pour une flamme d'éthylène à 80 mbar. Les distances permettant d'effectuer des dépôts de suies en quantité suffisante sont dans la plage entre 30 et 33 mm du brûleur (thèses d'Anh-Tuan Cao et Yvain Carpentier).

Les réactions de combustion ne se veulent pas reproductrices d'un processus naturel de formation de poussières interstellaires, cependant les chemins de formation des suies et des poussières interstellaires pourraient contenir des similitudes (Carpentier et al. (2012) et partie 5.2). La suite de ce manuscrit traite surtout des caractéristiques des suies à hydrogénation aromatique (type 1), mixte (type 2) et aliphatique (type 3).

5.2 Caractérisation des analogues de grains interstellaires

La compréhension de la formation des particules de suies est un enjeu pour la physique de l'environnement. En effet, les suies également appelées “noirs de carbone” dans la communauté, sont produites par les nombreuses sources de combustion comme les moteurs diesel, les chaudières, etc. Elles ont divers impacts :

1. Les particules de suies chauffent directement l'atmosphère en absorbant fortement la lumière solaire. Ces nanoparticules carbonées joueraient un rôle important dans le réchauffement climatique, se plaçant derrière le dioxyde de carbone et devant le méthane selon certaines estimations (Ramaswamy et al., 2001). L'une des solutions pour lutter contre l'effet de serre serait donc de limiter la production des suies. D'où la nécessité de comprendre leurs processus complexes de formation.
2. Les particules de suies se comportent comme des vecteurs des PAH qui sont collés à elles mais peuvent également s'en décoller (Venkataraman et al., 1999, par exemple). Il est bien connu que les PAH sont des polluants avec des propriétés cancérigènes et mutagènes (Doornaert et Pichard, 2003, par exemple).
3. Les particules de suies, faisant partie des particules fines, ont un impact nocif sur la santé (cœur et poumons, venant se loger dans les alvéoles les plus petites), comme décrit par exemple par Beniwal et Shivgotra (2009); Giechaskiel et al. (2009); Highwood et Kinnersley (2006).

La compréhension des mécanismes qui relient molécules en phase gazeuse (adsorbées ou non) et nanoparticules ainsi que la découverte du processus de nucléation des nanoparticules constituent donc un enjeu environnemental important. Ces recherches touchent aussi bien les expérimentateurs que les théoriciens ou modélisateurs et mettent en jeu divers processus physiques et chimiques.

D'un point de vue astrophysique de laboratoire, comme nous l'avons déjà évoqué, nous avons utilisé initialement notre réacteur plus comme un outil de production de PAH et suies que comme une reproduction des processus de formation des PAH et poussières du milieu interstellaire. L'étude approfondie de la structure et des chemins de formation pouvant les créer, grâce aux nombreux travaux effectués dans le domaine de la combustion, révèle cependant des similitudes très prometteuses avec le milieu astrophysique. Frenklach et Feigelson (1989, 1997) proposent même un parallèle entre, d'une part, la croissance de PAH et de grains dans les enveloppes circumstellaires et d'autre part, la croissance de PAH et de suies dans les réactions de combustion.

Dans cette partie, nous allons étudier la composition chimique et quelques propriétés optiques des suies grâce à différentes techniques comme l'analyse élémentaire, la désorption laser et les techniques de spectroscopie (IR à Transformée de Fourier et Raman) et d'imagerie (Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution). Le but est de mieux connaître les processus de formation des suies ainsi que leurs structures.

5.2.1 Analyse élémentaire des suies

L'analyse élémentaire (microanalyse) permet la détermination de la composition centésimale d'une substance. Par exemple, elle certifie de sa pureté. L'analyse élémentaire a été effectuée par le service de microanalyse de l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN) à Gif-sur-Yvette, sous la responsabilité de Mme Bricot. Les éléments pouvant être dosés sont le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et le soufre. La mi-

croanalyse comporte 2 phases. La première, par combustion, consiste à obtenir quantitativement une espèce chimique (CO_2, H_2O, CO, N_2 et SO_2) représentative de l’élément à doser (C, H, O, N et S). La seconde étape consiste à mesurer par catharométrie, c’est-à-dire par mesure de la conduction thermique, la concentration des espèces ainsi formées. C’est une microanalyse de type chimique.

En ce qui nous concerne, cette analyse élémentaire a été effectuée dans le but de connaître les teneurs en hydrogène et oxygène dans les suies. Deux échantillons des types 1 et 3 ont été spécialement produits à cette occasion : 090721 (type 1) et 090715 (type 3). Ils se présentent sous la forme de paillettes électrostatiques sombres. Le dépôt de suies ne s’est pas fait sur un substrat de type KBr ou CsI mais sur du papier sur un diamètre d’environ 4 cm. Le dépôt a ensuite été retiré du papier par frottement et stocké dans une fiole. Pour effectuer l’analyse élémentaire, il est nécessaire que la masse de l’échantillon soit de 2–3 mg pour chaque élément à doser. Dans le but de produire de telles quantités de matériau, un cône de grand diamètre (1 mm) a été utilisé. La forme de la flamme était donc un peu différente de celle obtenue avec le cône de diamètre 750 μm , mais il a été vérifié que les dépôts avec les deux cônes ont des spectres IR en absorption similaires. C’est pour cela que les distances de prélèvement ont été légèrement modifiées par rapport à la table 5.2. L’échantillon 090721 est de type 1 dans des conditions identiques à celles de la table 5.2. La durée du dépôt est 1h50 pour une masse de 22 mg. L’échantillon 090715 est de type 3, avec une distance de prélèvement de 24 mm au lieu de 19 mm (table 5.2). La durée du dépôt est 2h10 pour une masse de 17 mg. Toujours dans le but d’éviter l’oxydation, la chambre est ouverte à l’azote et non à l’air, et les fioles contenant les suies sont stockées dans une cloche à vide.

| Nom de l’échantillon Elément | suié 090721 (type 1) | | suié 090715 (type 3) | |
|---------------------------------|----------------------|----------|----------------------|------------------|
| | Mesure 1 | Mesure 2 | Mesure 1 | Mesure 2 |
| C | 94.14 | 94.08 | 96.62 | 96.51 |
| H | 3.32 | 3.16 | Absence de trace | Absence de trace |
| O | 2.05 | 2.02 | 2.37 | 2.49 |
| total | 99.51 | 99.26 | 98.99 | 99 |

TABLE 5.3 – Abondance (en % atomique) des éléments C, H et O dans deux types de suies. Les incertitudes de mesure sont $\pm 0.30\%$ quelque soit la teneur et quelque soit l’élément. Absence de trace signifie $< 0.30\%$.

Les résultats de l’analyse élémentaire sont présentés dans la table 5.3. Les abondances des trois éléments C, H et O sont données en pourcentage. Les poids atomiques des éléments sont déjà pris en compte dans ces pourcentages. Le fait que le total (dernière ligne de la table 5.3) ne soit pas exactement 100 % est en partie expliqué par l’incertitude de $\pm 0.30\%$ et par le fait qu’il peut rester un peu de solvant ou d’eau dans le processus de microanalyse. L’oxygène est présent dans les mêmes quantités entre la suie de type 1 et 3. Il pourrait être dû à une contamination à l’atmosphère lors du transport. Le même pourcentage d’oxygène (3 %) est vu dans l’analyse élémentaire des suies de pyrolyse laser d’hydrocarbures (éthylène C_2H_4 ou butadiène C_4H_6) par Herlin et al. (1998). Cet oxygène est interprété comme contaminant. Par contre la suie de type 3 est tellement peu hydrogénée que cet élément n’a pas pu être mesuré. Il y en a donc moins de 0.3 % (“absence de trace” dans la table 5.3). Le rapport H/C est donc inférieur à 0.003 alors qu’il est de 0.5 pour le combustible propylène C_3H_6 . La suie aromatique (type 1) contient

un peu plus de 3 % d'hydrogène. Le rapport H/C est donc ≈ 0.03 , alors qu'il est de 0.5 pour le combustible éthylène C_2H_4 .

Alfè et al. (2010) a étudié une flamme atmosphérique de prémélange méthane/oxygène, et leur analyse élémentaire chimique montre une diminution du rapport H/C atomique de 0.25 à 0.1 quand la distance au-dessus du brûleur augmente entre 5 et 12 mm, c'est-à-dire également quand la température augmente. Cette équipe a fait le même genre d'étude sur une flamme atmosphérique de prémélange benzène/oxygène pour des températures de 1720 et 1810 K et a trouvé un rapport H/C valant 0.1 et assez constant en fonction de la distance au-dessus du brûleur (Russo et al., 2012). Une analyse chimique des produits de la pyrolyse laser de l'éthylène C_2H_4 ou du butadiène C_4H_6 montre un rapport H/C entre 0.35 et 0.45 (Herlin et al., 1998). La déshydrogénation (diminution du rapport H/C entre 0.7 et 0.3) des produits de la pyrolyse laser du butadiène C_4H_6 quand la température augmente a également été montrée par Galvez et al. (2002). La méthode de mesure du rapport H/C n'est pas chimique, mais par détection par recul élastique (elastic recoil detection analyse ERDA en Anglais). Selon les méthodes de production des suies et leur type d'analyse élémentaire, les rapports H/C sont variables (typiquement entre 0.1 et 0.5), mais semblent rester supérieurs à 0.1. Il est donc difficile d'expliquer les rapports H/C si bas pour nos suies (0.03 et 0.003 pour les suies aromatiques et aliphatiques respectivement). Cependant plus la température est élevée, plus la déshydrogénation est forte et plus le rapport H/C est faible (Alfè et al., 2010; Galvez et al., 2002). Cela correspond bien à une température de flamme élevée (supérieure à 1600 K, cf partie 5.1).

5.2.2 Désorption des PAH à la surface des suies

Les PAH en phase gazeuse s'adsorbent facilement sur les surfaces des suies. Deux principales méthodes de désorption et d'analyse de ces PAH ont été explorées : le nettoyage par solvant suivi d'une analyse par HPLC (High-performance liquid chromatography ou High-pressure liquid chromatography) et la désorption laser couplée à la spectrométrie de masse par temps de vol.

5.2.2.1 Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

La HPLC (High-performance liquid chromatography ou en français Chromatographie en phase liquide à haute performance) est une technique quantitative qui permet de séparer voire purifier des composés solubles de taille/masse relativement grande. Cette méthode est généralement couplée à une autre technique permettant une identification des composés en sortie de colonne : spectrométrie de masse, fluorescence, absorption UV-visible, ...

Dans le but d'identifier les PAH collés aux suies produites à l'ISMO, une mesure HPLC de la phase soluble des suies a été effectuée par Yvain Carpentier à Jena (Friedrich-Schiller-Universität, Allemagne) dans le cadre de son post-doc. Deux dépôts de type 1 ont été réalisés sur une surface en teflon insensible au solvant utilisé par la suite dans la procédure. Ces deux dépôts, correspondant à une durée totale d'exposition de 27 min 30, ont été utilisés conjointement afin d'obtenir une quantité suffisante de matériaux pour l'analyse. Pour éviter l'oxydation dans le transport, ils ont été placés sous vide et scellés sous plastique grâce à un dispositif mis en place par l'équipe Astrochimie et Origines de l'IAS et inspiré de la mise sous vide alimentaire. Les suies ont été lavées dans du

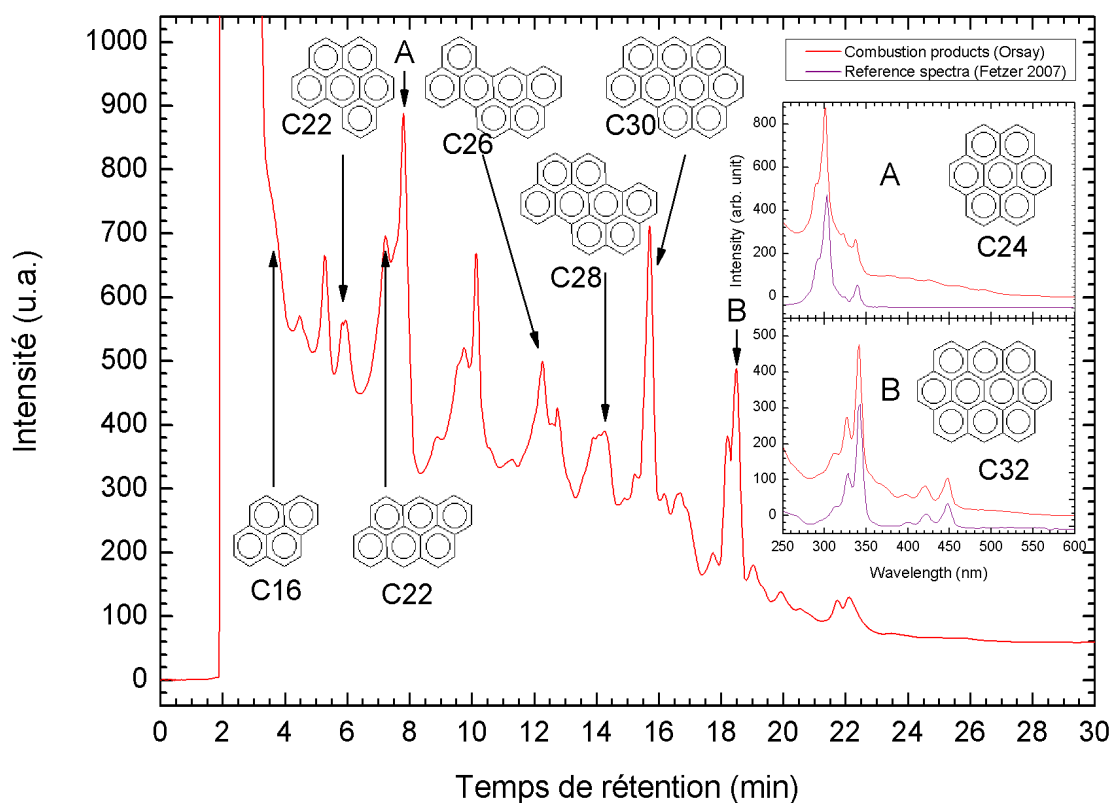


FIGURE 5.3 – Chromatogramme d'une suie de type 1 et identification des principaux PAH. Encart : Spectres d'absorption UV comparés à la littérature. Communication privée d'Y. Carpentier

dichlorométhane (DCM), solvant dans lequel les PAH de grandes tailles possèdent une grande solubilité (plus grande que dans le méthanol par exemple). Ce même solvant a été utilisé pour les suies de [Alfè et al. \(2009\)](#) par exemple pour des analyses optiques et chimiques. Une colonne de chez Jasco, spécialement dédiée à l'étude de ce type de composés, a été employée. Afin d'optimiser la séparation des PAH de grande taille dans la colonne, un protocole a été mis au point reposant sur l'emploi, à un flux de 1 mL/min, d'un mélange méthanol-DCM dans lequel la fraction de DCM dans le mélange augmente linéairement de 0 à 100%, de 5 min après l'introduction de l'échantillon à 20 min (les PAH de petite taille, déjà solubles dans le méthanol, sont donc les premiers à sortir de la colonne). Les mesures de HPLC sont effectuées à 30°C. En sortie de colonne, les espèces sont caractérisées par leur absorption UV-visible.

Le chromatogramme (fig. 5.3) représente l'absorption intégrée de 250 à 600 nm en fonction du temps de sortie de la colonne (temps de rétention). La saturation à 2-3 minutes correspond aux espèces de petite taille (jusqu'à environ trois cycles aromatiques : phénanthrène, etc) qui sont les plus abondantes et qui peuvent être étudiées au moyen d'un autre couple de solvants ([Jäger et al., 2007](#)). Pour chaque temps de rétention, le spectre d'absorption UV/visible associé est enregistré, ce qui permet d'identifier les espèces présentes par comparaison avec des spectres de la littérature ([Fetzer, 2007](#)), l'une des difficultés résidant dans le décalage possible des bandes en fonction du solvant ou mélange de solvants considéré. Deux de ces spectres sont représentés pour les temps de

réention 7,8 et 18,5 min et ont pu être attribués aux espèces coronène et ovalène (encarts A et B de la fig. 5.3). Les structures des espèces ayant pu être identifiées sont représentées sur la figure 5.3. D'autres structures sont susceptibles de contribuer aux pics principaux dans une moindre mesure. La forme de la ligne de base est due à l'absorption par une grande variété d'espèces de concentrations trop faibles pour être identifiées. De même, au delà de 20 min, un certain nombre de spectres, caractéristiques des transitions π - π^* de PAH, peuvent encore être distingués. Ils n'ont cependant pas pu être identifiés en raison du manque de spectres de ce type d'espèces dans la littérature. Pour avoir les abondances relatives de PAH, il faut pondérer par leur section efficace d'absorption. Une étude des suies formées par pyrolyse laser d'un mélange d'hydrocarbures (acétylène C_2H_2 , éthylène C_2H_4 et benzène C_6H_6) par différentes techniques dont la HPLC a permis l'identification de 64 PAH (Jäger et al., 2007). Ces auteurs se sont focalisés sur les espèces contenant 3 à 5 cycles, et leur chromatogramme de la phase soluble montre des similitudes avec celui de la figure 5.3.

Notons la différence de temps de rétention entre les isomères C_{22} : la "forme" de la molécule influe sur le temps de rétention. Le passage d'un pic principal au suivant correspond à l'ajout de deux atomes de carbone. Cependant, si l'on considère les structures des molécules associées, on remarque que le passage de l'une à la suivante ne révèle pas directement un chemin réactionnel reposant sur l'addition successive de C_2 avec conservation de la structure. Le chromatogramme ne reflète donc pas directement un chemin de croissance mais plutôt le passage par des structures particulièrement stables (les stabilomères, qui sont évoqués dans le paragraphe suivant). Ces observations restent tout à fait compatibles avec un mécanisme de croissance par ajout d'acétylène (HACA), comme cela a déjà été proposé dans Jäger et al. (2007) (conditions de pyrolyse). Combustion et pyrolyse pourraient donc produire des PAH de manière similaire.

5.2.2.2 Désorption laser couplée à la spectrométrie de masse à basse et haute résolution (LDI-MS)

La coexistence dans les réactions de combustion des PAH et des suies peut provoquer le collage de PAH sur la surface des suies. L'interaction liant ces deux éléments est de type Van Der Waals. On dit que les adsorbats (molécules adsorbées) sont physisorbés sur la surface. L'apport d'énergie (par les photons en ce qui nous concerne) peut donc séparer les PAH des suies. C'est le processus de désorption, qui se produit donc au-dessus d'un certain seuil en énergie ou fluence. Si l'énergie/fluence est suffisante, les processus de désorption et ionisation peuvent avoir lieu en même temps. L'ionisation est nécessaire pour le couplage avec un spectromètre de masse. L'ablation de l'échantillon peut se produire pour des énergies/fluences encore plus grandes. Dans cette partie, nous allons présenter les spectres de masse des PAH adsorbés et désorbés de la surface des suies grâce à deux dispositifs : l'expérience Icare de l'ISMO comprenant un spectromètre de masse à temps de vol à basse résolution et l'expérience PIRENEA de l'IRAP à Toulouse comprenant un spectromètre de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR-MS) à plus haute résolution. Ces deux méthodes de désorption laser (LDI-TOF-MS et LDI-FTICR-MS pour Laser induced Desorption Ionisation-Time Of Flight-Mass Spectrometry et Laser induced Desorption Ionisation-Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance-Mass Spectrometry) et les résultats obtenus sont présentés dans cette partie.

Basse Résolution-Icare

Des expériences de test de la désorption de PAH des surfaces de suies ont été effectuées en 2008 durant mon stage de M1 sur l'expérience Icare de l'ISMO comprenant un spectromètre de masse à temps de vol de résolution ≈ 1000 à la masse 128 uma (unité de masse atomique³). Les échantillons étaient une pastille de suies compressées à partir des dépôts sur les parois de la chambre source de l'expérience "Nanograins" et des dépôts de suies aromatiques et aliphatiques sur des fenêtres en KBr. La pastille de suies est donc issue de conditions de combustion diverses, et représente donc un éventail des suies qu'il est possible de produire avec notre réacteur. La désorption et l'ionisation s'effectuent avec la même impulsion (à une couleur : 266 nm, YAG quadruplé). Un régime d'ablation du dépôt (détection du substrat KBr) est atteint avant même de détecter un signal de photodésorption des PAH des suies aliphatiques. Ceci montre qu'il y a très peu de PAH adsorbés sur ce type de suies. La figure 5.4 présente la superposition des deux meilleurs spectres de masse pour la désorption de la pastille de suies et du dépôt aromatique. Un moyennage sur 10 coups laser est effectué. Le pic 132 uma est important pour la suie aromatique, alors que les pics 115 uma (indényle) et 202 uma (pyrène) sont plus intenses pour la pastille de suies. Une partie du pyrène pourrait être due à une contamination. La masse 115 uma vient de la déshydrogénation de l'indène, la masse 116 uma comprenant un cycle à 5 et un cycle à 6 atomes de carbones accolés. On observe dans ce spectre l'alternance des masses paires-impaires dans les pics les plus intenses.

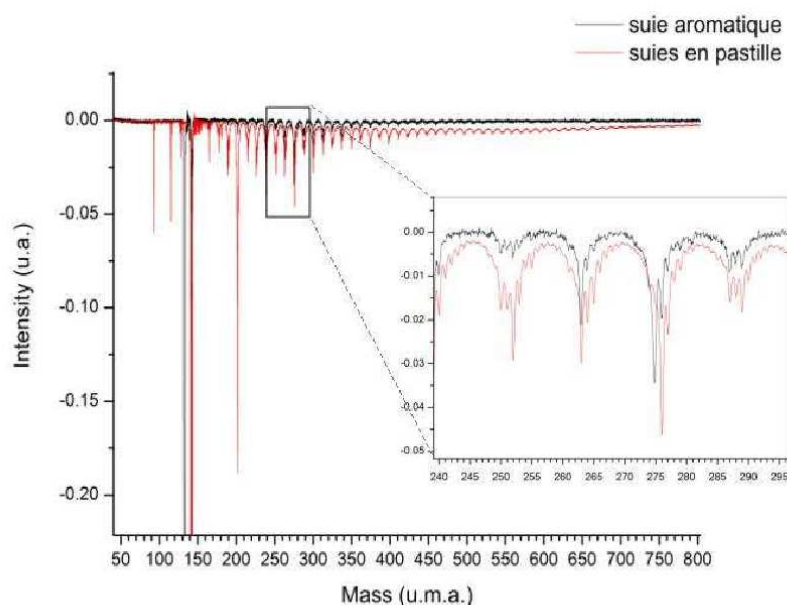


FIGURE 5.4 – Comparaison des spectres de masse de la suie aromatique déposée sur un substrat (noir), avec celui de la pastille de suies (rouge).

Ces résultats obtenus sur le montage Icare à basse résolution n'ont pas permis une identification précise et systématique des PAH adsorbés à la surface des suies. C'est pour

3. 1/12ème de la masse d'un atome de carbone, aussi appelée Dalton (Da)

cela qu'une étude plus poussée a été effectuée sur l'expérience PIRENEA présentant un spectromètre de masse à haute résolution.

Haute Résolution-PIRENEA

Une semaine d'expériences sur le montage PIRENEA de l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP) à Toulouse s'est déroulée du 7 au 11 juin 2010. Les personnes nous ayant accueillies sont Christine Joblin, Loïc Nogues et Anthony Bonnamy. Thomas Pino (ISMO), Emmanuel Dartois (IAS) et moi-même étions également présents. Le but était d'obtenir des spectres de masse des PAH désorbés des dépôts de suies, avec une meilleure résolution (20 000) que sur le montage Icare, et avec deux couleurs pour séparer les processus de désorption et d'ionisation. L'acronyme PIRENEA signifie "Piège à Ions pour la Recherche et l'Etude de Nouvelles Espèces Atrochimiques". Un schéma du dispositif est présenté en figure 5.5.

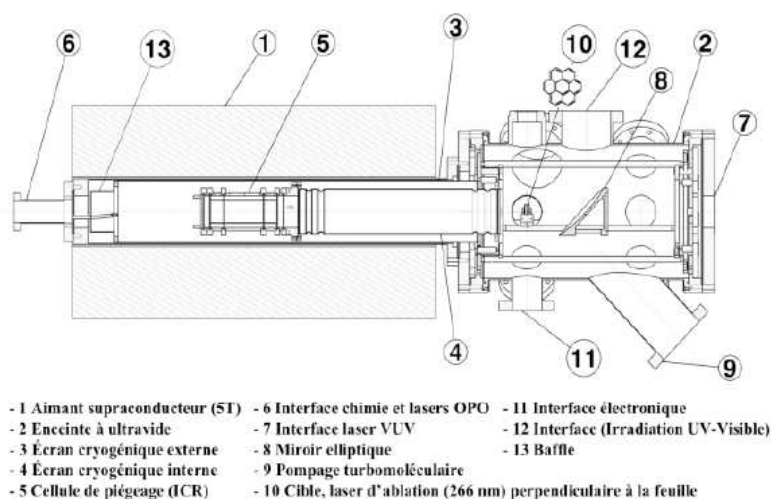


FIGURE 5.5 – Schéma de l'expérience Pirenea. Source : thèse de Natacha Bruneleau (2007), Université de Toulouse .

Les molécules ionisées sont piégées par un champ électromagnétique au centre d'un piège de Penning (piège à ions) également appelé cellule à résonance cyclotronique ionique (ICR). Un aimant supraconducteur (refroidi à l'azote et à l'hélium liquide) fournit un champ magnétique de 5 Teslas. Les ions piégés peuvent ainsi être étudiés sur des échelles de temps très longues (de l'ordre de la minute). Des programmes permettent le contrôle de l'éjection des ions du piège et de leur détection. Grâce au couplage avec la spectrométrie de masse, c'est donc un bon outil d'analyse des processus de fragmentation. Pour la première fois, le dispositif PIRENEA a été utilisé pour la mesure du spectre de masse des molécules désorbées de la surface des suies.

Deux types de suies ont été analysés dans l'expérience PIRENEA :

- dépôt de poudre de suies en solution sur les cibles de PIRENEA (suies grattées dans la chambre source loin du cône comme visualisé sur la figure 5.6, dans des conditions de combustion multiples).

- dépôts sur fenêtre (adaptation mécanique réalisée par L. Nogues) dans des conditions contrôlées : dépôt à hydrogénation à dominante aromatique de type 1 (D5 03-02-2009) et aliphatique de type 3 (D4 20-02-2009).



FIGURE 5.6 – Intérieur de la chambre source de “Nanograins” où l’on aperçoit des zones de “ramonage” des suies à gauche du cône.

Les suies grattées dans la chambre source ont servi de test uniquement. Les différentes étapes de l’expérience de désorption des suies sur PIRENEA sont les suivantes :

1. La poudre de suies grattées loin du cône doit subir une préparation particulière pour être déposée sur les cibles de PIRENEA (taille 1cm x 3 mm). La mise en solution des suies dans de l’éthanol absolu crée deux phases (fig. 5.7, photo gauche) : l’une est soluble (coloration jaune-vert de l’éthanol), l’autre est insoluble (particules en suspension). L’agitation magnétique du mélange poudre de suies/ethanol est effectuée pendant environ 1 minute. La cible préalablement sablée (nettoyée) est chauffée à 50-70 °C sous hotte. Quelques gouttes de solution sont prélevées juste après arrêt de l’agitation magnétique et sont déposées sur la cible chaude. L’éthanol et les PAH les plus volatils s’évaporent, ce qui pose la question de la perte de certaines espèces dans la phase soluble (ethanol). Si on replonge la cible dans de l’éthanol, celui-ci se colore en jaunâtre. Ceci montre qu’il y a encore de la phase soluble sur la cible. Cette préparation est effectuée pour les tests sur les suies grattées dans la chambre source, par contre il n’y a pas de préparation particulière pour les dépôts de suies sur fenêtre.
2. La cible ou la fenêtre sont introduits dans le sas de PIRENEA. Après un pompage secondaire durant environ 1h pour atteindre une pression de 10^{-6} mbar, l’échantillon est introduit dans l’enceinte principale où règnent des conditions d’ultra-vide ($\approx 10^{-10}$ mbar) et de basse température (écrans cryogéniques reliés à un cryogénérateur à circuit fermé). Les enceintes avaient été étuvées à 100 °C juste avant notre arrivée. L’échantillon est refroidi à quelques dizaines de K, nous n’avons pas de diagnostic plus précis de sa température.
3. L’intensité et la focalisation des lasers de désorption (532 nm) et d’ionisation (266 nm) sont réglées.
4. Pendant l’acquisition, le cryostat est arrêté, le pompage dans le sas peut l’être également afin d’éviter l’apparition de fréquences parasites dans le spectre. Un

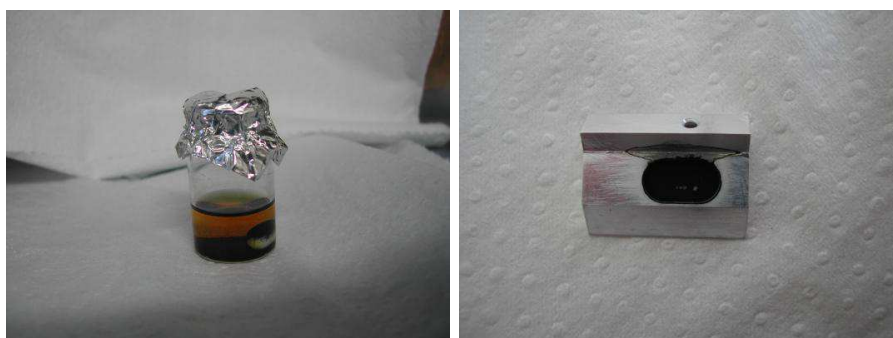


FIGURE 5.7 – Solution d'éthanol avec au fond un dépôt insoluble de grosses particules de suies (à gauche). Cible de PIRENEA après désorption totale des suies en quatre points (à droite).

moyennage des spectres de masse des espèces présentes dans le piège est possible mais n'a pas été très utilisé. En effet, les fréquences donc les masses des molécules piégées peuvent se décaler (0.02 uma) du fait de l'étendue spatiale du nuage d'ions ou de la saturation du piège, ce qui fait que l'intensité moyennée n'est pas forcément supérieure à l'intensité d'une seule acquisition.

5. Retrait de l'échantillon dans le sas puis remise à température ambiante avant de le sortir.

Des premiers essais en utilisant un seul laser de désorption/ionisation à 266 nm n'ont rien donné. Du coronène commercial a donc été rajouté dans la préparation d'une seconde cible afin de retrouver des conditions permettant d'obtenir un signal. La désorption s'est effectuée grâce à un laser Nd :YAG (Minilite Continuum) à 532 nm (laser nanoseconde). Cela provoque donc une désorption plus douce qu'à 266 nm. C'est la longueur d'onde de désorption la plus souvent utilisée dans la littérature. La taille du faisceau sur la cible, d'environ quelques centaines de μm , est ajustable par une lentille focalisante. Le faisceau d'ionisation est produit par un laser Nd :YAG à 266 nm (Surelite Continuum, laser nanoseconde), la taille du faisceau étant de l'ordre du centimètre. La géométrie est telle que seule la plume de désorption est ionisée, sans toucher le dépôt. Les deux lasers sont synchronisés temporellement. Le taux de répétition est 1 Hz, et le piège est seulement rempli par une seule impulsion de désorption et une seule impulsion d'ionisation. Il faut bien trouver le compromis entre les intensités de chacun des lasers de désorption et d'ionisation, ce sont les paramètres que l'on a le plus changés. L'intensité du laser de désorption est particulièrement cruciale (de l'ordre du mJ/pulse à 532 nm, le maximum disponible étant à 19 mJ/pulse). Une étude grossière de l'aire intégrée sous le pic de la masse 276.09 uma ($\text{C}_{22}\text{H}_{12}$) en fonction de l'intensité du laser de désorption est présentée en figure 5.8. Ce pic a été choisi car il est présent dans tous les spectres où l'intensité du laser de désorption varie. Le signal est maximal vers 1.2 mJ/pulse.

Une étude précise des espèces désorbées en fonction de l'intensité du laser de désorption est publiée dans Faccinnetto et al. (2008) et Miheesan et al. (2008). Ces auteurs ont montré la sensibilité de chaque PAH à l'intensité du laser de désorption (à 532 nm), avec une gamme d'efficacité parfois très resserrée et ne se recouvrant pas forcément d'un PAH à l'autre : la fluence du laser de désorption doit être comprise entre 0.13 et 0.25 J/cm^2 pour le pyrène $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, entre 0.25 et 0.5 J/cm^2 pour l'anthracène $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ et entre

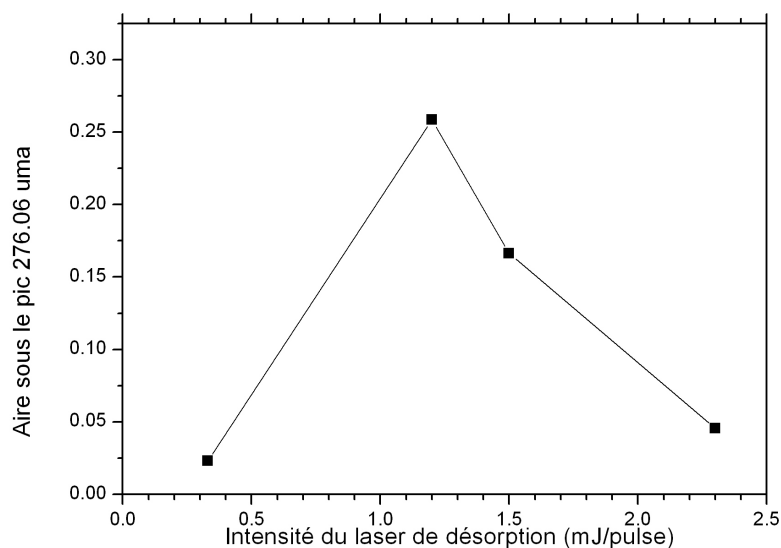


FIGURE 5.8 – Evolution de l’aire intégrée sous le pic de la masse 276.09 uma ($C_{22}H_{12}$) en fonction de l’intensité du laser de désorption.

0.53 et 0.85 J/cm² pour l’acénaphthène $C_{12}H_{10}$. Nous avons utilisé des fluences de cet ordre de grandeur (typiquement 1 mJ focalisé en une tâche de 400 μ m, soit 0.8 J/cm²). De plus, si le laser de désorption est trop intense, nous avons observé que la plume de désorption (plasma) est trop dense, et donc l’ionisation n’est pas optimale. L’intensité du laser d’ionisation est également importante, les grandes masses ayant généralement un potentiel d’ionisation plus faible que les petites masses. L’intensité typique du laser d’ionisation est 9.3 mJ/pulse (lame inclinée à 15°), l’énergie maximale disponible étant 15 mJ/pulse. [Faccinnetto et al. \(2008\)](#) et [Mihasan et al. \(2008\)](#) ont également fait une étude en fonction de la fluence du laser d’ionisation (à 266 nm), présentant également un optimum (compétition entre efficacité d’ionisation et ionisation dissociative). Leur travail montre bien la corrélation entre la fluence du laser de désorption, du laser d’ionisation et la taille des molécules désorbées.

C’est par les mesures des fréquences cyclotronique et magnétron que l’on obtient la masse des molécules ionisées présentes dans le piège. Les masses sont inversement proportionnelles aux fréquences. On ne peut pas faire la différence entre les fréquences harmoniques (fréquence multipliée par 2 donc masse divisée par 2) et les espèces multichargées ($^{2+}$). La calibration en masse des spectres est faite à partir de la fréquence cyclotron du coronène (255.21 kHz \leftrightarrow 300.0939 uma). La fréquence magnétron reste fixée à 0.039 kHz. Le pyrène a souvent été la masse la plus intense, pouvant saturer le piège. L’éjection du piège de cette masse est possible voire souhaitable. Elle peut changer la forme des pics. Des tests de “désorption” de carbones amorphes hydrogénés produits à l’IAS ont été effectués, mais aucune espèce de masse supérieure à 100 uma n’a été observée. Ceci va bien dans le sens d’un matériau principalement composé de carbone hybridé sp³, avec des cycles aromatiques n’en comprenant qu’un ou deux accolés (quelques détails sur ces matériaux seront donnés dans le chapitre suivant). Les spectres de masse des espèces désorbées de la suie aliphatique (en bas de la figure 5.9) étaient très pauvres par rapport à la suie aromatique. Ils présentent principalement du pyrène $C_{16}H_{10}$ (202.08 uma), et beaucoup moins de méthylpyrène ou benzo(a)pyrène ($C_{17}H_{12}$, masse 216.09 uma). Le

pic vers 720 uma ne semble pas être le fullerène C_{60} car il ne présente pas d'abondances isotopiques caractéristiques. Un spectre de masse typique des espèces désorbées de la surface de la suie aromatique est présenté en haut de la figure 5.9.

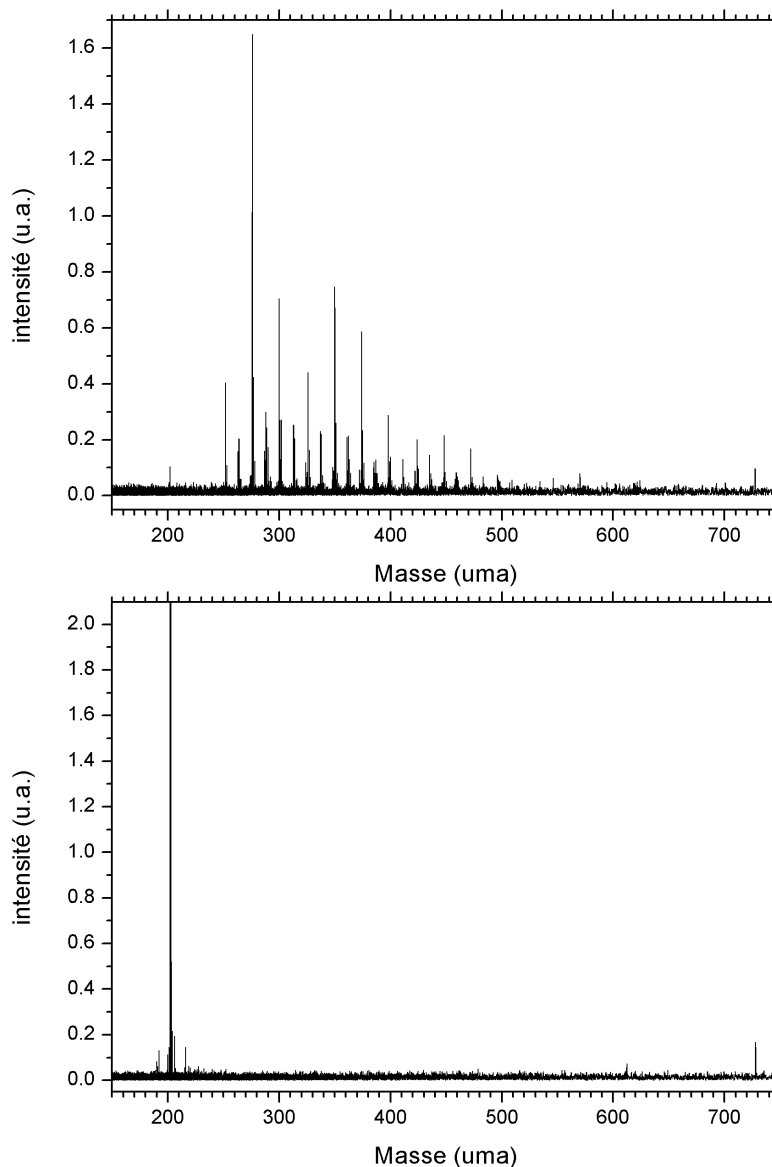


FIGURE 5.9 – Spectre de masse des espèces désorbées de la surface de la suie aromatique *en haut* (intensité du laser de désorption : 1.2 mJ/pulse et intensité du laser d’ionisation : 9 mJ/pulse) et de la suie aliphatique *en bas* (intensité du laser de désorption : 1.5 mJ/pulse et intensité du laser d’ionisation : 9 mJ/pulse).

Son analyse préliminaire a été effectuée avec l’outil “Mass to Formula” du logiciel libre mMass développé par Martin Strohm (Copyright 2005-2012, Version 3, 29 June 2007, <http://www.mmass.org/> Strohm et al. (2008, 2010)). La masse monoisotopique plus celle de l’hydrogène est entrée dans la case masse monoisotopique. L’intervalle de recherche est étendu à 0.09 Da. Les masses des éléments composant les molécules désorbées sont

| élément | masse monoisotopique (Da) |
|---------|---------------------------|
| H | 1.007825 |
| C | 12.000000 |
| O | 15.994915 |

TABLE 5.4 – Les masses des éléments Hydrogène, Carbone et Oxygène en Dalton (Da). La masse monoisotopique est celle de l'isotope le plus abondant, en l'occurrence ^{12}C et ^{16}O .

reportées en table 5.4. Les critères suivants ont été appliqués pour limiter l'attribution possible des espèces : $0.1 \leq H/C \leq 3.0$ et $O/C < 3$.

L'une des manières de classer la liste de masses obtenues est de représenter le rapport du nombre d'atomes de carbone sur le nombre d'atomes d'hydrogène en fonction du nombre d'atomes de carbone (fig. 5.10 en haut). Lorsque deux possibilités se présentent (par exemple $\text{C}_{31}\text{H}_{28}$ ou $\text{C}_{32}\text{H}_{16}$), seul le plus grand rapport C/H ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}$) est gardé. Le bas de la fig. 5.10 représente les mêmes grandeurs mais dans le cas des PAH en phase gazeuse issus directement de la réaction de combustion (thèse d'Y. Carpentier). L'ionisation s'effectue grâce à deux photons à 295 nm et le spectromètre de masse est de type temps de vol. Si l'on compare ces données en désorption laser des espèces adsorbées et spectrométrie de masse de la phase gazeuse (haut et bas de la figure 5.10), on s'aperçoit que le même nombre d'atomes de carbone sont sondés par les deux méthodes. Par contre, les rapports C/H sont systématiquement légèrement plus faibles en désorption laser qu'en spectrométrie de masse à temps de vol. Ceci peut être dû aux conditions de combustion et de prélèvement un peu différentes. On retrouve donc les PAH avec les mêmes tailles et hydrogénation dans la phase gazeuse et dans la phase adsorbée sur les suies, montrant une coexistence de la phase gazeuse avec la phase solide dans les processus de croissance de la phase solide. Il est également intéressant de comparer les rapports C/H au cours de la combustion, par les différentes méthodes que l'on a présentées dans cette partie et dans la partie 5.2.1. Pour rappel, le combustible de la suie aromatique est l'éthylène C_2H_4 ayant donc un rapport C/H de 0.5. Les rapports C/H des PAH désorbés de la suie ont des rapports C/H entre 1.4 et 2.7 (fig. 5.10). L'analyse élémentaire des suies (plus PAH absorbés) a montré un rapport C/H de 29. Ceci montre bien un processus de croissance de suies accompagné de déshydrogénation.

Une autre manière de classer une liste de masses a été proposée par Homann (1998), et est appliquée à notre cas (fig. 5.11). On voit se dessiner des maxima d'abondance dans le spectre de masse en fonction du nombre d'atomes de carbones (pour un nombre d'hydrogène fixé). Quand on augmente le nombre d'atomes d'hydrogène (d'une courbe à l'autre), ce nombre d'atomes de carbone pour lequel l'abondance est maximale augmente aussi naturellement. Dans la figure 5.11, l'identification des composés à nombre pair d'atomes de carbone montre soit des composés de type PAH compact ($\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ par exemple) ou linéaire ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ par exemple), soit des mélanges de cycles à 6 et à 5 atomes de carbones, comme par exemple $\text{C}_{22}\text{H}_{10}$ (un pyrène entouré de 3 cycles à 5 atomes de carbone). Ceci est illustré dans le cas des C_{22} en figure 5.12. Plusieurs isomères de la molécule $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ existent, cependant seule la forme la plus compacte présentant 6 cycles aromatiques est thermodynamiquement la plus stable. On dit que c'est un stabilomère (terme décrit dans Stein et Fahr (1985) issu de la fusion de "stable" et "isomer"). Le cas de $\text{C}_{22}\text{H}_{10}$ est remarquable car le stabilomère pyrène est entouré de cycles à 5 atomes de carbone. Les différents stabilomères repérés dans les espèces désorbées de la

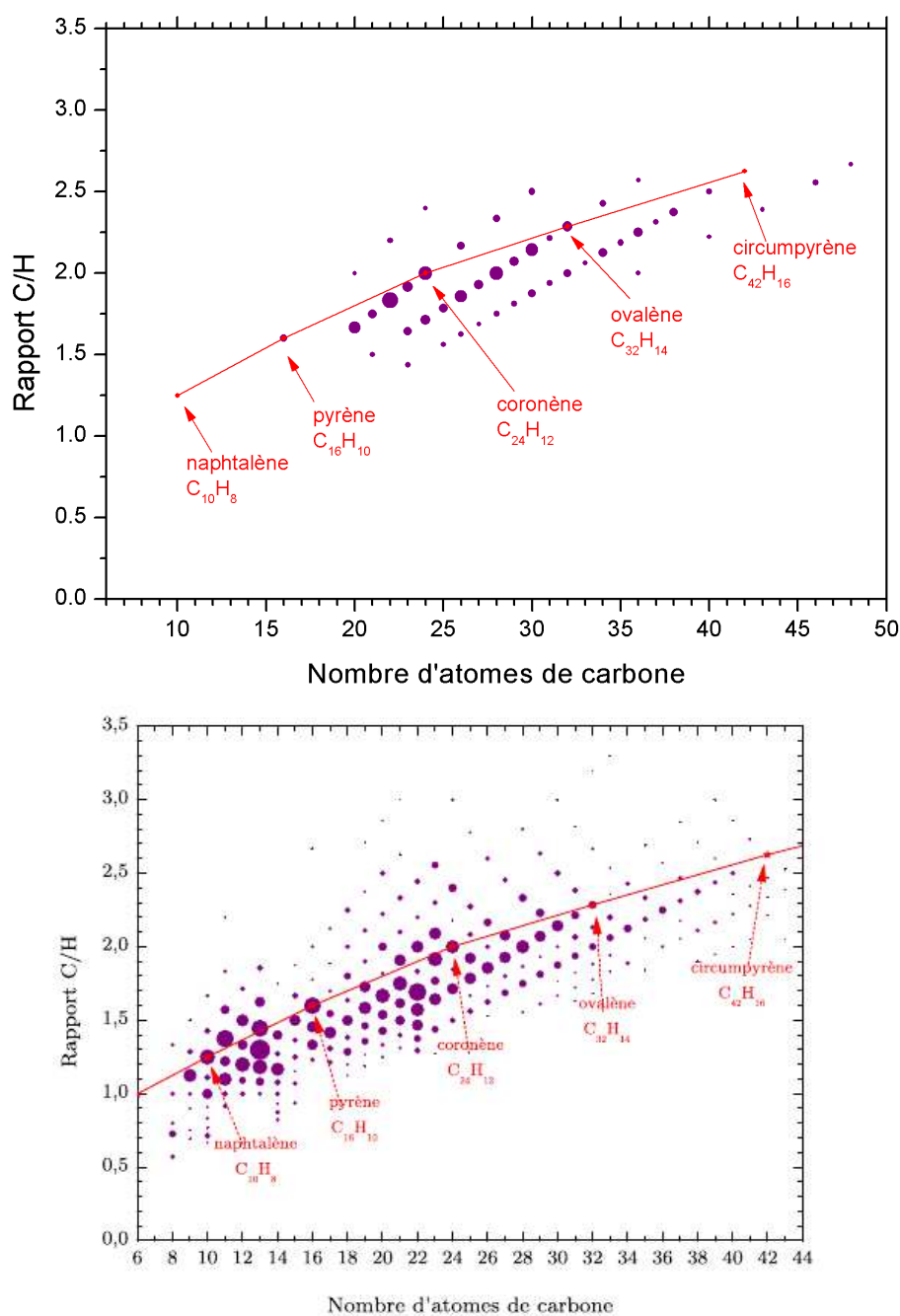


FIGURE 5.10 – Rapport du nombre d’atomes de carbone sur le nombre d’atomes d’hydrogène en fonction du nombre d’atomes de carbone dans les PAH désorbés de la suie aromatique de type 1 de la figure 5.9 (*haut*) et dans les PAH en phase gazeuse (*bas*). Le spectre du bas est présenté dans la thèse d’Y. Carpentier (ionisation résonnante à deux photons à 295 nm). La taille des bulles est proportionnelle à l’intensité du logarithme du pic de masse, sans corrélation entre le spectre du haut et celui du bas.

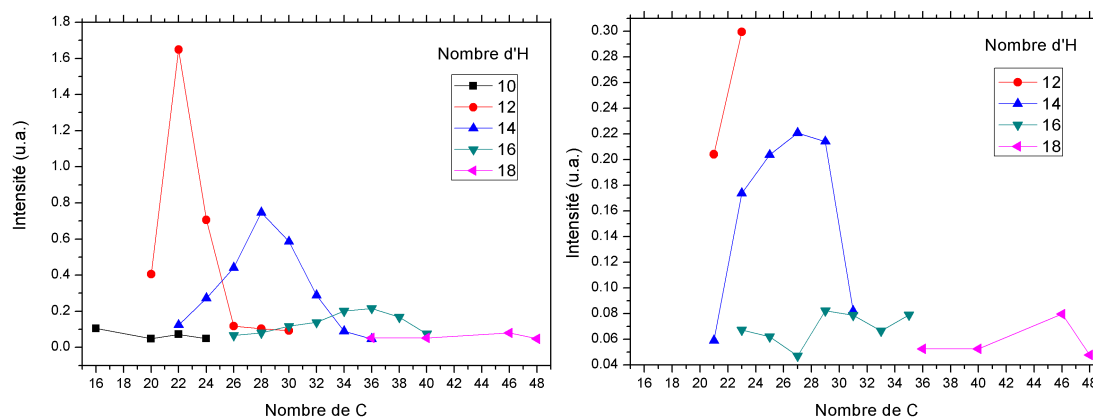


FIGURE 5.11 – Représentation inspirée d'Homann (1998) de l'intensité du spectre de masse des PAH désorbés de la suie aromatique (type 1) en fonction du nombre d'atomes de carbone. On passe d'une courbe à l'autre en changeant le nombre d'atomes d'hydrogène ; cas d'un nombre d'atomes de carbone pair (à gauche) et impair (à droite).

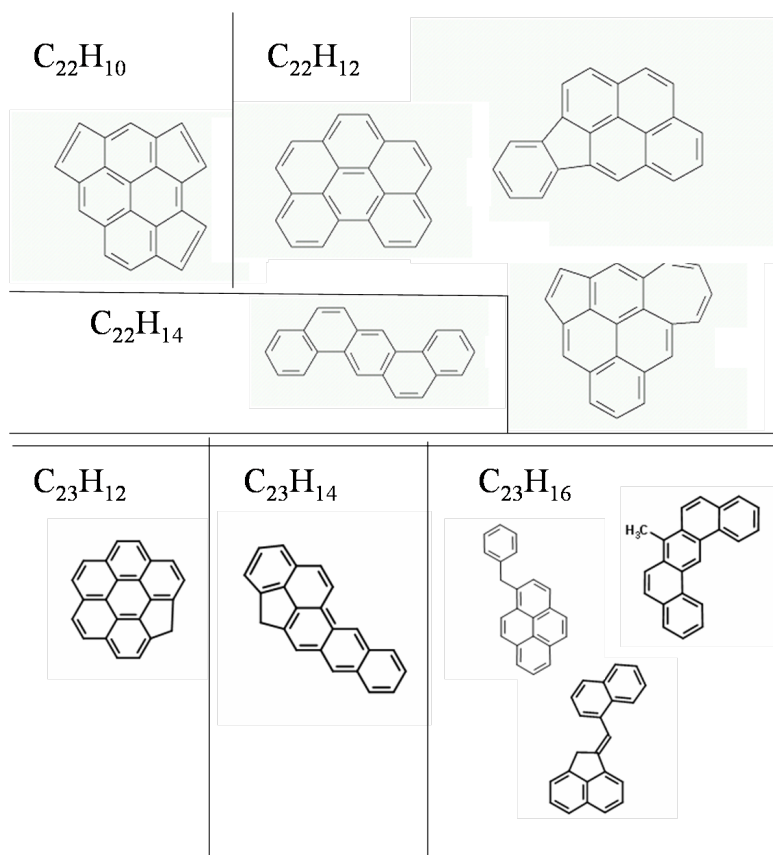


FIGURE 5.12 – Quelques exemples d'isomères possibles pour $C_{22}H_{10}$, $C_{22}H_{12}$ et $C_{22}H_{14}$ en haut et $C_{23}H_{12}$, $C_{23}H_{14}$ et $C_{23}H_{16}$ en bas. Les isomères possibles ne sont pas tous représentés.

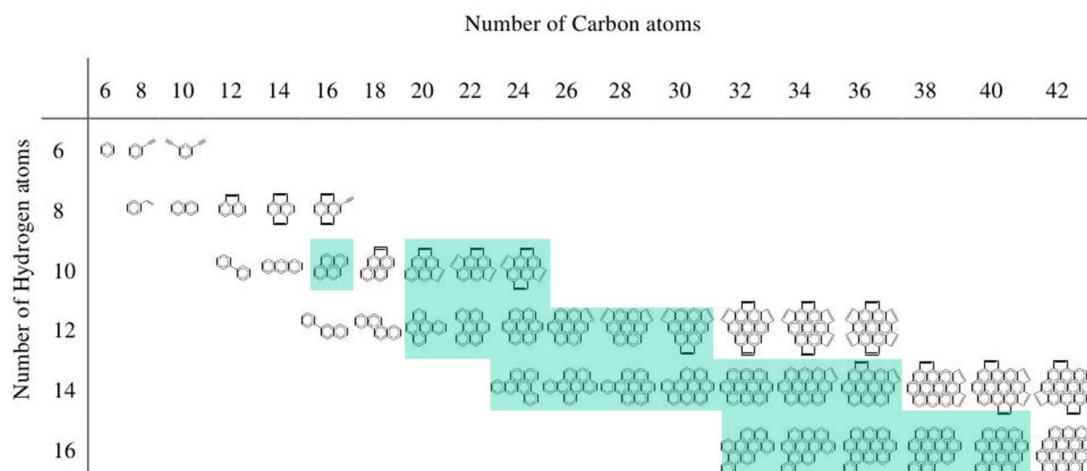


FIGURE 5.13 – Isomères thermodynamiquement les plus stables (stabilomères) pour un nombre d’atomes de carbone et d’hydrogène donnés. Zone colorée : isomères observés par désorption laser de la suie de type aromatique avec le montage PIRENEA. Adapté de [Stein et Fahr \(1985\)](#).

suie aromatique sont présentés en zone colorée dans la figure 5.13.

Les molécules à nombre impair de carbones impliquent la présence de cycles à nombre impair de carbones non compensés par un autre cycle à nombre impair de carbones. L’autre possibilité est la présence de groupements aliphatiques. La présence de groupements méthyles est peu probable car leurs signatures IR en absorption sont très faibles pour la suie aromatique. L’étude des isomères possibles pour les nombres impairs de carbones dans les molécules désorbées est donc très intéressante pour l’apparition de défauts (par rapport à un PAH) sous forme de cycle non hexagonal ou sous forme de substitution des hydrogènes périphériques par des groupements aliphatiques.

Comparaison des techniques HPLC et désorption laser

HPLC et désorption laser sont deux techniques communément utilisées pour permettre d’identifier quelques-uns des PAH adsorbés à la surface des suies. La désorption laser présente quelques inconvénients dont on discute ici. Lors de l’impact laser, la température de la pastille solide s’élève brusquement pour induire la formation d’un microplasma, mélange d’électrons, de molécules neutres et d’ions qui interagissent entre eux et peuvent donc modifier les spectres de masse (une apparition de grandes masses semble avoir été observée). Ensuite, il semble qu’au bout de quelques coups laser, la surface des suies soit nettoyée car on ne voit plus de signal de PAH. La question s’est donc posée de savoir si on ablate des bouts de suie, des traces de désorption jusqu’au support de la cible ou jusqu’à la fenêtre étant observées, dans des conditions de désorption à forte intensité (fig. 5.7 à droite). Une autre limitation de la technique de désorption laser est l’ionisation dissociative qui pose la question de l’origine de l’ion : l’espèce neutre était-elle initialement présente dans le matériau ou s’agit-il d’un fragment issu de l’ionisation dissociative d’une espèce neutre parent présente dans le matériau ? L’une des solutions est la désorption douce, par propagation d’une onde photoacoustique dans une cellule

en mercure (Golovlev et al., 1997) ou dans une feuille de métal (Dow et al., 2012). C'est la désorption acoustique induite par laser (Laser-induced acoustic desorption, LIAD en Anglais). Dans l'article de Golovlev et al. (1997), un laser YAG à 1064 nm irradie le bas d'une cellule de saphir contenant du mercure qui va propager l'onde acoustique jusqu'au haut de la cellule sur lequel sont déposées les molécules à étudier. C'est l'onde acoustique qui va casser la liaison de physisorption entre l'adsorbat et le substrat, laissant alors intactes les molécules. Seules les molécules ayant été ionisées par cette onde sont étudiées par spectrométrie de masse (Golovlev et al., 1997) ou alors d'autres techniques d'ionisation sont utilisées (Dow et al., 2012). Les molécules étudiées par cette méthode peuvent atteindre de très grosses masses (virus et cellules de 10^9 à 10^{14} uma), comme montré dans Peng et al. (2006).

La désorption (à 266 nm dans le montage Icare ou à 532 nm dans le montage PIRENEA) et l'ionisation laser (à 266 nm) sont plus sélectives que la HPLC car il faut, d'une part, que la molécule désorbe à la longueur d'onde de désorption, et d'autre part comme le potentiel d'ionisation d'un PAH est vers 7-8 eV, pour qu'il soit ionisé, il faut donc 2 photons à 266 nm (2×4.7 eV). La HPLC est moins sélective mais ne permet d'identifier que les PAH solubles, et l'identification n'est pas toujours univoque. Les deux techniques d'étude des molécules désorbées des suies que sont la HPLC et la désorption laser sont donc complémentaires. Par exemple, le PAH $C_{22}H_{12}$ est détecté à la fois par la HPLC et la désorption laser, mais seule la HPLC permet de faire la différence entre les deux isomères. Le montage PIRENEA permet en outre de faire une étude spectroscopique des espèces piégées. Une discussion sur la comparaison des deux techniques est disponible dans Steglich et al. (2012). Les PAH adsorbés sur nos suies aromatiques issues de la combustion d'hydrocarbures sont proches de ceux adsorbés sur les suies issues de la pyrolyse (produites à Jena), par diagnostic HPLC. Ceci montre les similitudes des phases solubles de ces deux matériaux. La photodésorption des PAH et leur analyse par spectrométrie de masse a permis de lister les PAH à nombre pair et impair d'atomes de carbone. Ces derniers sont très intéressants puisqu'ils impliquent la présence de cycles à 5 atomes de carbone et de groupements aliphatiques et permettent de mieux comprendre les processus de croissance des suies dans une flamme (Apicella et al., 2007, par exemple et thèse de A. Faccinnetto). Les signatures IR, Raman et METHR de ces défauts et le scénario de croissance que l'on a déduit sont développés dans les prochaines parties.

5.2.3 Méthodes spectroscopiques et d'imagerie : spectroscopie IR en absorption, Raman et Microscopie Electronique en Transmission

Dans cette partie, nous étudions l'interaction entre la suie dans toute son épaisseur et des photons (d'énergie trop faible pour désorber) ou électrons. L'exploitation de diverses techniques chimiques, spectroscopiques ou d'imagerie permet d'obtenir le plus d'informations possibles sur ce matériau complexe. Jäger et al. (1999) ont effectué ce type d'analyse croisée sur des noirs de carbone (METHR, spectroscopie de perte d'énergie électronique, RMN ^{13}C et spectroscopie Raman). Dans cette partie, nous allons nous intéresser à trois techniques : la spectroscopie en absorption IR (de type Fourier Transform InfraRed FTIR), la microscopie Raman et la Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR). La spectroscopie d'absorption IR (FTIR) permet de caractériser le type de liaisons chimiques dans le matériau, la spectroscopie Raman s'est avérée complémentaire et la Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR) a permis d'obtenir des informations structurales à plusieurs échelles de

taille. Des données astrophysiques en absorption ou en émission dans le domaine IR sont disponibles, alors que la spectroscopie Raman et la Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution n'ont pas d'équivalent astrophysique. Ainsi l'exploitation des paramètres spectroscopiques issus de ces trois diagnostics permet de mieux décrire la taille, la forme et l'organisation des unités polyaromatiques⁴ constituant les particules primaires des suies. Un diagnostic supplémentaire a été effectué durant la thèse d'Yvain Carpentier et dans une moindre mesure durant mon stage de master 2 : la mesure de l'absorption des suies dans l'ultraviolet, et notamment sa comparaison avec le bump observé dans la courbe d'extinction du milieu interstellaire (cf partie 1.5). Il n'est pas détaillé ici.

Dans cette partie, nous allons brièvement présenter les trois techniques spectroscopiques et d'imagerie (FTIR, Raman et METHR) et leur application sur les types de dépôts 1, 2, 2a, 2b, 3 et 3a/3b présentés en table 5.2.

5.2.3.1 Spectroscopie IR à Transformée de Fourier en absorption

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transform InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption par le matériau étudié de certaines longueurs d'onde. C'est une méthode non destructive. Le spectromètre utilisé (Bruker Vertex 80v) appartient à l'Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS, Orsay). La source infrarouge est un globalar (mot composé de la fusion de "glow" et "bar"), plus précisément un barreau de carbure de silicium chauffé entre 1000 et 1600 °C. Il émet sur un large spectre dans le domaine de l'infrarouge moyen (de 1.5 à 16.7 μm , soit de 600 à 6600 cm^{-1}), avec un maximum vers 5300 cm^{-1} . Un interféromètre de Michelson est placé entre cette source et l'échantillon à analyser. Il module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente (fig. 5.14). Le détecteur est de type MCT (cf partie 3.4.6). Le spectromètre est sous vide primaire, afin d'éviter les contaminations de l'eau et du CO.

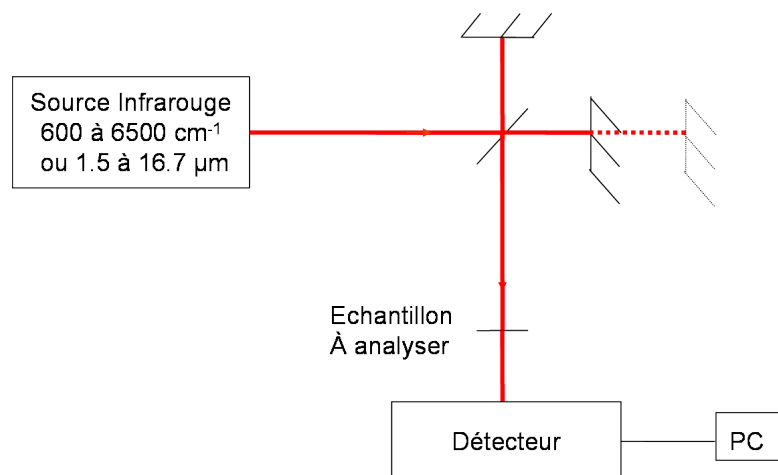


FIGURE 5.14 – Schéma de principe de la spectroscopie IR à Transformée de Fourier. Le miroir du haut est fixe, celui de droite est mobile (d'où la représentation en pointillés), constituant un interféromètre de Michelson.

4. dans la littérature sur la matière carbonée, on emploie par abus de langage l'expression "unité polyaromatique", l'expression exacte étant "unité aromatique polycyclique"

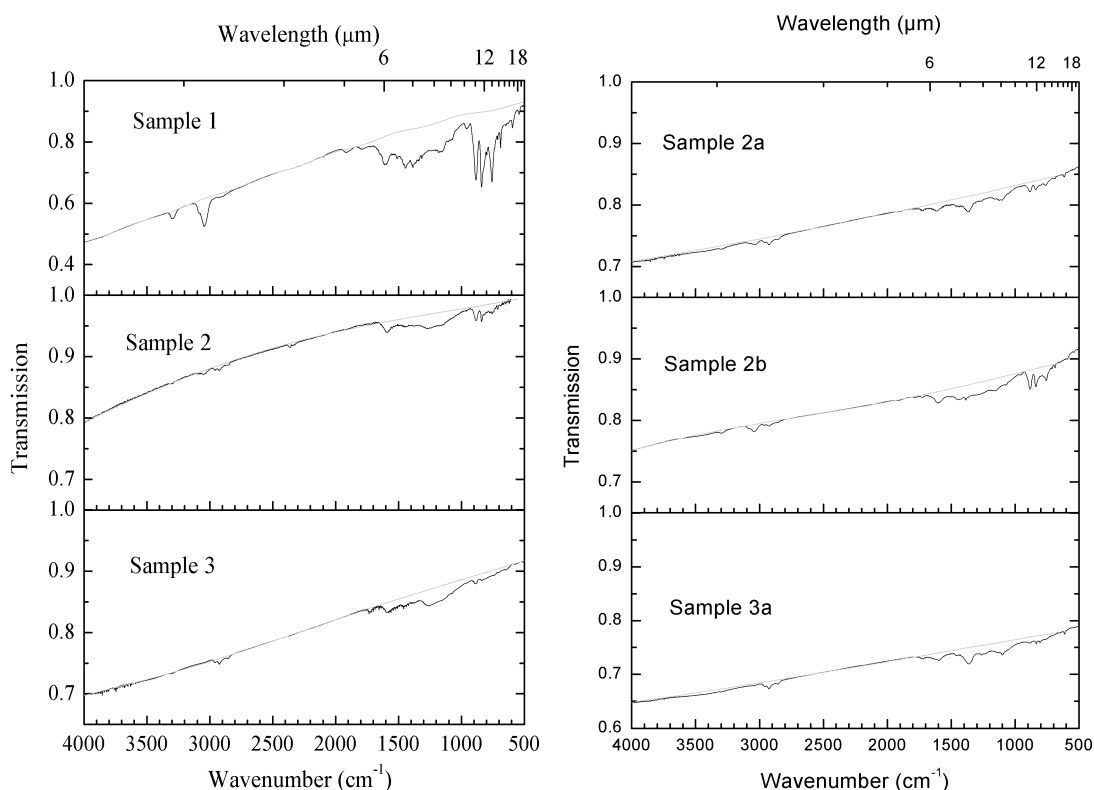


FIGURE 5.15 – Noir : Transmission IR des dépôts 1, 2 et 3 (*à gauche*) et 2a, 2b et 3a (*à droite*) ; Gris : Ajustement du continuum. La référence ne prend pas en compte le substrat pour les dépôts 2a, 2b et 3a, ce qui fait que la transmission maximale à 500 cm^{-1} n'est pas 1 mais ≈ 0.8 ou 0.9 . Cet effet est corrigé quand on calcule l'absorbance (cf fig. 5.17).

La figure 5.15 montre les spectres infrarouges des dépôts sélectionnés en table 5.2 à une résolution de 2 cm^{-1} . Les dépôts de suies transmettent plus ou moins selon les longueurs d'onde. Autrement dit, ce sont les états de vibration des groupements fonctionnels des suies qui absorbent à certaines longueurs d'onde. Nous observons principalement deux composantes dans ce spectre infrarouge, la troisième étant plus visible dans le spectre 5.16. Elles correspondent à une absorption électronique et vibrationnelle :

1. un continuum, qui domine largement, dû aux transitions électroniques ;
2. des bandes associées aux modes de vibration des liaisons entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène, des bandes associées aux modes de vibration des liaisons entre deux atomes de carbone, ou plus ponctuellement des bandes associées aux modes de vibration des liaisons entre un atome de carbone et d'oxygène ou entre un atome d'oxygène et d'hydrogène.
3. des franges d'interférence (sinusoïde de la fig. 5.16) dues aux réflexions multiples dans l'épaisseur du dépôt.

Ces interférences sont constructives car le dépôt est homogène en épaisseur, et se comporte donc comme un film. Ceci est assuré par la rotation motorisée hors axe de la fenêtre sur laquelle les suies sont déposées (cf partie 5.1). La différence de

chemin optique δ entre un rayon ayant directement traversé le dépôt et un rayon ayant traversé celui-ci après avoir subi une réflexion sur chacune des faces du dépôt est donnée par :

$$\delta = \frac{1}{\Delta\sigma} = 2nd \cos i \quad (5.4)$$

avec δ la différence de chemin optique, n l'indice de réfraction du dépôt, d l'épaisseur du dépôt, i l'angle d'incidence du faisceau IR par rapport à la normale du dépôt, et $\Delta\sigma$ la période des franges en nombre d'onde.

Il est donc possible de calculer l'épaisseur du dépôt d

$$d = \frac{1}{2n\Delta\sigma \cos i} \quad (5.5)$$

Avec une incidence i normale, un indice de réfraction de 1.7 (Bond et Bergstrom (2006)) et des périodes des franges d'interférence variant entre 700 et 2500 cm^{-1} d'un échantillon à l'autre selon le temps de dépôt, l'épaisseur d de dépôt de suies sur la fenêtre varie entre 1 et 4 μm . La figure 5.16 montre l'exemple de franges d'interférence de période 1160 cm^{-1} correspondant à une épaisseur de dépôt de 3.6 μm (incidence du faisceau IR à 45°).

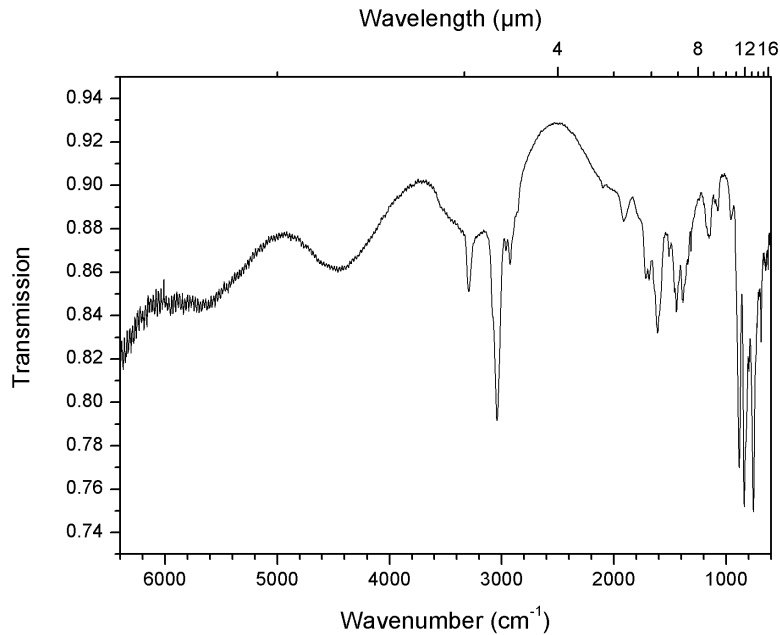


FIGURE 5.16 – Transmission IR d'un dépôt de type 1 présentant des franges d'interférence bien visibles, de période 1160 cm^{-1} correspondant à une épaisseur de dépôt de 3.6 μm (incidence du faisceau IR à 45°).

Des mesures effectuées sur un microscope infrarouge (taille du faisceau IR $\approx 10 \mu\text{m}$) ont permis de vérifier l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt (thèse Y. Carpentier). Le continuum, dû aux transitions électroniques, augmente avec l'énergie du photon absorbé. Une grandeur souvent utilisée dans la physique des matériaux est la bande d'énergie interdite (energy band gap en Anglais). C'est l'énergie qui sépare les bandes de valence et de conduction dans les isolants et les semi-conducteurs. Dans

le cas des matériaux carbonés, la bande de valence est formée par les états σ et π et la bande de conduction par les états σ^* et π^* . Le graphite (semi-métal) a une énergie de gap valant 0 eV le long d'un plan et le diamant (isolant) de 5.5 eV. Les carbones amorphes hydrogénés produits à l'IAS ont une énergie de gap variant entre 2.7 et 4.4 eV (Godard et Dartois, 2010) et se situant donc entre celles du graphite et du diamant. Les suies, quant à elles, possèdent un gap relativement faible, de quelques dixièmes d'eV, voire quasiment nul. La suie de type aromatique a un gap optique plus élevé que la suie aliphatique (thèse d'Y. Carpentier).

Les franges et le continuum sont ajustés par la fonction :

$$I_0 = M_1 + M_2\sigma + M_3\sigma^2 + M_4\sigma^3 + A \sin\left(\frac{2\pi(\sigma - \sigma_c)}{Pe}\right)(m\sigma - p) \quad (5.6)$$

avec σ le nombre d'onde en cm^{-1} et $M_1, M_2, M_3, M_4, A, \sigma_c, m$ et p des paramètres de l'ajustement. La partie polynomiale représente le continuum, la partie sinusoïdale les franges d'interférence, atténuées par la fonction affine $m\sigma - p$.

La division du spectre de transmission I à travers le dépôt de suies par l'ajustement I_0 permet d'obtenir la transmittance T , comportant uniquement les signatures vibrationnelles :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.7)$$

L'absorbance (fig. 5.17) est alors donnée par :

$$A = -\ln T \quad (5.8)$$

L'ajustement des franges et du continuum n'est pas facile, notamment autour des bandes d'absorption. Ceci peut créer des irrégularités dans la ligne de base (fig. 5.17). Les incertitudes sur la position et les intensités des bandes s'en trouvent augmentées.

La position de ces bandes d'absorption dépend de la masse des atomes et du type de liaisons chimiques entre eux. Il est ainsi possible d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau étudié. Le rapport bande/continuum varie d'un échantillon à l'autre (fig. 5.15).

Les grandes régions vibrationnelles caractéristiques d'un matériau carboné sont :

- (a) autour de 3000 cm^{-1} : modes d'élongation CH
- (b) autour de 1600 cm^{-1} : modes d'élongation (C sp^2)=C
- (c) 1500 à 1000 cm^{-1} : modes de pliage CH, d'élongation (C sp^3)-C et (C sp^2)=C
- (d) 1000 - 720 cm^{-1} : modes de pliage hors plan (C sp^2)H.

Ce sont à travers ces bandes associées à la vibration que l'on distingue les matériaux à hydrogénation à dominante aromatique (type 1), les matériaux à hydrogénation à dominante aliphatique (type 3), ou présentant une hydrogénation à la fois aromatique et aliphatique (type 2). Dans la suite de ce manuscrit, on emploiera souvent le raccourci de langage "suie aromatique", "suie aliphatique" ou "suie mixte" pour désigner les suies dont l'hydrogénation est à dominante aromatique, aliphatique ou mixte. Les suies dites aliphatiques présentent leur bande de vibration des liaisons CH_2 et CH_3 (élongation symétrique et asymétrique) vers 2900 cm^{-1} (soit $3.4 \mu\text{m}$). Nous retrouvons la valeur astrophysique des bandes infrarouges en absorption et en émission ($3.4 \mu\text{m}$, partie 1.5).

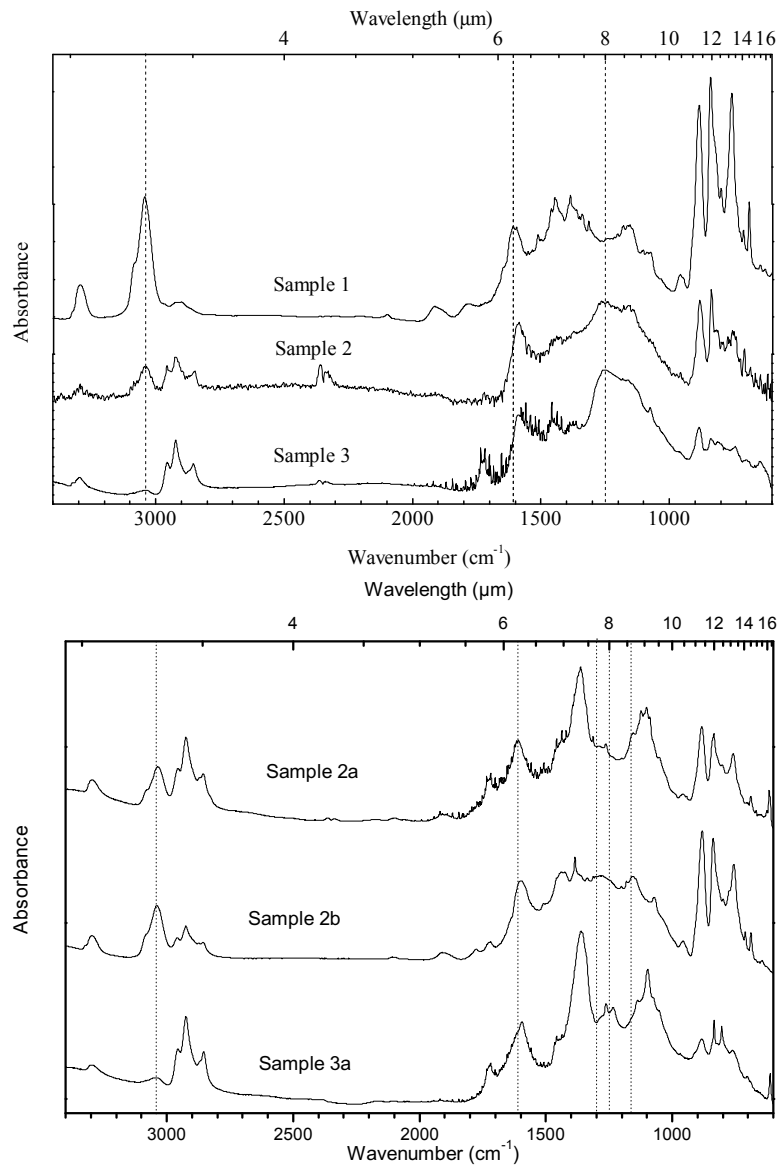


FIGURE 5.17 – Absorbance des dépôts 1, 2 et 3 (*en haut*) et 2a, 2b et 3a (*en bas*). Les spectres sont normalisés sur l'intensité de la bande à 1600 cm^{-1} . Les lignes verticales en pointillés indiquent 3040 cm^{-1} ($3.3\text{ }\mu\text{m}$), 1610 cm^{-1} ($6.2\text{ }\mu\text{m}$) et 1250 cm^{-1} ($8\text{ }\mu\text{m}$) (*en haut et en bas*) avec en plus 1300 cm^{-1} ($7.7\text{ }\mu\text{m}$) et 1162 cm^{-1} ($8.6\text{ }\mu\text{m}$) (*en bas*). Ce sont les positions astrophysiques.

Par contre les espèces à hydrogénation à dominante aromatique présentent leur bande de vibration de la liaison CH (carbone sp^2 appartenant à un cycle aromatique) à 3040 cm^{-1} (soit $3.3\text{ }\mu\text{m}$). Nous retrouvons la valeur astrophysique des bandes infrarouges en émission ($3.3\text{ }\mu\text{m}$, partie 1.5). D'une manière plus générale, un matériau à hydrogénation à dominante aliphatique possède un squelette carboné composé de chaînes, et un matériau aromatique est composé de cycles benzéniques pouvant être reliés par de courtes chaînes aliphatiques. Ce que nous appelons "matériau à hydrogénation à dominante aliphatique" est donc partiellement aliphatique dans les spectres infrarouges, mais son squelette

carboné est aussi composé d'unités aromatiques.

Si l'on compare les spectres IR des trois types de suies (fig. 5.15), on peut dire que l'intensité des bandes CH de la suie de type 1 est plus forte que celle des suies de type 2 et 3. L'interprétation de la composition d'un matériau à travers son spectre IR ne peut être juste que si l'on tient compte des forces de bandes. Celles prises en compte dans ce travail se trouvent dans Dartois et al. (2007). Les bandes CH aliphatiques ont une plus grande section efficace que les bandes aromatiques. La fraction de carbone aliphatique sp^3 lié à de l'hydrogène est faible, même pour les échantillons de type 2 et 3 présentant des bandes CH aliphatiques. Ces matériaux contiennent également du carbone aliphatique sp^3 relié à d'autres carbones aliphatiques sp^3 qui n'est pas très bien caractérisé.

La suie aromatique en figure 5.16 présente de belles franges d'interférence, ce qui permet une estimation plus précise de l'épaisseur du dépôt d , et donc permet d'obtenir le coefficient d'absorption α en cm^{-1} tel que $\alpha = A/d$. Or la section efficace d'absorption du CH aromatique σ_H vaut $1.5 \cdot 10^{-18}$ cm/H (Dartois et al. (2007) et ses références), ce qui nous donne un nombre d'atomes d'hydrogène : $N_H = 1/\sigma_H\alpha_H$, avec α_H le coefficient d'absorption pour les hydrogènes aromatiques. On fait de même avec le nombre de carbones aromatiques, avec la section efficace d'absorption du C=C aromatique σ_C valant $1.9 \cdot 10^{-19}$ cm/H (Dartois et al. (2007) et ses références), on obtient $N_C = 1/\sigma_C\alpha_C$, avec α_C le coefficient d'absorption pour les carbones aromatiques. On obtient donc $N_H/N_C = (H/C)_{arom} = \sigma_C\alpha_C/\sigma_H\alpha_H = 7 \pm 5$ %. L'incertitude prend en compte celle sur la section efficace et sur la valeur du coefficient d'absorption pour la bande C=C (difficulté à soustraire correctement le continuum). Ceci est en accord avec le rapport H/C dans la suie de type 1 ($\approx 3\%$) déduit de l'analyse élémentaire (partie 5.2.1).

La table 5.5 présente les bandes IR principales de la figure 5.17 et leur identification possible (non exhaustive). L'étude de ces bandes a déjà été publiée dans Pino et al. (2008) et Carpentier et al. (2012). Les bandes nouvellement identifiées (principalement d'après Socrates (2001)) dans les dépôts de type 2a, 2b et 3a sont en caractère gras. La déconvolution est de type somme de gaussiennes. Dans la zone 1800-900 cm^{-1} où la congestion spectrale est la plus forte, l'ajustement n'est pas unique et a été guidé par les identifications de la littérature.

Les élongations CH ont déjà été décrites plus haut. La bande d'élongation C=C aromatique est remarquable car elle est présente dans tous les échantillons et sa position varie très fortement entre 1585 cm^{-1} (échantillon 3) et 1611 cm^{-1} (échantillon 1). Cette variation en position est reliée au rapport de carbones aromatiques/carbones aliphatiques liés à de l'hydrogène (Pino et al., 2008, et figure 1.11).

L'attribution de la bande à 1370 cm^{-1} (7.3 μm) est très intéressante et mérite d'être discutée plus en avant. Elle est présente dans les échantillons 2a et 3a, avec une forte intensité. L'attribution à une impureté de nitrate de potassium de la fenêtré de bromure de potassium (KBr) est mise de côté. Il reste la possibilité de forts pliages CH_3 reliés à des esters (Socrates, 2001, par exemple) ou à des aryles⁵ (Ibarra et al., 1996, par exemple) ou de la vibration d'un cycle à 5 de type fulvène (Socrates, 2001). Le fulvène est un isomère du benzène C_6H_6 , comportant un cycle à 5 atomes de carbones et un groupement CH_2 , déjà évoqué dans le chapitre 4. Wheeless et al. (1995) ont observé le mode de pliage dans le plan des CH (fort) à 1342 cm^{-1} pour le fulvène. Cependant Socrates (2001) étend la plage de ce mode jusqu'à 1370 cm^{-1} pour la famille des fulvènes, mais il est difficile de trouver plus d'informations. L'attribution de cette bande à 1370 cm^{-1} (7.3 μm) comme

5. le phényle, le benzyle, ... sont des aryles

venant des pliages CH_3 ou des pliages CH du fulvène reste ouverte.

La bande à 1250 cm^{-1} est due à l'élongation C-C sp^3 , et son interprétation (comme une bande liée à des défauts) sera discutée dans la section 5.3.1, à la lumière des diagnostics Raman et METHR.

La région $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ est celle des modes de pliage des CH aromatiques en dehors de leur plan (modes hors plans). Les modes sont appelés solo (884 cm^{-1}), duo (841 cm^{-1}), trio ($\approx 810\text{ cm}^{-1}$), quartet (760 cm^{-1}) pour le nombre d'hydrogènes adjacents (1, 2, 3 ou 4 respectivement) attachés au même cycle aromatique. L'intensité du mode solo est plus importante pour l'échantillon 3 que pour l'échantillon 1. Ceci est généralement lié à la taille des unités polyaromatiques : plus le rapport solo/quartet est grand, plus l'unité polyaromatique est grande (Galvez et al., 2002). Cependant la substitution⁶ modifie l'intensité des modes hors plans, montrant l'influence des chaînes aliphatiques dans les échantillons 2 et 3.

6. ce terme, employé dans la communauté des molécularistes, signifie qu'on enlève un H d'un cycle pour le remplacer par un pont aliphatique. Son équivalent en langage des matériaux est réticulation (cross linkage en Anglais).

| Assignment | Sample 1 | | | Sample 2 | | | Sample 2a | | | Sample 2b | | | Sample 3 | | | Sample 3a | | |
|--|---------------|-----------|-----|---------------|-----------|-----|---------------|-----------|-----|---------------|-----------|------|---------------|-----------|-----|---------------|-----------|-----|
| | $\tilde{\nu}$ | λ | Int | $\tilde{\nu}$ | λ | Int | $\tilde{\nu}$ | λ | Int | $\tilde{\nu}$ | λ | Int | $\tilde{\nu}$ | λ | Int | $\tilde{\nu}$ | λ | Int |
| sp alkyne \equiv CH str. | 3290 | 3.04 | m | | | w | | | m | | | m | | | w | | | w |
| sp ² asym. =CH ₂ str. | 3089 | 3.24 | m | | | w | | | m | | | m | | | w | | | - |
| sp ² arom. CH str. | 3040 | 3.29 | s | | | m | | | m | | | m | | | w | | | w |
| sp ³ asym. -CH ₃ str. | 2958 | 3.38 | w | | | m | | | m | | | w | | | m | | | m |
| sp ³ asym. -CH ₂ | 2924 | 3.42 | w | | | m | | | m | | | m | | | m | | | m |
| sp ³ -CH str. or -CH ₂ FR | 2894 | 3.46 | w | | | w | | | w | | | w | | | w | | | w |
| sp ³ sym. -CH ₃ str. | 2870 | 3.48 | w | | | w | | | w | | | w | | | w | | | w |
| sp ³ sym. -CH ₂ str. | 2852 | 3.51 | w | | | m | | | m | | | m | | | m | | | m |
| sp ³ -CH str. on d-1C | 2830 | 3.53 | w | - | - | - | - | - | - | - | - | w | - | - | - | - | - | - |
| Combination band | 1900 | 5.26 | w | - | - | - | - | - | w | - | - | w | - | - | - | - | - | w |
| Combination band | 1770 | 5.65 | w | - | - | - | 1780 | 5.62 | w | 1780 | 5.618 | w | - | - | - | - | - | - |
| Carbonyl -C=O | 1718 | 5.82 | w | | | w | | | m | | | w | | | m | | | m |
| sp ² arom. C=C str. | 1611 | 6.21 | s | 1590 | 6.29 | s | 1610 | 6.21 | m | 1600 | 6.25 | m | 1585 | 6.31 | s | 1600 | 6.25 | m |
| sp ³ -CH _{2,3} bend. or sp ² arom. C=C str. | 1444 | 6.93 | s | | | w | 1440 | 6.94 | m | 1440 | 6.94 | m | 1444 | 6.93 | w | 1440 | 6.94 | m |
| non attributed | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1435 | 6.97 | m | - | - | - | - |
| sp ³ -CH ₃ bend. or sp ² arom. C=C str. | 1377 | 7.26 | s | | | w | | | | | | | | | w | | | |
| CH₃ sym. bend. or 5-memb. ring vib. | - | - | - | - | - | - | 1370 | 7.30 | s | - | - | - | - | - | - | 1366 | 7.32 | s |
| CH₃ sym. def. | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1377 | 7.26 | m | - | - | - | - | - | - |
| sp ³ -like C-C str. of defects | - | - | - | 1260 | 7.94 | s | 1270 | 7.87 | m | 1280 | 7.81 | m | 1250 | 8.00 | s | 1245 | 8.03 | m |
| ?? | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1234 | 8.10 | m |
| sp ² arom. CH in plane bend. | 1160 | 8.62 | m | | | m | 1150 | 8.70 | m | 1160 | 8.62 | m | | | w | 1150 | 8.70 | m |
| rocking (CH₃ or CH₂) or C-O-C str. | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1100 | 9.09 | m |
| non attributed | 1084 | 9.23 | m | | | - | | | - | | | - | | | - | | | - |
| CO str. | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1070 | 9.35 | m | - | - | - | - | - | - |
| sp ² arom. CH OOP bend. (solo) | 884 | 11.31 | s | | | s | | | m | | | s | | | m | | | m |
| sp ² arom. CH OOP bend. (duo) | 841 | 11.89 | s | | | s | 841 | 11.89 | m | 838 | 11.93 | s | 841 | | w | | | - |
| CCO str. or CH OOP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 834 | 11.99 | m |
| sp² arom. CH OOP bend. (trio) | - | - | - | 810 | 12.35 | m | 797 | 12.55 | m | 807 | 12.39 | m | - | - | - | - | - | - |
| CCO str. | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 804 | 12.44 | m |
| olefinique trisubstitued >C=CH | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 777 | 12.87 | m | - | - | - | - | - | - |
| sp ² arom. CH OOP bend. (quartet) | 759 | 13.18 | s | | | m | | | m | | | m | | | w | | | m |
| ring OOP def. | 689 | 14.51 | m | - | - | - | - | - | w | - | - | w | - | - | - | - | - | - |
| OH OOP def. | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 643 | 15.55 | w | - | - | - |
| OH OOP def. or CH def. of H-C\equivC? | - | - | - | - | - | - | 617 | 16.21 | w | - | - | - | - | - | - | 612 | 16.34 | w |
| ?? | 592 | 16.89 | w | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| C₆₀? | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 576 | 17.36 | w | - | - | - |
| C-O-C def. or =C-C-C in plane bend. | 540 | 18.52 | w | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

TABLE 5.5 – Identification des bandes vibrationnelles des six types d'échantillons. Les positions sont données en cm^{-1} et en μm . Les intensités relatives (s : strong ; m : medium ; w : weak) sont estimées à partir des spectres IR. L'incertitude sur les positions sont $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes de nature différente d'un échantillon à l'autre sont listées séparément. – signifie qu'aucune bande n'est observée. “str.” signifie “stretching” (élongation), “bend.” signifie “bending” (pliage), “def.” signifie déformation et “OOP” signifie “out of plane” (hors plan). “FR” signifie “Fermi Resonance” (résonance de Fermi) ; “d-1C” signifie “diamond-like carbon” ; “5-memb.” signifie “5-membered”. Adaptation de [Carpentier et al. \(2012\)](#), les bandes nouvellement identifiées sont en gras, principalement d'après [Socrates \(2001\)](#).

5.2.3.2 Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR)

Des images METHR des suies ont été obtenues par Jean-Noël Rouzaud (Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris) sur le microscope JEOL JEM 2010 (200 kV) à Jussieu.

La microscopie électronique en transmission est un processus d'imagerie non linéaire (une intensité est enregistrée plutôt qu'une amplitude) qui permet une caractérisation semi-quantitative de l'échantillon mince étudié. Elle permet d'obtenir une image en projection du squelette carboné uniquement (pas de visualisation des atomes d'H) à l'échelle nanométrique (haute résolution). Le système optique est composé de lentilles électromagnétiques. Un faisceau d'électrons est utilisé comme sonde pour explorer l'échantillon. Les électrons qui interagissent avec la matière sont déviés de leur trajectoire. L'énergie des électrons est de l'ordre de 200 keV, et la densité typique de courant est inférieure à 0.8 pA/cm^2 . Après l'échantillon, le faisceau électronique est composé d'une onde transmise et d'une onde diffractée qui interfèrent. L' "échantillon" est une grille circulaire de diamètre 3 mm sur laquelle nous avons déposé des suies. Chaque grille est constituée d'un côté cuivre, et d'un côté recouvert d'une membrane de carbone amorphe trouée (un filet) sur laquelle les suies sont déposées. Dans la figure 5.19, la grille en cuivre est visible (grossissement $\times 50$) ainsi que la membrane de carbone amorphe. Plus précisément, une pipette est remplie d'une goutte d'éthanol puis les suies déposées sur la fenêtre de KBr sont grattées avec le bout de la pipette. La goutte d'éthanol chargée de suies est relâchée sur la grille et l'éthanol s'évapore (fig. 5.18).

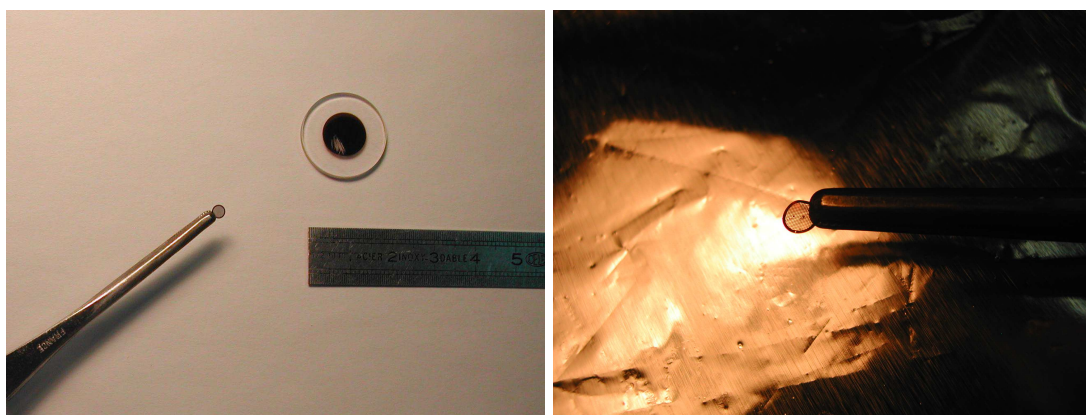


FIGURE 5.18 – *Gauche* : Echantillon de suies grattées (D1 100210) et pince inversée au bout de laquelle on voit une grille de MET. *Droite* : Zoom sur la grille de MET (de diamètre 3 mm) sur laquelle on aperçoit des morceaux de suies.

Voici la terminologie spécifique à l'étude des matériaux carbonés relativement ordonnés, et couramment employée dans la communauté des microscopistes. On a, classé de la plus petite à la plus grande taille :

- **unité polyaromatique = feuillet aromatique = feuillet de graphène = frange = agrégat (dans la communauté des carbones amorphes, cluster en Anglais)** : plusieurs cycles aromatiques plans ou courbés. La taille (longueur) d'une unité polyaromatique est inférieure à quelques nanomètres. Les unités polyaromatiques sont vues en projection au METHR sous forme de traits gris dans

l'image au grossissement $\times 500\,000$ dans la figure 5.19. Elles peuvent être des segments ou des courbes, selon l'environnement du feuillet ou sa constitution.

■ **unité structurale de base (USB en français et BSU pour Basic Structural Unit en anglais)=domaine organisé=domaine cohérent=cristallite (crystallite en anglais)** : empilement de 2 à 4 unités polyaromatiques reliées entre elles par des forces de Van Der Waals par exemple et parallèles entre elles. On pourrait dire qu'une USB est un morceau de graphite (le morceau étant pris à la fois dans la direction longitudinale et transversale).

- **domaine turbostratique** : ensemble d'unités polyaromatiques empilées entre elles et relativement parallèles entre elles.
- **“domaine” désordonné** : plusieurs unités polyaromatiques reliées entre elles par des chaînes aliphatiques et étant dans des orientations différentes les unes des autres.
- **“domaine” amorphe** : domaine dans lequel il y a une absence d'ordre à toute échelle.
 - ◇ **particule primaire = noyau de suie** : nanoparticule (5-30 nm de diamètre) composée d'unités polyaromatiques sous forme de domaines organisés (unité structurale de base USB), désordonnés ou quasi-amorphes. La particule primaire est le résultat de la nucléation, un phénomène encore mal compris. Ces nanoparticules sont tridimensionnelles.
 - ▷ **particule de suie** : agglomérat (collage) ou coagulation (fusion) de particules primaires. Les agglomérats de particules primaires sont visibles aux grossissements $\times 100\,000$ et $\times 250\,000$ dans la figure 5.19. Leur taille peut aller jusqu'au micromètre.

Les séances de microscopie électronique ont été l'occasion d'apprécier la diversité de la matière carbonée, se classant grossièrement en trois catégories : matériau ordonné (par exemple le graphite), matériau désordonné (par exemple les suies) et matériau amorphe (par exemple le carbone amorphe).

La figure 5.20 en haut montre une image du graphite probablement dû à une contamination sur la grille lors de la fabrication. Le graphite est un empilement compact de feuillets de graphène. L'empilement est de type ABAB avec A et B des feuillets infinis de graphène déplacés l'un par rapport à l'autre. La distance entre deux plans est minimale (3.35 Å).

Si la taille des feuillets est réduite ou si les feuillets ne sont plus parallèles entre eux, le désordre apparaît. On parle de domaine turbostratique lorsque les feuillets ne sont pas empilés de manière régulière, c'est-à-dire qu'on a une structure du type ABCD, A, B, C et D étant les feuillets grossièrement parallèles entre eux et pouvant être tournés par rapport à leur normale. La distance entre deux feuillets est ainsi supérieure à 3.35 Å. L'adjectif turbostratique a été suggéré pour la première fois par **Biscoe et Warren (1942)** : *“The term “turbostratic” (unordered layers) is suggested as a name for this particular class of mesomorphic solids [carbon black]. The carbon black structure would then be described as consisting of turbostratic groups, each group consisting of a number of graphite layers stacked together roughly parallel and equidistant, but with each layer having a completely random orientation about the layer normal.”*

Notons qu'un fullerène C_{60} (sphère de cycles à 6 et à 5 atomes de carbones) est projeté par le METHR comme un cercle.

Le carbone amorphe est principalement composé de carbone hybridé sp^3 ou d'unités polyaromatiques n'excédant pas 2 ou 3 cycles. Son aspect au METHR est donc non

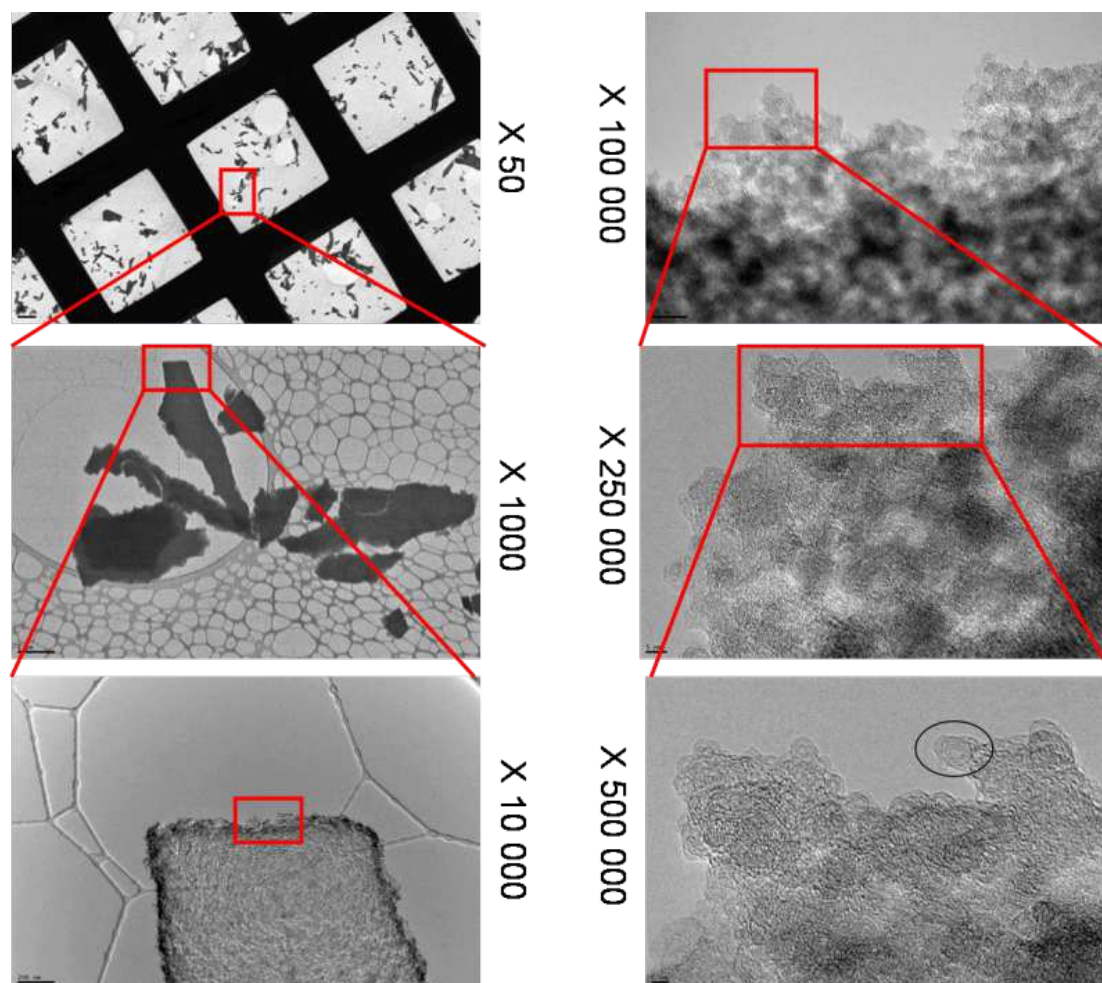


FIGURE 5.19 – Zooms successifs de haut en bas puis de gauche à droite (par augmentation du grossissement) obtenus au METHR. Les grossissements et échelles (trait noir en bas à gauche) sont successivement : $\times 50$ ($20\ \mu\text{m}$), $\times 1000$ ($2\ \mu\text{m}$), $\times 10\ 000$ ($200\ \text{nm}$), $\times 100\ 000$ ($20\ \text{nm}$), $\times 250\ 000$ ($5\ \text{nm}$) et $\times 500\ 000$ ($2\ \text{nm}$) Grossissement $\times 50$: le quadrillage noir est la grille en cuivre. Grossissement $\times 1000$: en foncé : agglomérat de taille micrométrique de nombreuses suies collées entre elles. On distingue également la membrane de carbone amorphe (qui ressemble à un filet). Grossissement $\times 500\ 000$: une suie nanométrique (entourée par une ellipse noire)

structuré, comme un tableau impressionniste en noir en blanc (figure 5.20 en bas).

La figure 5.21 montre des images MET des trois types d'échantillons avec deux échelles différentes. Les suies 1 et 2 montrent principalement des petites particules, avec des formes irrégulières alors que l'échantillon 3 est généralement composé de plus grosses particules plus ou moins sphériques (images du haut dans la figure 5.21). Peu de domaines cohérents sont présents (images du haut dans la figure 5.21), montrant que les suies sont jeunes. La suie 1 présente quelques USB. La tortuosité des franges est bien visible dans l'échantillon 2, qui montre beaucoup moins d'USB. Ce comportement est encore plus accentué pour la suie de type 3. Des restes de germes de nucléation sont

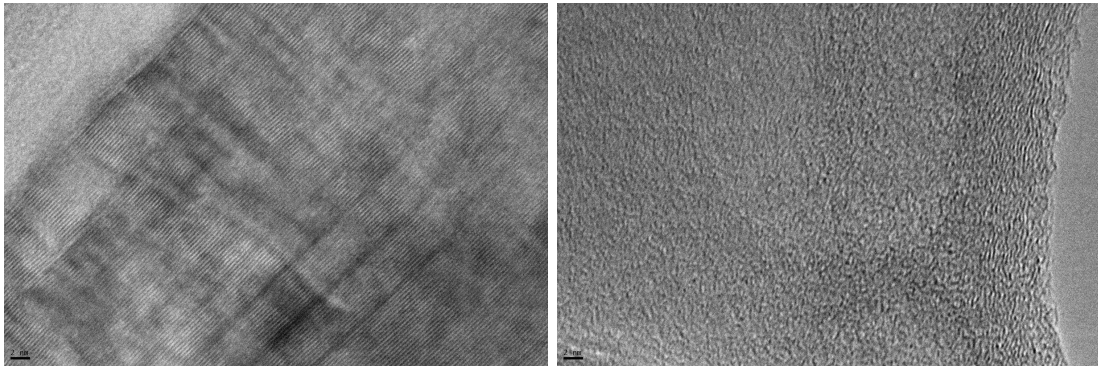


FIGURE 5.20 – *Haut* : Projection METHR du graphite qui apparaît donc sous forme de droites parallèles entre elles. *Bas* : Carbone amorphe hydrogéné, présentant une structure toujours amorphe même après irradiation ionique. Grossissement $\times 500\,000$.

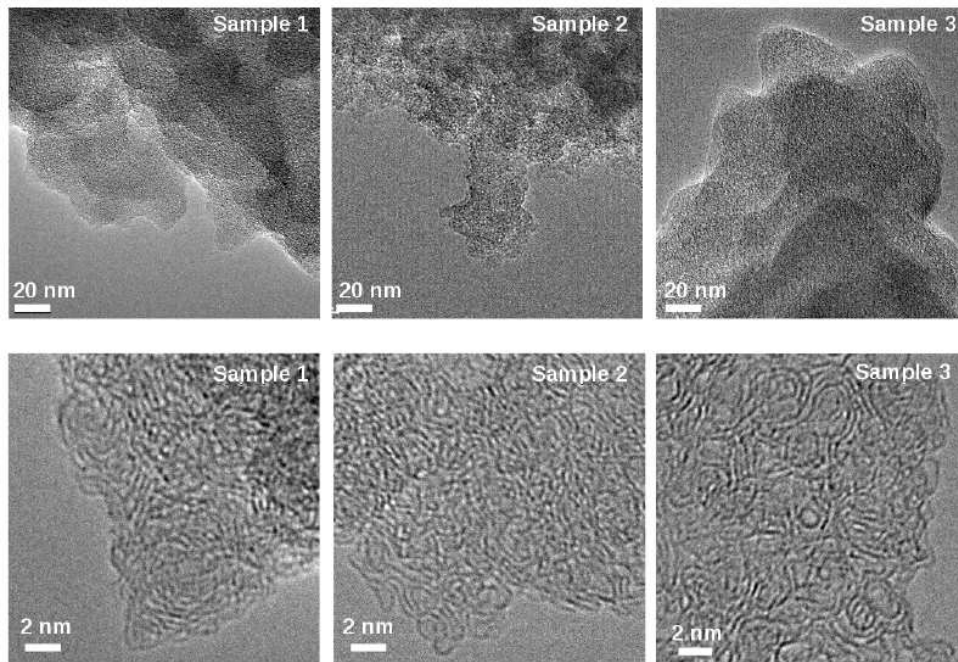


FIGURE 5.21 – Sélection d'images MET des trois types de suies. *En haut*, grossissement $\times 50\,000$ permettant de voir les particules primaires et *en bas* grossissement $\times 500\,000$ permettant de voir les détails des particules primaires. Source : [Carpentier et al. \(2012\)](#).

visibles sous forme de structure de type fullerénique.

L'une des manières d'obtenir des informations semi-quantitatives sur la structuration d'un matériau carboné à l'échelle nanométrique a été développée par [Rouzaud et Clinard \(2002\)](#) et [Galvez et al. \(2002\)](#). Tout d'abord, un traitement de l'image est effectué :

- filtrage du bruit de fond
- seuillage puis binarisation (on passe de niveaux de gris à du noir et blanc)
- squelettisation (la largeur du feuillet aromatique n'est plus qu'1 pixel)

Ensuite cette image est analysée afin d’obtenir systématiquement la longueur des feuillets, la distance moyenne entre deux feuillets et les caractéristiques des domaines cohérents. Certaines contraintes physiquement acceptables sont imposées : la longueur des feuillets doit être au moins celle d’un cycle aromatique (0.246 nm) ; la distance entre deux feuillets doit être comprise entre 3.35 Å (pour le graphite) et 6 Å (limite haute de portée des forces de Van Der Waals) ; pour appartenir à un domaine cohérent, les angles entre les feuillets ne doivent pas dépasser 15°.

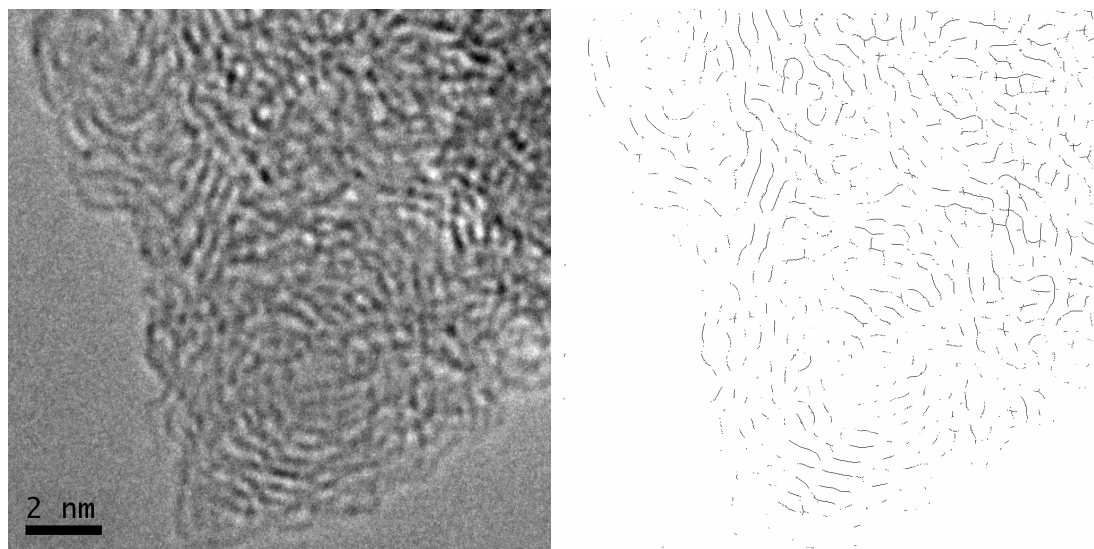


FIGURE 5.22 – *Gauche* Image MET (1024 × 1024 pixels) au grossissement × 500 000 d’une particule de suie de type 1. *Droite* Image traitée (voir texte pour les détails).

Une analyse préliminaire a été effectuée sur une particule primaire de suies de type 1. La figure 5.22 à gauche montre une image METHR brute, et à droite après traitement. Les traits noirs représentent toujours les unités polyaromatiques. Peu sont parallèles entre elles, c’est-à-dire qu’il y a peu de domaines cohérents dans cette suie. Alfè et al. (2009) présentent une étude d’images METHR de plusieurs suies issues de différents combustibles, et présentant un caractère jeune ou mature (les détails expérimentaux d’obtention de ces deux types de suies ne sont pas dévoilés, mais l’on suppose que la suie mature est prélevée à une distance supérieure à celle du brûleur que la suie jeune). Dans la figure 5.23, une image METHR d’une suie jeune (à gauche) et d’une suie mature (à droite) d’une flamme à la pression atmosphérique de benzène sont comparées. On voit de petites unités polyaromatiques courbées dans la suie jeune alors que la suie mature présente des unités beaucoup plus grandes et plus planes. Un cœur quasi-amorphe est toujours visible. Notons que leur protocole de préparation des grilles METHR est un peu différent puisque les PAH qui peuvent être adsorbés à la surface des suies sont évacués dans du solvant dichlorométhane (DCM). Ceci a vraisemblablement pour conséquence un “nettoyage” de l’image METHR, et une plus grande impression de netteté. L’image METHR analysée en figure 5.22 ressemble plus à l’image de gauche dans la figure 5.23 qu’à l’image de droite. Nos suies seraient donc jeunes. Ce type d’analyse doit être poursuivi de manière plus systématique, sur un plus grand nombre de suies et sur un plus grand nombre d’images en faisant des statistiques sur les agencements en domaines organisés. L’exploitation des

images MET peut être très poussée puisqu'un groupe français a récemment développé une méthode pour reconstruire une représentation en 3D à partir de l'image MET et de la densité (Leyssale et al., 2012). Des informations sur les défauts dans les unités polyaromatiques peuvent en être déduites.

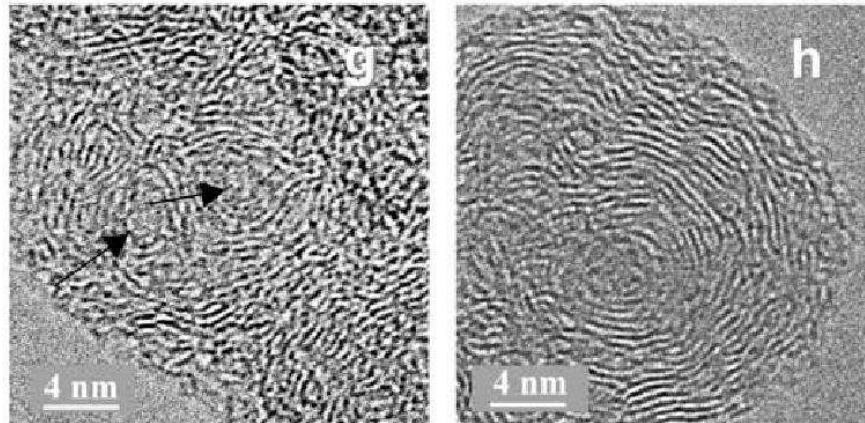


FIGURE 5.23 – Image METHR d'une suie jeune (à gauche) et mature (à droite) d'une flamme de benzène à la pression atmosphérique (Alfè et al., 2009).

5.2.3.3 Spectroscopie Raman

Dans le cadre de la collaboration avec Jean-Noël Rouzaud et Emeline Charon (Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris), nous avons pu effectuer la microscopie Raman des trois types principaux de dépôts 1, 2 et 3. Nous avons travaillé sur le microscope Renishaw InVia du Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris.

Quand on soumet un objet à un rayonnement de longueur d'onde bien supérieure à sa taille, la quasi totalité de la diffusion du rayonnement par l'objet est élastique. C'est la diffusion Rayleigh. Son intensité est proportionnelle à la fréquence puissance 4. Une faible partie du rayonnement est diffusé inélastiquement. La spectroscopie Raman utilise cette diffusion inélastique de la lumière par les structures de l'échantillon à analyser. Pour observer un effet Raman, il faut que la polarisabilité de la molécule soit non nulle. On parle de diffusion Stokes lorsque le rayonnement diffusé a perdu de l'énergie car certains modes de vibration (actifs en Raman) ont été excités. Les longueurs d'onde diffusées mesurées sont donc décalées vers le rouge. À l'inverse, on parle de diffusion anti-Stokes lorsque le rayonnement diffusé a gagné de l'énergie car certains modes de vibration (actifs en Raman) ont été dépeuplés (fig. 5.24). À température ambiante (faible énergie interne), seuls les niveaux les plus bas en énergie sont peuplés, ce qui favorise l'intensité de la diffusion Stokes par rapport à la diffusion anti-Stokes. Dans la suite, seule la diffusion Raman Stokes est étudiée. Il est à noter que dans la plupart des cas, il n'y a pas absorption du photon incident de longueur d'onde ω_0 (représentation de niveaux virtuels dans la fig. 5.24). On parle de Raman non résonnant. Dans le cas où le photon incident est absorbé, on parle de Raman résonnant, et un signal de fluorescence électronique (cf chap. 2 et 4) se superpose au signal de diffusion Raman résonnante. Dans le cas des suies, la densité d'états électroniques est tellement grande que la probabilité

que le rayonnement soit absorbé est grande. Cette partie traite de la diffusion spontanée résonnante Raman Stokes des suies.

Le microscope Renishaw InVia du Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris focalise un faisceau laser Ar à 514.5 nm (grâce à un objectif $\times 50$) directement sur les dépôts de suies, sans préparation particulière. La rétrodiffusion Raman est collectée par le même objectif, puis un réseau à 1800 traits/mm assure la dispersion en longueur d'onde. Le détecteur est de type CCD. Quelques mesures à la longueur d'onde incidente 785 nm ont également été enregistrées, mais ne sont pas présentées dans ce manuscrit. La durée d'une acquisition est 60 s, soit cinq minutes réelles. Le diamètre du faisceau laser sur l'échantillon est environ 1 μm . L'intensité du faisceau laser est réglée à 0.2 mW ($\approx 25 \text{ kW/cm}^2$) afin d'éviter tout dommage de l'échantillon. Il a ainsi été vérifié visuellement (enregistrement d'une image de la surface de l'échantillon à l'échelle 20 μm) et par la reproductibilité des mesures que cette intensité ne modifie aucunement le matériau. La microscopie Raman fournit donc des grandes densités d'énergie, ce qui permet d'avoir un bon signal/bruit. De plus, la très petite taille du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon étudié permet de contrôler et d'éviter les modifications (par chauffage par exemple) ou les destructions, en donnant la possibilité d'interagir avec un autre endroit de la surface.

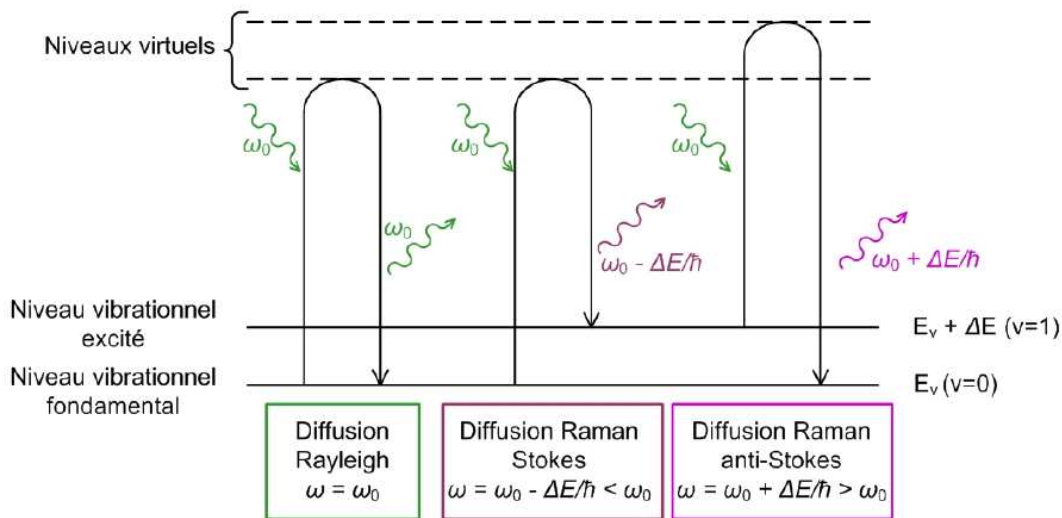


FIGURE 5.24 – Schéma de principe de la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Source : thèse de [Da Silva \(2008\)](#).

Les spectres Raman de matériaux totalement opposés dans leur organisation sont présentés en figure 5.25 : un carbone amorphe pur et un graphite (le matériau Highly Oriented Pyrolytic Graphite HOPG). Le déplacement relatif à l'énergie incidente (0 cm^{-1}) est indiqué en abscisse. L'abscisse représente donc directement l'énergie d'excitation des modes actifs Raman. En absolu, un déplacement Raman (Raman shift) de 1000 cm^{-1} signifie une énergie inélastique diffusée de 19 436 cm^{-1} (514.5 nm) - 1000 cm^{-1} = 18 436 cm^{-1} (542.4 nm).

Le matériau HOPG ne présente qu'une bande à 1582 cm^{-1} . C'est la bande du graphite, ou bande G de symétrie E_{2g} . Elle est de forme lorentzienne. Sa largeur homogène

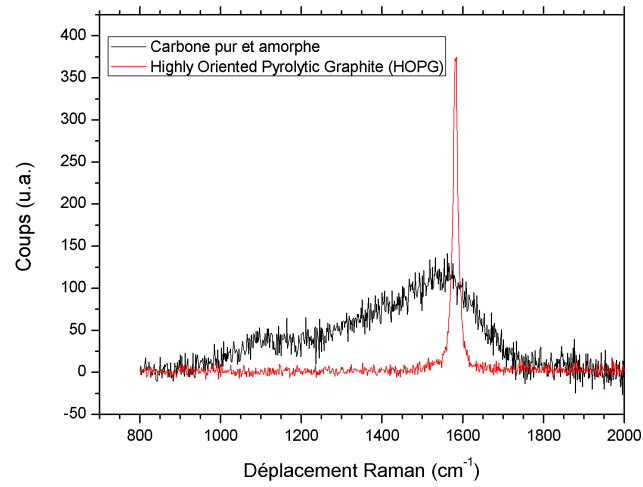


FIGURE 5.25 – La diversité de la matière carbonée dévoilée grâce à la spectroscopie Raman.

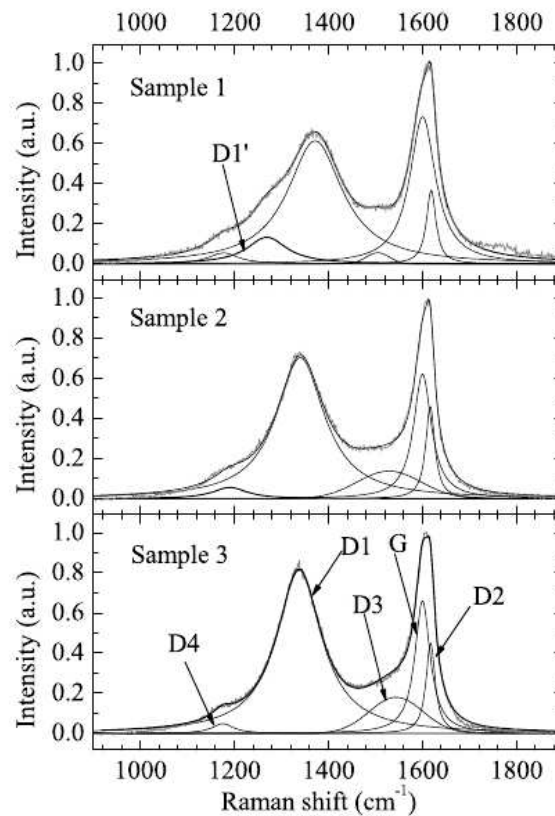


FIGURE 5.26 – Spectres Raman au premier ordre des suies de type 1, 2 et 3. L'ajustement des bandes se superpose parfaitement au spectre expérimental. Le continuum est soustrait.

est environ 15 cm^{-1} , et elle est associée à la durée de vie finie des phonons (par interaction avec une paire électron-trou dans le cas d'un cristal d'après [Lazzeri et al. \(2006\)](#)). Le carbone amorphe présente une bande très large et asymétrique. Elle est la somme d'une bande G et d'une bande de défauts D (vers 1355 cm^{-1}).

Pour un matériau désorganisé, plusieurs méthodes d'ajustement des bandes Raman existent par deux, trois ou cinq bandes de type lorentziennes, gaussiennes, ou Breit-Wigner-Fano. La procédure adoptée ici est celle de [Sadezky et al. \(2005\)](#), utilisant cinq bandes : les bandes G, D1, D2 et D4 sont lorentziennes et la bande D3 est gaussienne. La figure 5.26 montre l'ajustement par ces cinq bandes, pour chacune des trois suies.

Les paramètres des ajustements sont laissés quasi libres. Les positions, largeurs et aires intégrées des différentes bandes sont reportées en table 5.6.

La bande G est caractéristique des modes d'élongation entre deux carbones d'un cycle aromatique. D'une manière générale, les bandes de défauts (bandes D) caractérisent les modes de respiration liés à une structure s'éloignant de celle du graphite (défauts). Pour une description détaillée des modes mis en jeu dans les PAH et dans du graphite désordonné, on pourra se référer à l'article [Castiglioni et al. \(2001\)](#). On peut dénombrer jusqu'à 5 bandes de défauts : D1, D2, D3, D4 et D1'. La bande D1 ($\approx 1200\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$) est caractéristique des défauts dans le plan (cycles non hexagonaux) et au bord des feuillets aromatiques. La bande D3 ($\approx 1500\text{-}1540 \text{ cm}^{-1}$) est caractéristique de carbone sp^2 dans une structure amorphe (carbone sp^3). La bande D2 ($\approx 1616 \text{ cm}^{-1}$) est caractéristique de défauts dans la direction transverse aux unités aromatiques : vibration entre deux carbones d'un cycle aromatique d'une unité n'appartenant pas à une USB ou bien à sa surface. Cette bande est nécessaire à l'ajustement, cependant son intensité et sa largeur sont peu contraintes. En effet, aucun épaulement de la bande D2 dans la bande G n'est visible. Dans la suite, on utilisera souvent l'aire de la bande G+D2. La bande D4 semble reliée à la vibration des carbones des chaînes aliphatiques. Une bande D1' doit être rajoutée dans l'ajustement pour l'échantillon 1. Elle montre que les unités polyaromatiques sont peu liées entre elles.

Les premières mesures de bandes à 1575 cm^{-1} et à 1355 cm^{-1} dans des matériaux carbonés sont présentées dans [Tuinstra et Koenig \(1970\)](#). Cet article constitue une réelle référence puisqu'il est cité plus de 3000 fois ! Ces auteurs ont remarqué que l'intensité de la bande à 1355 cm^{-1} est inversement proportionnelle à la taille des cristallites (que l'on note usuellement L_a) :

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{L_a} \text{ si } L_a > 2 \text{ nm} \quad (5.9)$$

avec I_D/I_G le rapport entre l'intensité au maximum de la bande D sur l'intensité au maximum de la bande G (le rapport des intensités intégrées sous les bandes (aires) sera noté A_D/A_G). [Ferrari et Robertson \(2000\)](#) ont ensuite complété cette relation pour les plus petites tailles de cristallites :

$$\frac{I_D}{I_G} \propto L_a^2 \text{ si } L_a < 2 \text{ nm} \quad (5.10)$$

[Cançado et al. \(2006\)](#) ont généralisé le paramètre spectroscopique I_D/I_G en trouvant sa dépendance à l'énergie laser E :

$$\frac{I_D}{I_G}(E) \propto \frac{1}{L_a} \frac{1}{E^4} \quad (5.11)$$

Dans les spectres Raman, les suies de type 1 montrent un continuum de fluorescence (fig. 5.27) qui est ajusté par un polynôme d'ordre 3. Par contre, les suies aliphatiques

| Bande | Caractéristiques spectrales | Type 1 | Type 2 | Type 3 |
|-------|--|--------|--------|--------|
| D4 | CC dans une chaîne aliphatique | | | |
| | ν | 1176 | 1190 | 1175 |
| | FWHM | 77 | 90 | 56 |
| | A | 0.08 | 0.13 | 0.08 |
| D1' | unités polyaromatiques individuelles ou peu liées | | | |
| | ν | 1269 | - | - |
| | FWHM | 103 | - | - |
| | A | 0.24 | - | - |
| D1 | défauts dans le plan et au bord des feuillets aromatiques | | | |
| | ν | 1372 | 1340 | 1337 |
| | FWHM | 143 | 125 | 116 |
| | A | 1.51 | 2.23 | 2.59 |
| D3 | défaut de type C sp ² dans un réseau C sp ³ | | | |
| | ν | 1505 | 1529 | 1544 |
| | FWHM | 50 | 136 | 114 |
| | A | 0.04 | 0.38 | 0.45 |
| G | élongation CC dans un feuillet de graphène | | | |
| | ν | 1600 | 1600 | 1600 |
| | FWHM | 67 | 46 | 39 |
| | A | 0.85 | 0.73 | 0.71 |
| D2 | C sp ² = C sp ² d'un cycle en dehors d'une USB | | | |
| | ν | 1618 | 1616 | 1617 |
| | FWHM | 24 | 24 | 23 |
| | A | 0.15 | 0.27 | 0.29 |
| 2*D1 | | | | |
| | ν | 2720 | 2674 | 2669 |
| | FWHM | 300 | 256 | 230 |
| | A | 1.01 | 0.87 | 0.9 |
| G+D1 | | | | |
| | ν | 2960 | 2927 | 2922 |
| | FWHM | 238 | 225 | 203 |
| | A | 0.98 | 1.16 | 1.23 |
| 2*G | | | | |
| | ν | 3204 | 3203 | 3200 |
| | FWHM | 135 | 89 | 87 |
| | A | 0.29 | 0.18 | 0.18 |

TABLE 5.6 – Caractéristiques spectrales des bandes Raman des 3 types de suies : positions des bandes (ν en cm^{-1}), largeur à mi-hauteur (FWHMs en cm^{-1}) et aire intégrée relative A. Les incertitudes sur les positions sont $\approx \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ pour les bandes principales et $\approx \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ pour les plus faibles. Les incertitudes sur les largeurs sont 10%. Les intensités sont normalisées par la somme des intensités des bandes D2 et G. Les incertitudes sur les intensités sont de 10% pour les bandes principales. Adapté de [Carpentier et al. \(2012\)](#).

n'en ont pas. Ceci est probablement dû aux transitions électroniques π plus basses dans le cas de la suie aromatique qu'aliphatique.

Aucun des trois échantillons de suies ne présente de signature forte d'élongation

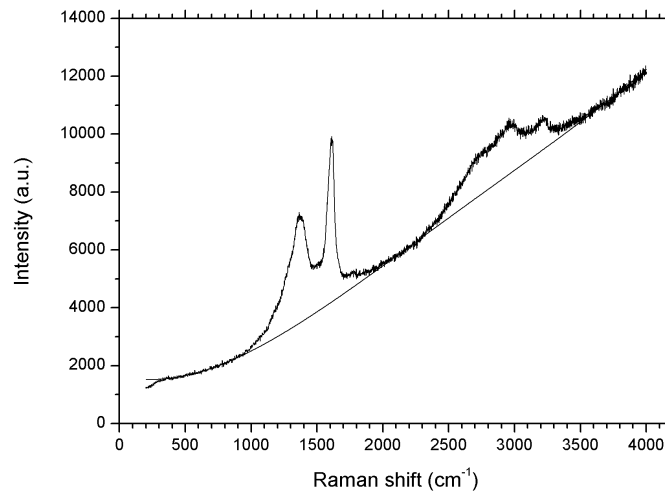


FIGURE 5.27 – Spectre Raman d'une suie de type 1, avec ajustement polynomial du continuum.

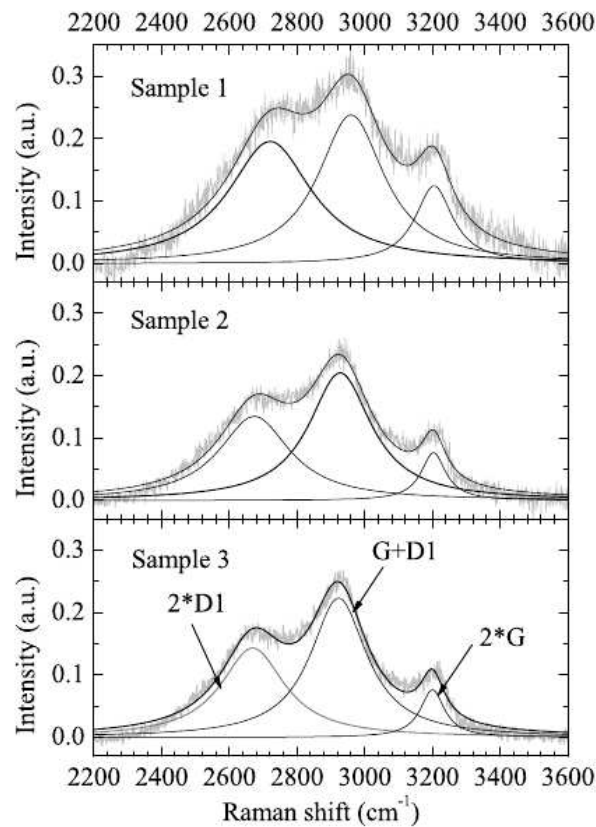


FIGURE 5.28 – Spectres Raman au second ordre des suies de type 1, 2 et 3 (gris). L'ajustement des bandes est montré en noir. Le continuum est soustrait.

$\text{C}\equiv\text{C}$ acétylénique entre 2100 et 2300 cm^{-1} (Socrates, 2001), sauf peut-être la suite 1 vers 2340 cm^{-1} . Les spectres Raman du second ordre (déplacement supérieur à 2200 cm^{-1}) présentent des harmoniques des bandes D1 et G (notées 2*D1 et 2*G) et des combinaisons de bandes du premier ordre (G+D1). Ils sont montrés en figure 5.28 et les caractéristiques des bandes sont reportées en table 5.6.

Larouche et Stansfield (2010) proposent d'estimer la taille des unités polyaromatiques grâce aux spectres Raman du second ordre, incluant la tortuosité possible des feuillets aromatiques (traduisant notamment la présence de défauts). La tortuosité est définie comme le rapport de la vraie longueur du feuillet aromatique sur la distance entre ses deux extrémités. Elle fournit donc une mesure de l'ondulation des feuillets. La largeur de la bande 2*D1 donne une longueur de feuillet <2-3 nm.

5.3 Implications astrophysiques : interprétation de la bande à 8 μm et scénario de croissance et d'évolution

5.3.1 Interprétation de la bande à 8 μm comme une bande de défauts

Pour interpréter les spectres astrophysiques, on ne dispose que de la spectroscopie IR en absorption ou en émission, mais grâce à ce travail multi diagnostics sur des analogues de laboratoire, une structure, des chemins de croissance et des évolutions possibles des porteurs des AIB dans les environnements astrophysiques hostiles peuvent être proposés. C'est pour cela que des corrélations entre position, intensité et plus rarement profil des bandes sont explorées.

Une corrélation entre l'intensité de la bande d'élongation CH autour de 3.3 μm (3000 cm^{-1}) et entre la position de la bande à 6.2 μm (1600 cm^{-1}) est présentée dans Pino et al. (2008). Elle inclut bien les observations astrophysiques. On peut donc produire des analogues de laboratoire des classes A, B et C pour l'élongation C=C aromatique. Cette étude a montré que la position de la bande à 6.2 μm est reliée à l'évolution du matériau carboné et trace son contenu en carbone aliphatique et aromatique. En effet, un décalage vers le bleu de la bande d'élongation C=C aromatique de 6.32 à 6.2 μm s'accompagne d'une augmentation du rapport d'élongation CH aromatique normalisé sur toutes les élongations CH de 0 à 0.8. Le diagnostic IR est alors le seul utilisé.

Dans Carpentier et al. (2012), nous proposons une nouvelle interprétation de la bande à 8 μm (1250 cm^{-1}) comme bande de défauts. Ce terme de défauts est employé par rapport aux feuillets aromatiques plans et qui sont composés uniquement de cycles à 6 atomes de carbone, représentant donc strictement un morceau de graphène. Il existe deux grands types de défauts :

1. l'élongation C-C d'atomes de carbone sp^3 qui ont au moins une de leurs liaisons avec de l'hydrogène. C'est donc l'élongation des carbones d'une chaîne aliphatique entre feuillets aromatiques. Les chaînes créent des contraintes aux bords des unités polyaromatiques, les rendant donc tortueuses. Les chaînes aliphatiques peuvent également se trouver à l'intérieur de grands feuillets aromatiques. Les forces de bandes seraient importantes du fait de la proximité aux îlots aromatiques. Or la proportion de carbone sp^3 lié à de l'hydrogène est faible (section 5.2.3.1), donc cette attribution n'est pas suffisante. D'où la seconde attribution ;
2. la présence de cycles non hexagonaux qui peuvent provoquer une contrainte sous

forme de courbure de l'unité polyaromatique, qui n'est plus plane⁷ (Gupta et Saxena, 2009; Violi, 2004).

La caractérisation de ces défauts est très importante, même s'ils sont très peu nombreux (analogues principalement composés de C sp², il y a peu de C sp³, cf partie 5.2.3.1). En effet, ce sont eux qui nanostructurent le matériau. Leur étude par le diagnostic Raman est la plus évidente (bandes D). La tortuosité des feuillets aromatiques peut être caractérisée par l'étude des spectres Raman au premier et second ordre (Larouche et Stansfield, 2010), comme évoqué en partie 5.2.3.3.

L'interprétation de cette bande à 8 μm a donc été permise grâce à l'analyse complémentaire fournie par la spectroscopie IR, Raman et le METHR explorant les différentes liaisons chimiques à une échelle moléculaire ainsi que les effets de taille des unités polyaromatiques et leur organisation au niveau du solide. Pour résumer et corrélérer les résultats obtenus par ces trois diagnostics et détaillés dans la partie 5.2.3, on peut dire que la suie de type 1 est principalement composée d'unités polyaromatiques de taille nanométrique avec des hydrogènes au bord. Les chaînes aliphatiques sont peu nombreuses. Les suies de type 2 et 3 sont moins hydrogénées, ce qui est en accord avec l'analyse élémentaire (table 5.3). Les chaînes aliphatiques sont plus nombreuses que dans l'échantillon 1, mais la structure principale reste dominée par les unités polyaromatiques, toujours visibles en METHR.

La bande à 7.7-8 μm est la plus intense dans les spectres astrophysiques, et bénéficie donc d'une attention particulière. La figure 5.29 montre la corrélation entre la position de la bande à 7.7-8 μm et la position de la bande à 6.2 μm pour les analogues de laboratoire et pour les poussières interstellaires. Les classes indiquées sont celles de Peeters et al. (2002). La production d'analogues de la classe A avec les positions des bandes à 7.7 et à 6.2 μm similaires aux observations n'est pas encore possible. Pour les classes B et C, l'évolution des positions des bandes des poussières de laboratoire est similaire à celle des observations. La corrélation entre ces bandes est également présentée dans Acke et al. (2010), comme déjà évoqué en chapitre 1. La position de la bande de défauts est à 1250 cm^{-1} pour les échantillons 2 et 3, mais si l'on considère un plus grand nombre de suies produites lors des thèses d'Anh Tuan Cao et Yvain Carpentier (Carpentier et al., 2012), la position de cette bande varie entre 1270 cm^{-1} (7.9 μm) et 1200 cm^{-1} (8.3 μm), représentant donc des analogues des classes B' et C'.

Malgré une grande barre d'erreur liée à la position de la bande à "7.7" μm dans l'échantillon 2b, il est l'un des échantillons qui présente une position de la bande à "7.7" μm la plus basse parmi tous ceux déjà produits. Il serait donc une piste pour aller vers les porteurs de la classe A'. De même, l'échantillon 2a représenterait une piste pour aller vers les porteurs de la classe A pour la position de la bande à 6.2 μm . En effet, ceux présentant une bande à 6.2 μm dans Pino et al. (2008) ne possédaient pas de bande à 7.7 μm , ce qui est le cas de l'échantillon 2a.

5.3.2 Autres paramètres spectroscopiques

L'exploitation des données sur les spectres IR des suies a déjà porté sur les corrélations entre les intensités des bandes à 3.3-3.4 μm et la position de la bande à 6.2 μm (Pino et al. (2008), figure 1.11) et entre les positions des bandes à 7.7-8 μm et 6.2 μm (Carpentier et al. (2012), figure 5.29). Il manque donc tout naturellement une étude sur

7. sauf dans le cas particulier où un cycle à 5 est compensé par un cycle à 7 par exemple.

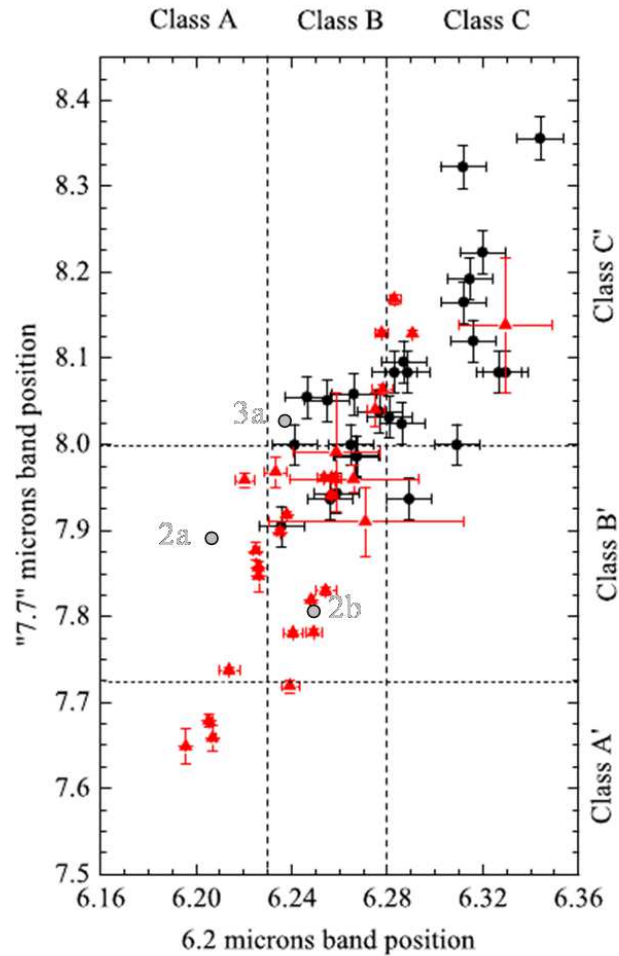


FIGURE 5.29 – Evolution de la position de la bande à 7.7-8 μm en fonction de celle à 6.2 μm . *Cercles noirs* : positions expérimentales de la variété de suies produites lors des thèses d'Anh Tuan Cao et Yvain Carpentier ; les échantillons 2 et 3 sont contenus dans ces points. Les positions des bandes pour les échantillons 2a, 2b et 3a de cette thèse sont spécifiquement indiquées. *Triangles rouges* : Observations (voir table 1 de Carpentier et al. (2012) pour plus de détails).

la dernière région spectrale : les modes CH aromatiques hors-plans entre 11 et 14 μm . Les positions des modes solo, duo, trio et quartet ne varient que très peu (table 5.5) dans les échantillons de laboratoire. Leur intensité, par contre, varie d'un échantillon à l'autre. Aucune corrélation entre le rapport des intensités de la bande d'élongation CH aromatique sur la bande d'élongation C=C aromatique et entre le rapport des intensités de la bande solo sur la bande quartet n'existe dans les échantillons de suies 1,2,2a,2b,3 et 3a et la collection de suies des thèses d'Anh Tuan Cao et Yvain Carpentier (fig. 5.30). Ceci montre que l'effet de substitution n'est pas quantifiable par les intensités des modes hors plans. D'autres essais de corrélation des intensités des modes hors plans avec des positions ou des rapports d'intensité de bandes à 6.2 ou à 7.7 μm n'ont rien donné.

Les bandes des modes hors plans solo, duo, trio et quartet sont toutes présentes dans

les spectres IR d'analogues de laboratoire alors que seul le mode solo domine les spectres astrophysiques (figure 1.14 b). L'hydrogénation en bord des feuillets aromatiques est donc différente entre les suies et les poussières interstellaires, ces dernières pouvant être déshydrogénées ou comportant plus de chaînes aliphatiques.

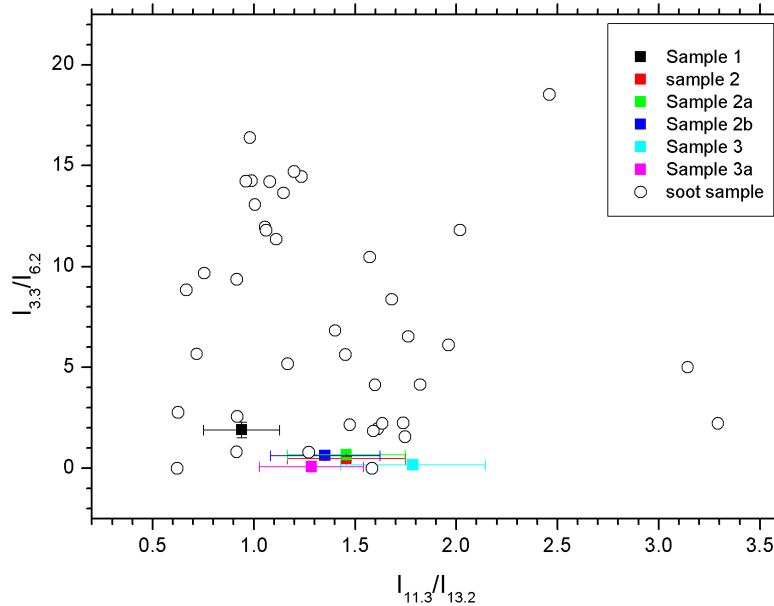


FIGURE 5.30 – Absence de corrélation entre l'intensité de la bande d'élongation des CH aromatiques normalisée par l'élongation des C=C aromatiques en fonction de l'intensité de la bande de pliage hors plan solo normalisée par la bande de pliage hors plan quartet. Les types d'échantillons sont indiqués en légende. "Soot sample" sont les suies produites durant les thèses d'Anh Tuan Cao et Yvain Carpentier.

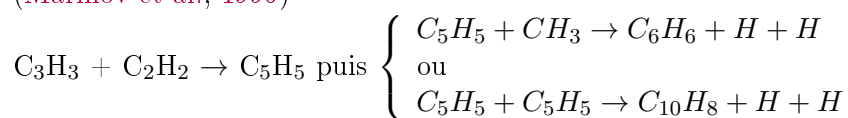
5.3.3 Scénario de croissance et d'évolution

Les domaines de la combustion et de la physique environnementale sont très intéressés par les mécanismes de formation et de croissance des PAH et suies. Nous en proposons également une application astrochimique, visant à mieux comprendre la formation et l'évolution des poussières interstellaires.

5.3.3.1 Domaine de la combustion

Pour commencer, nous allons évoquer les processus de formation du premier cycle aromatique à partir de radicaux aliphatiques ou cycliques présents dans les flammes :

- Réaction de deux radicaux propargyl C_3H_3 (Hopf, 1971) $\left\{ \begin{array}{l} C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_5H_5 + H \\ \text{ou} \\ C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 \end{array} \right.$
- Formation du radical cyclopentadiényle C_5H_5 , puis réaction avec le radical méthyle (Marinov et al., 1996)



La deuxième réaction, impliquant l'acétylène qui est très stable (à haute température aussi), est beaucoup plus rapide que la première (Frenklach, 2002). De plus, elle a l'avantage d'expliquer également la production de naphthalène $C_{10}H_8$.

Le mécanisme HACA (H-abstraction- C_2H_2 addition, Frenklach et al. (1985)) est le plus communément cité pour expliquer la formation des premiers PAH à partir du benzène, ainsi que leur croissance dans les flammes. Il est important de noter que la réaction d'ajout d'acétylène est réversible, gouvernant directement la croissance des PAH selon son degré de réversibilité. Le mécanisme est illustré en figure 5.31. Le fait que la concentration en acétylène soit peu sensible à la structure du combustible, sauf quand le combustible est l'acétylène, montre que le mécanisme HACA est indépendant de la nature du combustible (McEnally et al., 2006).

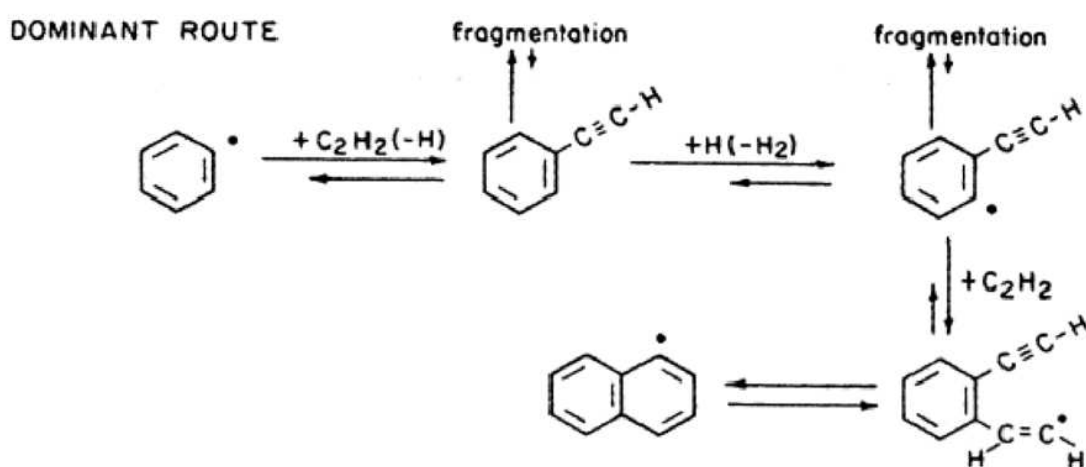


FIGURE 5.31 – Voie dominante de formation du naphthalène (2 cycles) à partir du benzène (1 cycle) par le mécanisme HACA de Frenklach et al. (1985). Source : Richter et Howard (2000).

Cette compréhension de la formation des premiers cycles aromatiques est fondamentale puisque le taux de formation du premier cycle est directement corrélé au taux de formation des suies (McEnally et al., 2006). Dans le but de diminuer la production de suies polluantes, le contrôle de cette formation est prépondérant. Les gros PAH sont en effet les précurseurs des suies les plus probables. La *croissance* des suies regroupe tous les processus à l'origine d'une augmentation de masse : la nucléation de molécules en un noyau tridimensionnel, l'agrégation d'une unité polyaromatique sur une USB par collision, la condensation chimique d'une molécule sur un noyau, la coagulation de noyaux et/ou de particules entre eux/elles et les réactions chimiques de surfaces. Ces processus physiques et chimiques mènent à la formation des grains de suies. Ils sont postérieurs à la nucléation et sont mieux compris qu'elle (Parneix, P. et Calvo, F., 2011). Ils sont souvent appelés "collisions" dans la littérature de la combustion. Les mécanismes de formation et de croissance des suies sont décrits ci-après :

- la **nucléation** est le passage de molécules gazeuses à des noyaux de particules tridimensionnelles. Les noyaux sont appelés Precursor Nanoparticles (PNP) par Dobbins (2009). Selon certains auteurs, les noyaux seraient sous forme de gouttelettes dans un état liquide (état transitoire entre la phase gazeuse et solide). Ils sont présents dans

une grande variété de flammes et de combustibles, marquant un processus universel, mais leurs mécanismes précis de formation restent cependant à élucider. Bien qu'il existe des radicaux chargés dans les produits de la combustion (cf [Homann \(1998\)](#) par exemple), l'hypothèse la plus répandue est celle de la nucléation à partir de PAH neutres. Elle combine *simultanément* la croissance par réactions chimiques avec les gaz et la croissance (physique) par agrégation ([Frenklach \(2002\)](#) pour ne citer qu'une de ses publications). Ainsi la croissance chimique s'effectuerait en bord d'unité polycyclique aromatique en même temps que les collisions agrégeantes. Deux régimes sont distingués par [D'Anna \(2009\)](#), correspondant à des températures différentes ([Frenklach, 2002](#)) :

1. à haute température, limitation de la croissance chimique aux réactions irréversibles de formation d'entités polycycliques aromatiques de types péricondensées (Peri-Condensed Aromatic Hydrocarbons, PCAH, [D'Anna \(2009\)](#)), qui sont des stabilomères. Ils sont favorisés dans les flammes de benzène, hydrocarbure aromatique.
2. à plus basse température, il n'y a pas de sélection de réactions chimiques, et donc les unités aromatiques sont plus petites et reliées entre elles par des chaînes aliphatiques ; ces noyaux sont appelés Aromatic-Aliphatic-Linked Hydrocarbons (AALH) ([D'Anna, 2009](#)). Ils sont favorisés dans les flammes de propylène ou d'éthylène (hydrocarbures aliphatiques).

Les PCAHs ont surtout tendance à s'agréger, avec quelques réactions chimiques possibles entre les PCAHs ([Bréchnignac et al., 2005](#)). Par contre, la croissance des AALHs est chimique, dominée par les réactions de surface (entre un site disponible de la nanoparticule et une espèce gazeuse). L'acétylène C_2H_2 est l'espèce gazeuse principale mise en jeu, ainsi que des PAH stables ou radicalaires. Le mécanisme HACA serait donc également possible en surface de suies. Cette croissance de surface est le processus principal d'augmentation de masse des suies dans les flammes de prémélange.

– La **coalescence** est la fusion de petits noyaux (“liquides”) pour n'en former plus qu'un. L'agglomération est le collage de plus gros noyaux solides avec trace des noyaux initiaux. Ces processus se passeraient après la zone de nucléation, dans un milieu vaguement de type aérosol.

Des processus contrent la croissance des suies : l'**oxydation** des particules de suies par les molécules d' O_2 et les radicaux OH compense les réactions de surface. La suie est “détruite” au profit de composés oxygénés comme CO ou CO_2 . De plus, les réactions de surface diminuent quand les particules de suies grossissent. C'est le phénomène de “**surface ageing**”. La diminution de la concentration d'hydrogène et la diminution de sites actifs à la surface de la particule en seraient une explication. Dans le cas où il y a très peu d'oxygène, les suies peuvent tendre vers une **carbonisation** (conditions typiques de pyrolyse) ou vers une oxydation (flamme de diffusion).

5.3.3.2 Domaine de l'astrophysique

Le lien entre les différents porteurs des classes A, B et C des AIB ([Peeters et al., 2002](#)) est souvent donné comme un lien d'*évolution* ([Sloan et al., 2007](#); [Pino et al., 2008](#); [Acke et al., 2010](#)). Nous proposons qu'il s'agisse de chemins de *croissance* différents, auxquels s'ajoutent des évolutions somme toute relativement semblables. Le schéma 5.32 illustre ces chemins de croissance (à lire de gauche à droite) et ces processus d'évolution (tout à droite, à lire de manière verticale). L'élaboration de ce schéma astrophysique est

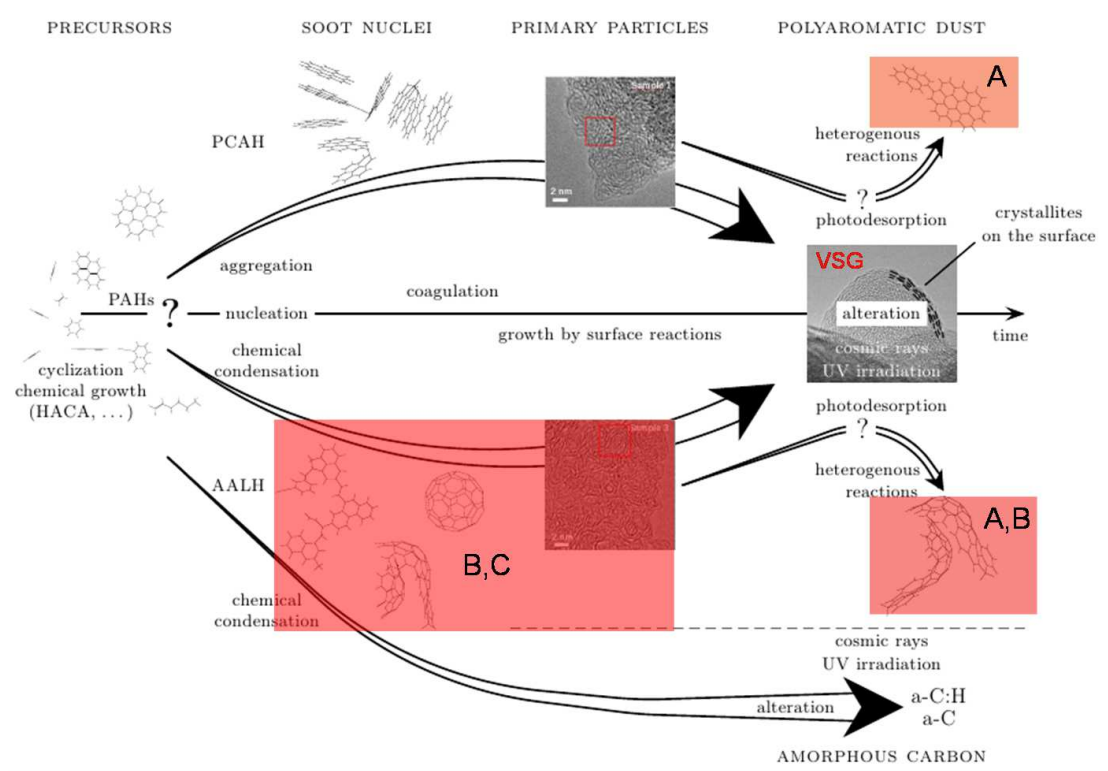


FIGURE 5.32 – Scénarios possibles de croissance (à lire de gauche à droite) et d'évolution (tout à droite, à lire de manière verticale) des poussières interstellaires. Les noms en haut sont valables pour toutes les structures dessinées en dessous. Les carrés rouges sont les particules primaires. Les zones rouges nommées A, (A,B) et (B,C) représentent les émetteurs des classes A, (A,B) et (B,C) de Peeters et al. (2002). Source : Carpentier et al. (2012).

basée sur la littérature de la combustion (D'Anna, 2009) avec les différents processus de croissance décrits ci-dessus, ainsi que sur l'analyse multi-diagnostics des analogues de laboratoire alliant informations chimiques et structurales. La croissance permet donc de passer des précurseurs gazeux (chaînes aliphatiques, PAH) aux noyaux de suie (sous forme de PCAHs ou AALHs) qui grossissent en particules primaires et en suies. Les évolutions communes aux deux processus de croissance sont la photodésorption (par les photons UV ou plus durs) et les réactions hétérogènes, impliquant molécules en phase gazeuse et poussières. Le terme de poussière polyaromatique est donc à prendre dans le sens large, puisqu'il comprend à la fois les suies matures mais également certaines de leurs parties :

- planes et peu reliées entre elles par des chaînes aliphatiques courtes ; ces poussières proviennent de la désorption de la surface des suies matures ou des AALH matures. Elles sont associées à la classe **A** et à l'échantillon 1.
- dont la courbure est présente et où les unités polyaromatiques sont partiellement reliées entre elles par des chaînes aliphatiques. Elles sont associées à la classe **B** et à l'échantillon 2, et sont transitoires entre la classe A et la classe C.
- dont la courbure est plus marquée et où les unités polyaromatiques sont très re-

liées entre elles par des chaînes aliphatiques. Elles sont associées aux classes C et à l'échantillon 3.

Les porteurs proposés pour la classe A seraient planaires, cependant il est difficile de conclure sur l'absence de cycles non hexagonaux.

Les porteurs proposés pour la classe C seraient donc constitués d'unités polyaromatiques avec des défauts, surtout sous forme de ponts aliphatiques contraignant et courbant les feuillets aromatiques. Leur présence dans le spectre d'absorption (et d'émission) IR est remarquable du fait des forces de bande importantes.

La croissance proposée pour les carbones amorphes suit un chemin commun avec les AALHs (figure 5.32), gouverné par la condensation chimique. Rayons cosmiques et photons UV constitueraient des liens d'évolution entre poussière aromatique et poussière amorphe, ce qui sera évoqué dans le chapitre suivant.

5.4 Conclusion

La production de manière contrôlée d'analogues des classes B et C des poussières interstellaires a été présentée. L'analyse multi-diagnostics (spectroscopie IR en absorption FTIR, spectroscopie Raman et Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution METHR) a permis une nouvelle interprétation de la bande à 8 μm , comme une *bande de défauts* : sa présence traduit l'existence de cycles non hexagonaux dans les feuillets aromatiques et/ou de réseaux aliphatiques aux bords des feuillets aromatiques (effet de substitution).

La production d'analogues de la classe A échappe encore à l'expérience Nanograins. En effet, pour le moment il n'est pas possible de produire de suie avec une bande à 7.7 μm (la suie de type 2a reste à analyser plus finement). La nanostructure des porteurs dans le MIS reste donc peu contrainte, pouvant comporter des unités polyaromatiques planes ou courbes (figure 5.32). La technique de la désorption laser, testée sur les suies de type aromatique, aurait pu être une solution pour isoler les gros PAH collés aux suies. Cependant nous avons vu les difficultés à désorber les espèces de plus de 50 atomes de carbones, qui est justement la limite basse en taille pour les porteurs de la classe A (partie 1.5.2.3).

Il est de coutume de proposer un scénario d'*évolution* des porteurs entre les 3 classes A, B et C. Grâce à la meilleure compréhension de la nanostructure des analogues de grains interstellaires (notamment par la nouvelle interprétation de la bande à 8 μm) et avec l'appui de la littérature de la combustion, nous avons suggéré des chemins de *formation* différents selon les porteurs, chaque étape de formation laissant une trace dans la nanostructure et s'ajoutant à la précédente de telle sorte que ce sont toutes ces modifications cumulées que l'on observe, donnant un lien entre différentes nanostructures, en plus d'une évolution dans différents environnements interstellaires.

Chapitre 6

Evolution sous irradiation d'analogues de grains interstellaires

STANTZ I just realized something. We've never had a completely successful test with any of the equipment.
VENKMAN I blame myself.
STANTZ No sense worrying about it now.
VENKMAN Sure. Each of us is wearing an unlicensed nuclear accelerator on our back. No problem.

Ghostbusters

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 6.1 Irradiations et processus mis en jeu | 198 |
| 6.2 Expérience | 200 |
| 6.3 Diagnostic IR in-situ | 206 |
| 6.3.1 Destruction/réorganisation de la région des élongations CH et modèle de recombinaison | 208 |
| 6.3.2 Evolution des autres régions spectrales | 213 |
| 6.4 Diagnostics Raman-MET ex-situ | 217 |
| 6.5 Implications astrophysiques | 220 |
| 6.6 Conclusions | 225 |

Dans ce chapitre, nous caractérisons les changements chimiques et structuraux survenus dans les analogues de poussières suite à l'irradiation par un faisceau d'ions lourds au Tandem à Orsay et au Laboratoire d'Astrophysique Expérimentale à Catane. Les cibles irradiées sont des analogues de poussières interstellaires de type carbones amorphes hydrogénés (produits à l'IAS) et les suies étudiées dans le chapitre précédent. Les gammes d'énergie des ions sont d'intérêt astrophysique, afin d'imiter l'action des rayons cosmiques (et du vent solaire). L'apport en énergie modifie les électrons et/ou les noyaux des ana-

logues, provoquant des modifications du matériau à différentes échelles. Le diagnostic in situ principalement utilisé est la spectroscopie IR en absorption.

Dans les prochains paragraphes, nous allons décrire les expériences d'irradiations ioniques et les diagnostics des modifications provoquées dans le matériau à différentes échelles, encore grâce aux diagnostics de spectroscopie en absorption IR à Transformée de Fourier (in situ), de spectroscopie Raman et de Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution. Les informations qui sont extraites de la spectroscopie IR permettent notamment d'accéder aux temps caractéristiques de destruction des liaisons dans un environnement astrophysique (partie 6.3.1), afin de mieux comprendre le cycle de vie de la matière interstellaire. L'exploitation combinée des trois diagnostics permet de mieux identifier les restructurations chimiques et structurales provoquées par l'irradiation ionique.

6.1 Irradiations et processus mis en jeu

Cette partie est vouée à détailler quelques termes spécifiques à la physique nucléaire et utilisés dans la communauté des irradiations.

L'irradiation fait quasiment partie de notre vie quotidienne puisqu'elle est utilisée sur les aliments, dans le but de réduire les micro-organismes, de faciliter le stockage ou encore pour éviter les germes des tubercules et bulbes. Ce processus ne présenterait pas de danger pour la santé et n'altérerait pas les propriétés nutritives des aliments, jusqu'à une certaine dose. Les consommateurs et pouvoirs publics n'y sont généralement pas favorables. Un effet cancérigène a été observé sur des souris par [Raul et al. \(2002\)](#). On utilise ainsi des termes comme pasteurisation à froid ou radioconservation des aliments car ils sont moins impopulaires qu'irradiation alimentaire. Cette pratique est la plus répandue en Asie et se développe également en Amérique et Afrique. Les épices et légumes secs sont les aliments les plus irradiés suivis par l'ail, les pommes de terre et les fruits. Les sources ionisantes utilisées sont les photons gamma émis par le ^{60}Co , les rayons X ou encore les électrons accélérés (10 MeV). Pour une revue récente, voir par exemple l'article de [Farkas et Mohácsi-Farkas \(2011\)](#), très favorable au développement de l'irradiation alimentaire.

D'un point de vue médical, les faisceaux d'ions (notamment proton et carbone) sont utilisés dans le traitement de certaines tumeurs cancéreuses. C'est le domaine de la hadronthérapie. L'avantage de cette technique repose principalement sur la faible atteinte des tissus sains situés entre la peau et la tumeur. Il existe deux centres de protonthérapie en France qui disposent de leurs propres cyclotrons : le centre Antoine-Lacassagne à Nice et le centre de protonthérapie de l'Institut Curie à Orsay qui a déjà traité plus de 5000 patients depuis son ouverture en 1991. L'ajout d'atomes métalliques dans la cible à détruire est actuellement en cours de recherche, mais semble déjà être une amélioration prometteuse (voir par exemple [Lacombe et Sech \(2009\)](#)).

On appelle "projectiles" les ions accélérés et "cible" le matériau irradié. L'ion est décéléré par son interaction avec le matériau, pour finalement s'arrêter au bout d'une distance appelée **profondeur de pénétration (projected range** en anglais). Dans nos expériences, elle varie de quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres. Comme les épaisseurs des dépôts sont généralement bien inférieures à cette distance, on fait l'approximation dans toute la suite que cette perte d'énergie (pour le projectile mais qui correspond à un gain d'énergie pour la cible) reste constante dans toute l'épaisseur du dépôt. L'ion s'implante donc dans la fenêtre sur laquelle le dépôt est

collé. Lorsque l'on considère des ions à haute énergie (comme c'est le cas au Tandem), le transfert d'énergie entre les ions et la cible est de nature électronique. La diffusion *inélastique* entre les ions lourds et les électrons de la cible provoque une déformation du nuage électronique, et par là même une réorganisation des liaisons chimiques au sein du matériau. C'est donc une déformation "douce". Elle laisse la formation d'une **trace**. Le **rayon de la trace** est de quelques nanomètres dans le graphite (Toulemonde et al., 2012, par exemple). L'énergie déposée s'étend bien au-delà du rayon de la trace, jusqu'à 1 μm d'après Toulemonde et al. (2012) (cas d'une cible en CaF_2). Ce processus est plus efficace dans les isolants que dans les conducteurs, puisque les électrons sont éloignés des noyaux pendant plus longtemps. Pour donner un ordre de grandeur, les ions carbone à une énergie de 50 MeV vont à une vitesse d'environ 30 000 km/s. Lorsque l'on considère des ions à plus basse énergie (comme c'est le cas à Catane), le dépôt d'énergie est principalement de type nucléaire : les modifications, plus importantes, ont lieu au niveau des noyaux de la cible irradiée. Dans ce cas, on parle de collisions *élastiques* entre l'ion accéléré et les noyaux de la cible : il y a une interaction de Coulomb directe entre les ions accélérés et les noyaux de la cible. Plus précisément, il n'y a pas une seule collision mais toute une cascade (provoquée par un seul ion dans toute l'épaisseur de la cible). Pour donner un ordre de grandeur, les ions argon à une énergie de 400 keV vont à une vitesse d'environ 1400 km/s. Un **noyau recul** (**recoil** en Anglais) est un noyau de la cible qui reçoit un transfert d'énergie assez important pour être déplacé (devenant alors un projectile). L'**énergie de déplacement** est l'énergie nécessaire pour qu'au moins un noyau recul soit déplacé de sa position initiale dans la cible. Dans le cas où le transfert d'énergie est inférieur à cette valeur, un phonon est créé. Les énergies de déplacement (seuil) valent typiquement 15-20 eV pour les carbones sp^2 et entre 30 et 48 eV pour les matériaux avec du carbone sp^3 (Krasheninnikov et Nordlund, 2010). L'énergie de déplacement est inférieure pour un carbone sp^2 que pour un carbone sp^3 . Un **trou** (**vacancy** en Anglais) est l'espace laissé par un noyau de la cible déplacé de sa position initiale. Les **collisions de remplacement** (**replacement collisions** en Anglais) caractérisent le fait que ce noyau déplacé peut lui-même effectuer une collision (secondaire) avec un noyau stationnaire de la cible et rester piégé à la place de ce dernier si son énergie est inférieure à l'énergie de liaison du matériau. Les collisions de remplacement réduisent donc le nombre de trous de sorte que l'on a : déplacements = trous + collisions de remplacement. Finalement, les noyaux ayant créé un trou ont deux possibilités : ils sont stoppés dans le matériau mais à un endroit n'ayant jamais été occupé (on parle de **noyaux interstitiels**) ou alors ils sont éjectés du matériau (**sputtering** en Anglais). On a donc : trous = noyaux interstitiels + atomes perdus par le matériau. Tous ces processus participent à l'*amorphisation* d'un matériau cristallin ou comprenant initialement du carbone sp^2 .

L'excès d'énergie déposé par un ion lourd peut être tel qu'il peut provoquer la fusion locale du matériau (notion de plasma chaud et de gaz d'électrons). C'est le **thermal spike**, localisé autour de la trace. Il peut se manifester par une ionisation multiple qui peut être suivie d'une explosion coulombienne. C'est possible dans le cas où les électrons de la cible sont éloignés des noyaux de la cible pendant "assez longtemps" (10^{-13} s) pour que l'explosion ait lieu. Il y a compétition entre la dissipation d'énergie via les phonons du matériau et le chauffage local au niveau de la trace (Balanzat et al., 1988, et ses références). Dans les matériaux isolants, des températures de plusieurs centaines (voire quelques milliers) de Kelvins peuvent durer $\approx 10^{-9}$ s, et provoquer des réarrangements chimiques. La capacité du matériau à conduire la chaleur intervient naturellement. La dissipation de l'énergie peut se propager dans les vibrations du cristal. Une des consé-

quences de ce thermal spike est la *graphitisation* possible du matériau. La littérature des irradiations est souvent associée à celle du “thermal annealing”, consistant à chauffer tout le matériau à des températures de quelques centaines de °C. Cet apport d'énergie au matériau est global, et non local comme dans le cas du thermal spike (Ballutaud et al., 2008, par exemple).

Les processus mis en jeu dans le dépôt d'énergie par irradiation sont plus complexes qu'une graphitisation induite par les hautes températures et qu'une amorphisation induite par les déplacements atomiques/moléculaires. Ils dépendent fortement des caractéristiques de l'irradiation et du matériau irradié. En tous cas, ils sont étroitement liés à la formation de nouvelles liaisons chimiques.

La quantification de l'énergie donnée au matériau est décrite par le **pouvoir d'arrêt** total S tel que :

$$S = S_e + S_n \quad (6.1)$$

avec S_e le pouvoir d'arrêt électronique et S_n le pouvoir d'arrêt nucléaire. Le pouvoir d'arrêt électronique S_e (electronic stopping cross section en anglais en $MeV/(mg/cm^2)$) est lui-même donné par l'équation :

$$S_e = \frac{dE}{dx} n_d \quad (6.2)$$

avec $\frac{dE}{dx}$ l'énergie déposée dans la cible par unité de longueur en MeV/cm et n_d la densité en $g.cm^{-3}$. Les ions lourds à grande énergie sont caractérisés par leur pouvoir d'arrêt principalement électronique, et nous discuterons plus amplement de l'effet du pouvoir d'arrêt électronique ou nucléaire dans la partie 6.3.2.

La profondeur de pénétration, le pouvoir d'arrêt et le rapport entre la perte d'énergie élastique et inélastique dépendent de l'énergie et de la masse de l'ion, ainsi que des propriétés de la cible. La figure 6.1 représente le pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion. D'une manière générale, plus la vitesse des ions est grande, plus le régime électronique domine sur le régime nucléaire. Au delà du pic de Bragg, plus l'énergie (la vitesse) de l'ion accéléré est grande, plus l'ion va passer vite au travers du dépôt et donc plus le dépôt d'énergie est faible (partie décroissante de la courbe de Bragg). Toutes ces données sont obtenues grâce au logiciel SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter, Ziegler et al. (2008), <http://www.srim.org>).

6.2 Expérience

Deux sessions d'expériences d'irradiations ioniques se sont déroulées à l'accélérateur de Catane (Italie) et à l'accélérateur Tandem de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay. Chacun des deux grands instruments permet d'accéder à des modifications différentes des matériaux grâce aux différentes gammes d'énergie des ions :

- quelques centaines de keV (H^+ à 200 keV, He^+ à 200 keV, et Ar^{2+} à 400 keV) auprès de l'accélérateur de Catane
- quelques dizaines de MeV (H^+ à 10 MeV, C^{5+} à 50 MeV, C^{6+} à 91 MeV, Si^{7+} à 85 MeV, Ni^{9+} à 100 MeV et I^{12+} à 160 MeV) auprès de l'accélérateur Tandem de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (ligne 320B).

Deux grands types d'analogues de carbones extraterrestres sont soumis à des irradiations : des carbones amorphes hydrogénés produits à l'Institut d'Astrophysique

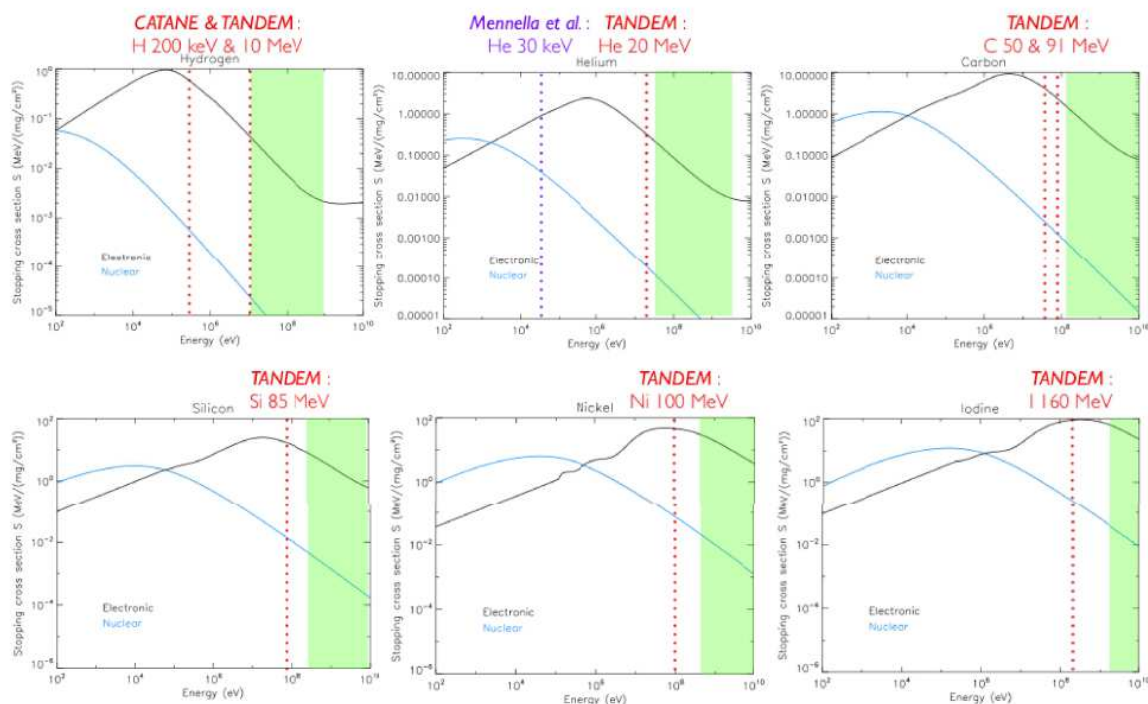


FIGURE 6.1 – Courbe de Bragg des ions utilisés lors des expériences d’irradiations. Le pouvoir d’arrêt électronique (*noir*) et nucléaire (*bleu*) sont représentés en fonction de l’énergie de l’ion. Les droites en pointillés rouges indiquent les énergies de chaque ion utilisé lors de nos expériences d’irradiation. Pour comparaison, la droite en pointillés violets correspond à l’He⁺ de 30 keV utilisé par [Mennella et al. \(2003\)](#). Les zones vertes indiquent les énergies où le flux de rayons cosmiques de l’élément indiqué est le plus fort, c’est-à-dire entre 10 MeV/nucléon et 1 GeV/nucléon. Figure réalisée par M. Godard.

Spatiale et des suies produites à l’ISMO grâce au dispositif décrit en partie 5.1. Les carbones amorphes hydrogénés (a-C:H ou HAC) sont produits par un plasma d’hydrocarbures (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) créée par une décharge micro-ondes (2.45 GHz). Les radicaux et les ions du plasma sont déposés sur un substrat pendant une durée de quelques minutes à une heure. Les précurseurs utilisés sont des hydrocarbures aliphatiques à liaisons simples (méthane CH_4) ou bien simples et doubles (butadiène $CH_2 = CH - CH = CH_2$). Les dépôts issus du plasma de méthane sont appelés HAC 1, ceux du plasma de butadiène HAC 2. Leurs spectres IR en transmission sont présentés en figure 6.2. Les HAC 1 sont plus hydrogénés que les HAC 2 qui sont également plus hydrogénés que les suies. L’HAC 2 a plus de liaisons oléfiniques (mettant en jeu un C sp^2 qui n’est pas dans un cycle aromatique) que l’HAC 1 car l’hydrocarbure utilisé contient déjà des liaisons doubles. Les principales différences entre les suies et les HAC résident dans le degré d’organisation des matériaux, leur rapport carbone aromatique/carbone aliphatique, leur teneur en hydrogène, ainsi que leurs propriétés optiques.

Les sessions d’irradiation à l’accélérateur de Catane se sont déroulées en 2007 et 2009 dans le cadre des thèses d’Anh Tuan Cao, Yvain Carpentier et Marie Godard (Université Paris-Sud) et du post-doctorat de Rosario Brunetto. Une partie de leurs résultats est

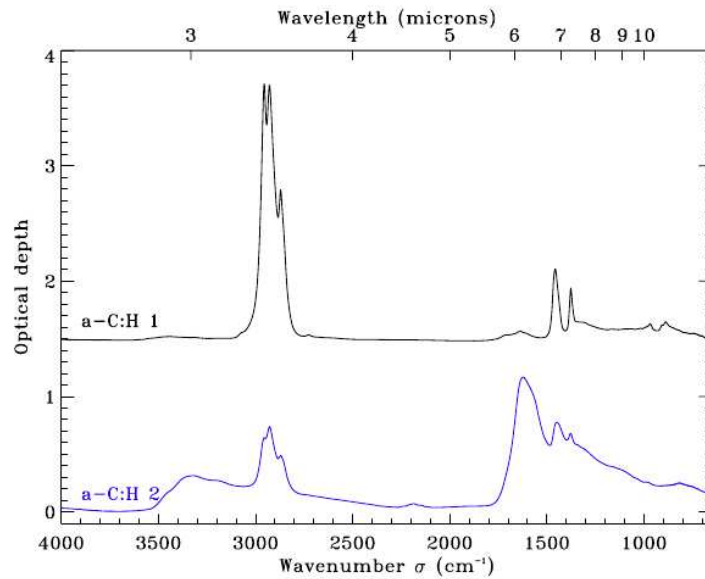


FIGURE 6.2 – Spectres IR en absorption des HAC 2 et 1 (sa ligne de base est à 1.5 pour plus de clarté) avant irradiation, [Godard et al. \(2011\)](#)

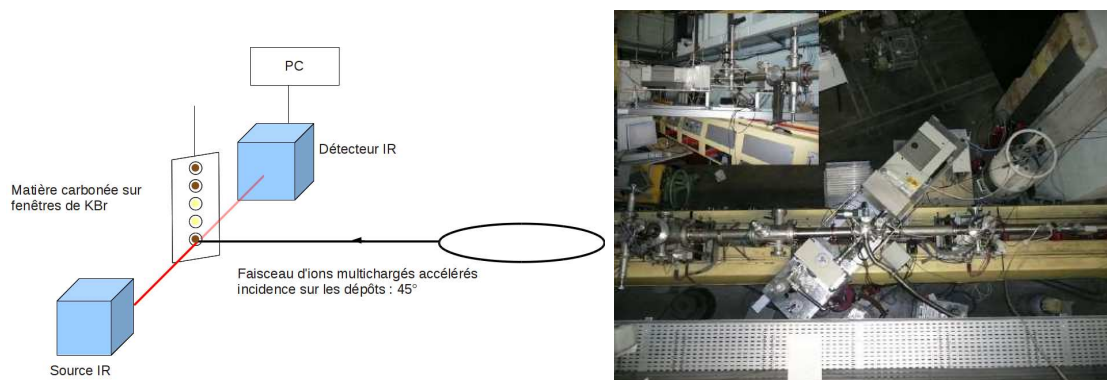


FIGURE 6.3 – Schéma de l'expérience d'irradiation des analogues de poussières interstellaires (les cercles jaunes et marron représentent respectivement les HAC et les suies) par des ions multichargés au Tandem (à gauche). Photographie (prise par Y. Carpentier) de l'expérience au Tandem sur laquelle on voit la ligne contenant les ions et le couplage au spectromètre IR à transformée de Fourier (à droite).

présentée dans ce chapitre, bien que je n'aie participé qu'au traitement des données.

En ce qui concerne l'accélérateur Tandem de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (Grand Instrument), un comité sélectionne les projets pouvant bénéficier du faisceau d'ions, et détermine pendant combien de jours. Les sessions d'irradiation se sont déroulées du 23 au 28 Mars 2009 et du 15 au 21 Février 2010. Ce travail fait l'objet d'une collaboration entre Marie Godard, Emmanuel Dartois, Rosario Brunetto, Louis d'Hendecourt (Institut d'Astrophysique Spatiale), Marin Chabot (Institut de Physique

Nucléaire d'Orsay), Jean Duprat et Cécile Engrand (Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse) et Yvain Carpentier, Thomas Pino, Philippe Bréchnignac et moi-même (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay) dans le cadre de l'ANR Cosmisme. Ces expériences sont ponctuelles et, en plus du temps d'acquisition des données, demandent des efforts d'installation, d'alignement, d'optimisation et finalement de démontage au niveau de la ligne. Un schéma de l'expérience et une photographie sont montrés en figure 6.3. Une journée environ est également préconisée afin de préparer et aligner le faisceau d'ions. Ceci est effectué par Marin Chabot, entouré des techniciens ou ingénieurs Tandem. La machine ne s'arrête que les week-ends, l'acquisition des données s'effectue donc 24h/24h. En ce qui concerne le travail de nuit, un technicien ou ingénieur Tandem doit être présent pour contrôler la bonne stabilité du faisceau. Jusqu'en 2011, il devait être accompagné d'un vacataire, obligation disparue pour cause d'économies. Deux autres personnes au moins (chercheurs et/ou doctorants) supervisent l'acquisition des données.

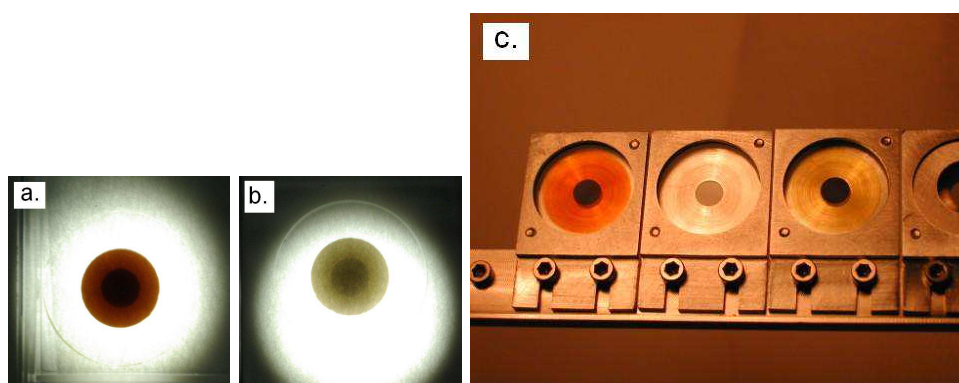


FIGURE 6.4 – Photos a. et b. : Suies de type 1 (a.) et 3 (b.) après irradiation au Tandem (C^{5+} à 50 MeV) et photographiées en transmission de lumière blanche afin de voir la zone irradiée (centre sombre) et non irradiée (couronne autour moins sombre). Le diamètre de la zone irradiée est 5 mm et celui de la zone non irradiée 10 mm. Photo c. : HAC 2 (orange, à gauche) et 1 (jaune, à droite) irradiés aux ions α (He^{2+}). Le diamètre de la zone irradiée (centre noir) est 5 mm et celui de la zone non irradiée proche de 20 mm

L'irradiation s'effectue à température ambiante. Les échantillons à irradier sont disposés dans une chambre et montés sur une canne motorisée permettant de passer d'un échantillon à l'autre sans rouvrir la chambre (5 emplacements en 2009 et 10 emplacements en 2010). A chaque changement de faisceau, de nouveaux échantillons sont installés sur le porte-échantillon. Un cache permet de n'irradier que le centre des échantillons sur un diamètre de 5 mm (fig. 6.4). Dans la plupart des cas, l'arrêt de l'ion (on parle d'implantation) s'effectue dans le substrat et non dans le dépôt. Le vide secondaire est de quelques 10^{-7} mbar. Le diagnostic in situ est la spectroscopie IR en absorption au Tandem et la spectroscopie IR en absorption ou la spectroscopie Raman à Catane. En 2009 au Tandem, quatre faisceaux d'ions ont été utilisés H^+ à 10 MeV, C^{5+} à 50 MeV, Si^{7+} à 85 MeV et Ni^{9+} à 100 MeV. L'HAC 1 et trois types de suies ont été exposés à chacun des quatre faisceaux :

- suies à hydrogénation à dominante aromatique avec continuum
- suies à hydrogénation à dominante aromatique avec peu de continuum

- suies à hydrogénation à dominante aliphatique.

Les échantillons irradiés au proton à 10 MeV présentaient une faible radioactivité après irradiation (70 microsievverts/h).

En 2010, deux faisceaux d'ions ont été utilisés C^{6+} à 91 MeV et I^{12+} à 160 MeV. Le faisceau d'iode (élément le plus lourd que l'on ait utilisé) a permis d'explorer un plus grand pouvoir d'arrêt que lors de la session 2009. Deux types de suies ont été produits et irradiés :

- des suies à hydrogénation de type aromatique (type 1 de la table 5.2), dans des conditions similaires à celles produites en 2009 sauf pour la distance de prélèvement (30 mm en 2010 au lieu de 33 mm en 2009).
- des suies mixtes (type 2b de la table 5.2). Ce dernier type de suies a été produit spécialement pour cette campagne d'irradiations. Il remplace les suies à hydrogénation de type aliphatique irradiées en 2009 pour lesquelles il est difficile d'extraire des informations quantitatives précises à cause de la faible intensité des bandes par rapport au continuum. De nombreux essais dans le but d'augmenter cette intensité ont été effectués, vainement.

La table 6.1 présente un récapitulatif des caractéristiques de chacun des faisceaux et de leur interaction avec les cibles. La fluence est calculée à partir de la mesure du courant d'ions dans une cage de Faraday et du temps d'irradiation. Les énergies sont données pour tout l'élément (parfois on utilise l'énergie par nucléon E_A). La charge de l'ion est imposée par l'énergie de l'ion choisi. Pouvoirs d'arrêts et profondeur de pénétration sont calculés grâce au logiciel SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter, Ziegler et al. (2008), <http://www.srim.org>). Les paramètres utilisés pour la cible sont :

- une composition comprenant 50 % de carbone et 50 % d'hydrogène pour les HAC, 97 % de carbone et 3% d'hydrogène pour la suie aromatique (type 1) et 99 % de carbone et 1% d'hydrogène pour la suie aliphatique (type 3).
- une densité de 1.2 g.cm^{-3} pour les HAC et une densité locale de 1.8 g.cm^{-3} pour les particules primaires de suies¹ (Slowik et al., 2004).

Dans cette table, seules les caractéristiques des faisceaux qui ont irradié les suies de type 3 (nommées “soot”) sont indiquées, puisque ce sont celles pour lesquelles le plus gros traitement de données a été effectué et qui ont donné lieu à publication (Godard et al., 2011). Les fluences maximales au Tandem (Orsay) sont telles que, statistiquement, toute la surface de l'échantillon a été irradiée une seule fois alors qu'à Catane une plus grande fluence (notamment pour l'ion Ar^{2+}) implique une irradiation d'un matériau déjà irradié (passage de plusieurs ions au même endroit). La réalité est plus complexe, vu que le dépôt d'énergie peut plus ou moins s'étendre au-delà de la trace (Toulemonde et al., 2012).

1. La densité effective totale des suies est bien plus faible, de l'ordre de 0.4 g/cm^3 (Maricq et Xu, 2004).

| Sample | Ion | E (MeV) | Experiment | S_e (MeV/(mg/cm ²)) | S_n/S_e | R_p (μm) | d (μm) | Φ_I (ions cm ⁻² s ⁻¹) | Φ_E (MeV mg ⁻¹ s ⁻¹) | T_{irr} (h) | $F_{I,max}$ (ions cm ⁻²) | $F_{E,max}$ (MeV mg ⁻¹) |
|---------|------------------|------------|--------------|--------------------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|--|---|------------------|---|--|
| a-C:H 1 | H ⁺ | 0.2 | Catania 2009 | 7.092×10^{-1} | 1.1×10^{-3} | 1.46* | ≈ 0.9 | 2×10^{12} | 1×10^{12} | 0.6 | 4×10^{15} | 2.8×10^{15} |
| a-C:H 1 | He ⁺ | 0.2 | Catania 2009 | 1.886 | 5.4×10^{-3} | 0.933* | ≈ 0.9 | 6×10^{11} | 1×10^{12} | 1.9 | 4×10^{15} | 7.5×10^{15} |
| a-C:H 1 | Ar ²⁺ | 0.4 | Catania 2009 | 5.001 | 3.3×10^{-1} | 0.363* | ≈ 0.6 | 6×10^{11} | 3×10^{12} | 0.9 | 2×10^{15} | 1×10^{16} |
| a-C:H 1 | H ⁺ | 10 | Tandem 2009 | 4.580×10^{-2} | 5.5×10^{-4} | 1010 | ≈ 7 | 1.4×10^{11} | 6.4×10^9 | 4.0 | 2.1×10^{15} | 9.6×10^{13} |
| a-C:H 1 | H ⁺ | 10 | Tandem 2009 | 4.580×10^{-2} | 5.5×10^{-4} | 1010 | ≈ 10 | $0.7\text{--}1.2 \times 10^{12}$ | $3.2\text{--}5.5 \times 10^{10}$ | 6.1 | 2.0×10^{16} | 9.1×10^{14} |
| a-C:H 1 | He ²⁺ | 20 | Tandem 2010 | 3.207×10^{-1} | 5.9×10^{-4} | 296.48 | ≈ 11 | $1.2\text{--}1.9 \times 10^{10}$ | $3.9\text{--}6.1 \times 10^{10}$ | 5.7 | 3.0×10^{14} | 9.7×10^{13} |
| a-C:H 1 | C ⁶⁺ | 91 | Tandem 2010 | 2.07 | 5.4×10^{-4} | 213.67 | ≈ 6 | $2.3\text{--}12 \times 10^{10}$ | $4.8\text{--}25 \times 10^{10}$ | 15.7 | 2.3×10^{15} | 4.8×10^{15} |
| a-C:H 1 | C ⁵⁺ | 50 | Tandem 2009 | 3.274 | 5.7×10^{-4} | 82.66 | ≈ 12 | $1.5\text{--}7.5 \times 10^{10}$ | $0.5\text{--}2.5 \times 10^{11}$ | 5.3 | 8.2×10^{14} | 2.7×10^{15} |
| a-C:H 1 | Si ⁷⁺ | 85 | Tandem 2009 | 15.91 | 7.9×10^{-4} | 36.97 | ≈ 6 | $0.5\text{--}2.3 \times 10^{10}$ | $0.8\text{--}3.7 \times 10^{11}$ | 3.5 | 1.0×10^{14} | 1.6×10^{15} |
| a-C:H 1 | Ni ⁹⁺ | 100 | Tandem 2009 | 46.98 | 1.6×10^{-3} | 24.31 | ≈ 6 | 1.2×10^{10} | 5.6×10^{11} | 1.2 | 5.4×10^{13} | 2.5×10^{15} |
| a-C:H 1 | I ¹²⁺ | 160 | Tandem 2010 | 89.33 | 3.5×10^{-3} | 25.39 | ≈ 6 | $1.6\text{--}3.6 \times 10^8$ | $1.4\text{--}3.2 \times 10^{10}$ | 6.3 | 4.9×10^{12} | 4.4×10^{14} |
| a-C:H 2 | He ²⁺ | 20 | Tandem 2010 | 3.207×10^{-1} | 5.9×10^{-4} | 296.48 | ≈ 7 | $0.9\text{--}1.3 \times 10^{10}$ | $2.9\text{--}4.2 \times 10^{10}$ | 4.5 | 1.9×10^{14} | 6.0×10^{14} |
| a-C:H 2 | C ⁶⁺ | 91 | Tandem 2010 | 2.07 | 5.4×10^{-4} | 213.67 | ≈ 7 | $2.2\text{--}4.5 \times 10^{10}$ | $4.6\text{--}9.3 \times 10^{10}$ | 5.4 | 6.0×10^{14} | 1.3×10^{15} |
| a-C:H 2 | I ¹²⁺ | 160 | Tandem 2010 | 89.33 | 3.5×10^{-3} | 25.39 | ≈ 5 | $1.9\text{--}2.5 \times 10^8$ | $1.7\text{--}2.2 \times 10^{10}$ | 2.3 | 1.4×10^{12} | 1.2×10^{14} |
| Soot | H ⁺ | 0.2 | Catania 2007 | 5.909×10^{-1} | 1.0×10^{-3} | 1.21* | ≈ 5 | 2.5×10^{12} | 1.5×10^{12} | 0.2 | 2×10^{15} | 1.2×10^{15} |
| Soot | He ⁺ | 0.2 | Catania 2009 | 1.588 | 5.0×10^{-3} | 0.704* | ≈ 0.8 | 1×10^{12} | 2×10^{12} | 0.9 | 3.4×10^{15} | 5.4×10^{15} |
| Soot | H ⁺ | 10 | Tandem 2009 | 4.109×10^{-2} | 4.8×10^{-4} | 758.01 | $\approx \text{a few}$ | $5.3\text{--}9.7 \times 10^{11}$ | $2.2\text{--}4.0 \times 10^{10}$ | 4.5 | 1.1×10^{16} | 4.6×10^{14} |
| Soot | C ⁵⁺ | 50 | Tandem 2009 | 2.864 | 5.3×10^{-4} | 64.85 | ≈ 4 | $2.3\text{--}5.7 \times 10^{10}$ | $6.6\text{--}16 \times 10^{10}$ | 1.9 | 2.7×10^{14} | 7.8×10^{14} |
| Soot | Si ⁷⁺ | 85 | Tandem 2009 | 13.7 | 7.5×10^{-4} | 29.35 | ≈ 5 | $0.9\text{--}2.3 \times 10^{10}$ | $1.2\text{--}3.2 \times 10^{11}$ | 1.4 | 7.8×10^{13} | 1.1×10^{15} |
| Soot | Ni ⁹⁺ | 100 | Tandem 2009 | 39.35 | 1.6×10^{-3} | 19.35 | ≈ 3 | 1.2×10^{10} | 4.7×10^{11} | 0.6 | 2.5×10^{13} | 9.9×10^{14} |

TABLE 6.1 – Caractéristiques des irradiations ioniques. Les ions et leur énergie E sont listés, ainsi que les pouvoirs d'arrêt électroniques S_e , les rapports entre pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique S_n/S_e , les profondeurs de pénétration R_p , les flux ioniques et en énergie Φ_I et Φ_E , le temps d'irradiation T_{irr} et les fluences maximales ioniques et en énergie $F_{I,max}$ et $F_{E,max}$. Seules les suies de type 3 ("soot") sont indiquées. Source : [Godard et al. \(2011\)](#).

| Dépôts | | Irradiations | | | Mesures Raman | Mesures METHR | | |
|---------------|------|------------------|---------|-------|---------------|----------------|------|---------|
| Nom et date | Type | Ion | Energie | Année | Date | Date | Zone | Grille |
| D2 03-02-2009 | 1 | He ⁺ | 200 keV | 2009 | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ |
| D3 03-02-2009 | 1 | H ⁺ | 10 MeV | 2009 | 16-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| D4 03-02-2009 | 1 | He ⁺ | 200 keV | 2009 | 20-07-2009 | 07-05-2009 | I | A9 |
| D1 18-02-2009 | 3 | He ⁺ | 200 keV | 2009 | 20-07-2009 | 17-04-2009 | I | E10 |
| D2 18-02-2009 | 3 | Ni ⁹⁺ | 100 MeV | 2009 | 15-04-2009 | 17-04-2009 | I&NI | B10&A10 |
| D3 18-02-2009 | 3 | H ⁺ | 10 MeV | 2009 | 16-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| T1 10-03-2009 | 1 | C ⁵⁺ | 50 MeV | 2009 | 16-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| T2 11-03-2009 | 1 | Ni ⁹⁺ | 100 MeV | 2009 | 15-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| T3 12-03-2009 | 1 | Si ⁷⁺ | 85 MeV | 2009 | 16-04-2009 | 07-05-2009 | I | E9 |
| T4 12-03-2009 | 3 | Si ⁷⁺ | 85 MeV | 2009 | 16-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| T5 13-03-2009 | 3 | C ⁵⁺ | 50 MeV | 2009 | 16-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| T6 18-03-2009 | 1 | C ⁵⁺ | 50 MeV | 2009 | 16-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| T7 19-03-2009 | 1 | Ni ⁹⁺ | 100 MeV | 2009 | 15-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| T8 20-03-2009 | 1 | Si ⁷⁺ | 85 MeV | 2009 | 16-04-2009 | ∅ | ∅ | ∅ |
| Arom. 4 | 1 | Ar ²⁺ | 400 keV | 2007 | 20-07-2009 | 07-05-2009 | I | A8 |
| D4 09-02-2010 | 1 | C ⁶⁺ | 91 MeV | 2010 | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ |
| D6 11-02-2010 | 2b | C ⁶⁺ | 91 MeV | 2010 | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ |
| D3 09-02-2010 | 1 | I ¹²⁺ | 160 MeV | 2010 | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ |
| D5 11-02-2010 | 2b | I ¹²⁺ | 160 MeV | 2010 | ∅ | MET 23-04-2010 | I&NI | E8&A7 |

TABLE 6.2 – Table récapitulative des différents dépôts et des analyses ex-situ effectuées (Raman et METHR)

Le dépôt d'énergie provoque une restructuration conduisant à la disparition de certaines liaisons chimiques, au profit de l'apparition d'autres. C'est cette transformation du matériau que nous visualisons au cours de l'irradiation, grâce au spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier installé sur la ligne de l'accélérateur pour l'occasion. Les analyses ex situ en microscopie Raman et METHR seront présentées ensuite. Le bilan des analyses ex-situ est présenté en table 6.2.

6.3 Diagnostic IR in-situ

Comme déjà décrit dans la partie précédente, un spectromètre IR à transformée de Fourier (modèle Bruker vector 22) a été installé pour l'occasion sur la ligne 320 B de l'accélérateur Tandem afin d'avoir un diagnostic in situ et en temps réel des effets d'irradiation ionique. Les spectres sont enregistrés de 600 à 6500 cm^{-1} à la résolution de 2 cm^{-1} . Le spectromètre est purgé afin d'éviter les contaminants présents dans l'air et stabiliser les concentrations en H_2O et CO_2 . Ils sont tous divisés par une référence qui est le spectre d'un trou. Il reste donc la contribution du substrat dans les spectres 6.5. Le contrôle du logiciel du spectromètre (Opus) est fait à distance. L'angle d'incidence du faisceau IR est 45° (le faisceau d'ions est à incidence normale). L'irradiation est continue et l'acquisition in situ des spectres IR s'effectue sur une moyenne de 5 minutes. A Catane, le choix du diagnostic in situ est possible entre la spectroscopie IR et Raman. Les angles d'incidence du faisceau IR et du faisceau d'ions sont à 45°.

L'irradiation provoque une poussée du continuum (dû à des transitions électroniques) de plusieurs dizaines de pourcents pour les matériaux à hydrogénation à dominante aromatique (fig. 6.5). Cela montrerait une déshydrogénation du matériau ainsi qu'un ajout d'états électroniques dans le matériau, par création de défauts et de sites radicalaires. De plus, on observe un changement de l'énergie de gap et de la fréquence interférence (augmentation) qui traduit un changement respectif d'indice optique et d'épaisseur (diminution).

Nous observons également une déshydrogénation accompagnée d'une restructuration chimique sous irradiation. Plus particulièrement, dans la suite de type à hydrogénation acétylénique, aromatique et aliphatique (type 1), la bande associée au mode d'élongation de la liaison C-H acétylénique (3300 cm^{-1}) et C-H aromatique (3000 cm^{-1}) diminue, les bandes associées aux modes d'élongation des liaisons C-H aliphatiques (environ 2900 cm^{-1}) augmentent, et la bande associée au mode d'élongation de la liaison C-C acétylénique (2100 cm^{-1}) augmente (fig. 6.6).

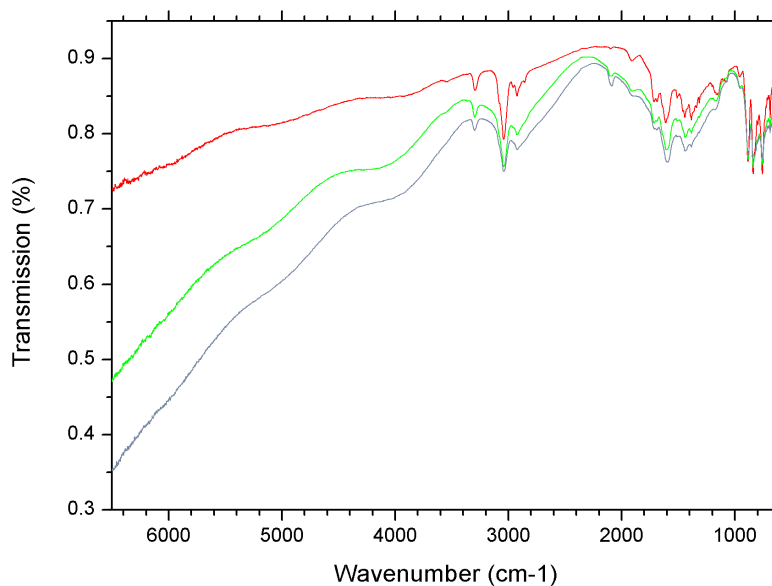


FIGURE 6.5 – Evolution sur toute la gamme $6500\text{ à }600\text{ cm}^{-1}$ de la transmission IR d'une suite de type 1 au cours de l'irradiation par des ions Si^{7+} à 85 MeV : avant irradiation (rouge), $4 \cdot 10^{13}\text{ ions.cm}^{-2}$ (vert) et $8 \cdot 10^{13}\text{ ions.cm}^{-2}$ (violet).

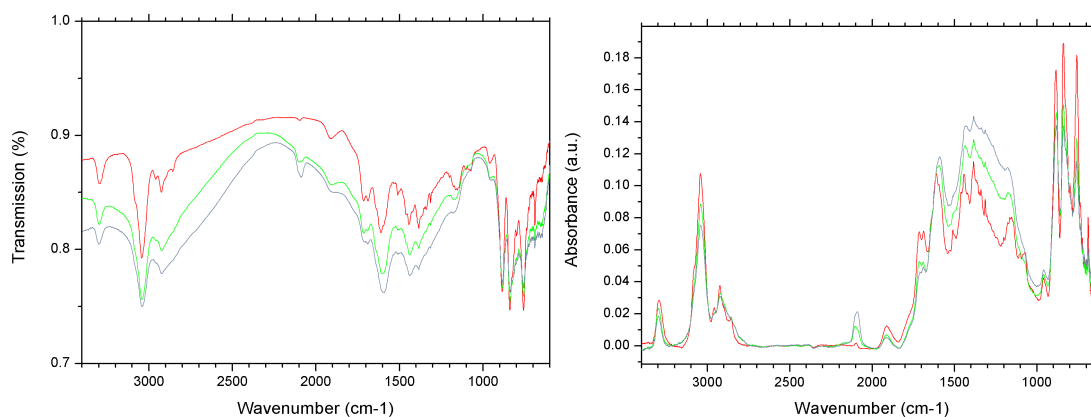


FIGURE 6.6 – Evolution sur la gamme $3400\text{ à }600\text{ cm}^{-1}$ de la transmission IR (*à gauche*) et de l'absorbance (*à droite*) d'une suite de type 1 au cours de l'irradiation par des ions Si^{7+} à 85 MeV : avant irradiation (rouge), $4 \cdot 10^{13}\text{ ions.cm}^{-2}$ (vert) et $8 \cdot 10^{13}\text{ ions.cm}^{-2}$ (violet).

La composante aliphatique CH est détruite au cours de l'irradiation. Pour les HAC, les modes de pliage des carbones aliphatiques CH_3 et CH_2 à 1380 et 1460 cm^{-1} diminuent également.

6.3.1 Destruction/réorganisation de la région des élongations CH et modèle de recombinaison

Les expériences d'irradiations ioniques de la matière carbonée couplées au diagnostic IR permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la restructuration chimique en réponse à l'énergie déposée, dans le but de simuler le mécanisme de destruction de la poussière interstellaire par les rayons cosmiques. Les sections efficaces de destruction des liaisons entre carbone aliphatique et hydrogène sont ainsi calculées à partir des spectres IR pour chaque faisceau d'ion, c'est-à-dire pour différents pouvoirs d'arrêt. Ces sections efficaces sont insérées dans un modèle astrophysique (cf partie 6.5) afin d'en déduire une durée de vie des nuages interstellaires sous irradiation ionique uniquement. Le traitement des données IR et l'insertion dans un modèle astrophysique ont fait l'objet d'une grande partie du travail de thèse de Marie Godard.

Pour obtenir des données quantitatives sur l'évolution de la bande d'élongation CH au cours de l'irradiation, il faut séparer la contribution électronique de celle vibrationnelle. La diminution de l'absorbance de la bande $\text{C } sp^3\text{-H}$ au cours de l'irradiation par des ions Si^{7+} à 85 MeV est présentée en figure 6.7. Au fur et à mesure que la fluence augmente (d'une courbe à l'autre de haut en bas), l'aire intégrée sous la bande diminue de plus en plus. Ceci montre bien la déshydrogénation effective des matériaux HAC et suies.

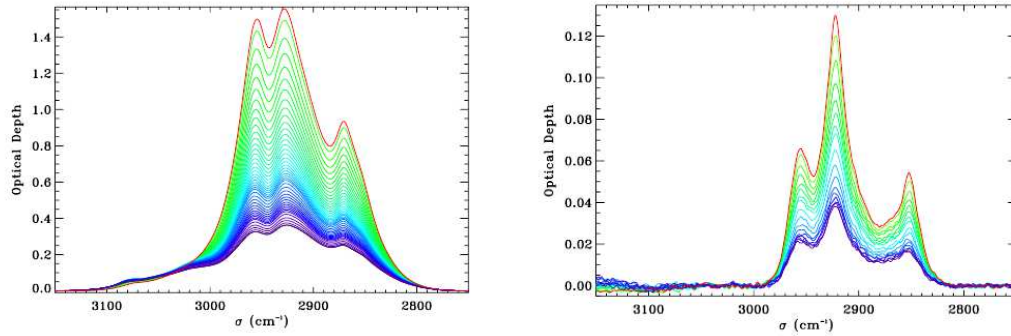


FIGURE 6.7 – Evolution du spectre IR en absorption de l'HAC 1 (à gauche) et de la suie aliphatique (à droite) au cours de l'irradiation par des ions Si^{7+} à 85 MeV entre 0 (rouge) et $10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ (violet) pour l'HAC 1 et entre 0 et $8 \cdot 10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ (violet) pour la suie aliphatique Godard et al. (2011)

Adel et al. (1989) mettent en équation pour la première fois la déshydrogénation (destruction effective des liaisons CH) d'un matériau irradié.

$$\frac{d\rho}{dF_I} = -\sigma_d F_I \rho \left(\frac{\rho}{\rho_f} - 1 \right) \quad (6.3)$$

Cette équation différentielle du second ordre est basée sur la probabilité de formation de l'hydrogène moléculaire H_2 à partir de deux atomes d'hydrogène arrachés du matériau par l'apport d'énergie ionique. La nature de la liaison CH n'est pas prise en compte. La formation de H_2 est possible (1) si les deux liaisons CH sont cassées à une distance

inférieure à une certaine distance caractéristique et (2) pendant un intervalle de temps assez court. Il faut donc que ce soit le même ion qui en soit à l'origine. Une fois la molécule H_2 formée, elle diffuse hors du matériau. La formation de la molécule H_2 dans l'épaisseur du dépôt et non à sa surface a été mise en évidence par [Wild et Koidl \(1987\)](#), grâce au chauffage de deux couches de carbones amorphes hydrogénés et deutérés et analyse des espèces libérées (H_2 et/ou CH_4 selon la densité du matériau) par spectrométrie de masse. Si ces conditions ne sont pas remplies, l'hydrogène atomique va pouvoir se rattacher aux nombreuses liaisons pendantes du matériau irradié.

La solution de l'équation différentielle de destruction des liaisons CH (équation 6.3) est de la forme :

$$\rho = \frac{1}{1/\rho_f + (1/\rho_i - 1/\rho_f) \exp(-\sigma_d F_I)} \quad (6.4)$$

avec ρ_i et ρ_f les concentrations en hydrogène initiale et à dose infinie, F_I la fluence ionique (ion.cm^{-2}) et σ_d la section efficace de destruction effective ($\text{cm}^2.\text{ion}^{-1}$). On a la relation suivante entre la fluence ionique F_I et l'énergie déposée F_E : $F_E = F_I S_e$. Elle traduit bien la décroissance du taux d'hydrogène aliphatique quand la fluence F_I augmente.

Comme la valeur de l'absorbance A dans les liaisons CH est supposée proportionnelle à la concentration d'hydrogène ρ , la solution prend également la forme :

$$A = \frac{1}{1/A_f + (1/A_i - 1/A_f) \exp(-\sigma_d F_I)} \quad (6.5)$$

avec A_i et A_f les valeurs des absorbances intégrées initiales et à dose infinie.

Ce modèle tient compte du fait que la déshydrogénation ne peut pas être totale car les atomes d'hydrogène sont de moins en moins nombreux et de plus en plus éloignés les uns des autres au cours de l'irradiation. C'est pourquoi la concentration finale en hydrogène ρ_f n'est pas nulle, et se traduit par une asymptote dans les figures 6.8 et 6.9. Elle est directement reliée au volume de recombinaison (volume dans lequel deux atomes d'hydrogène peuvent former la molécule H_2) par $V = 1/\rho_f$. D'après [Adel et al. \(1989\)](#), ce modèle semble universel et indépendant du type de dépôt d'énergie (électronique ou nucléaire). [Marée et al. \(1996\)](#) ont complété l'exploitation de ce modèle en rajoutant une interprétation quantitative des paramètres d'ajustement.

L'équation 6.5 a été utilisée comme ajustement dans les figures 6.8 et 6.9 en laissant libres les paramètres σ_d et ρ_f . Les sections efficaces de destruction varient entre 10^{-17} cm^2 pour les pouvoirs d'arrêt électroniques les plus faibles et 10^{-14} cm^2 pour les pouvoirs d'arrêt électroniques les plus élevés. Les volumes de recombinaison augmentent également avec le pouvoir d'arrêt électronique. Ils varient entre 20 et une centaine d' \AA^3 , ce qui correspond à des volumes de sphères de quelques \AA de rayon. C'est compatible avec des rayons de trace supérieurs (de l'ordre du nanomètre, cf partie 6.1), montrant bien la création d'hydrogène atomique dans la trace. Dans le cas des suies, ces volumes de recombinaison contiennent typiquement une vingtaine ou une centaine d'atomes (si on considère une densité locale de 1.8 g.cm^{-3}). L'ajustement par l'équation 6.4 est meilleur que celui d'une simple exponentielle avec une asymptote nulle utilisée dans les travaux de [Mennella et al. \(2003\)](#) par exemple. Les valeurs de sections efficaces sont du même ordre de grandeur entre les HAC et les suies de type 3 (à hydrogénation principalement aliphatique). Ceci tend à montrer que malgré la présence d'unités polyaromatiques dans les suies, l'environnement local dans les chaînes aliphatiques des suies est semblable à l'HAC. On obtient ainsi les sections efficaces de destruction σ_d pour les différents pouvoirs

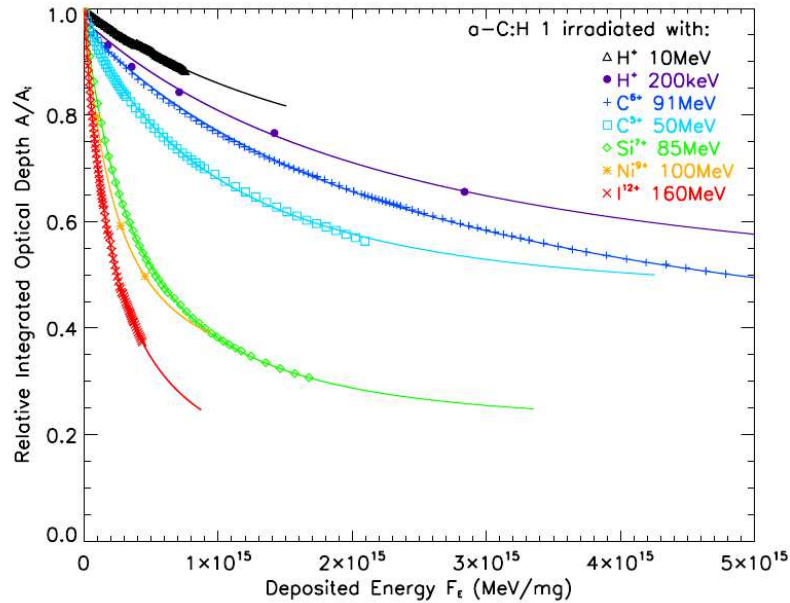


FIGURE 6.8 – Evolution de la profondeur optique intégrée de la bande d'élongation CH aliphatique de l'HAC 1 en fonction de l'énergie déposée F_E par les ions (points expérimentaux) et les ajustements associés (traits pleins) d'après l'équation 6.5 du modèle de recombinaison. La normalisation est faite à partir de la valeur avant irradiation. Source : Godard et al. (2011).

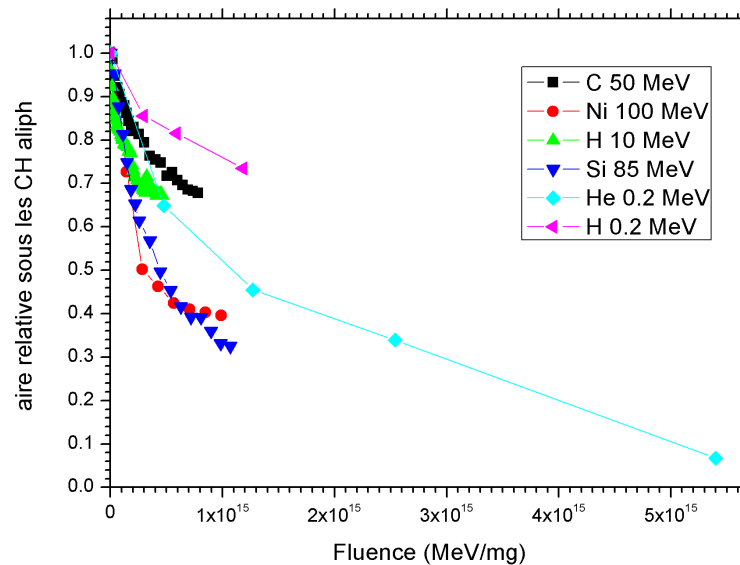


FIGURE 6.9 – Evolution de la profondeur optique intégrée de la bande d'élongation CH aliphatique de la suie aliphatique de type 3 en fonction de l'énergie déposée F_I par les ions (points expérimentaux) et les ajustements associés (traits pleins) d'après l'équation 6.5 du modèle de recombinaison. La normalisation est faite à partir de la valeur avant irradiation.

d'arrêt électroniques S_e pour les HAC et pour les suies aliphatiques. σ_d est une fonction croissante de S_e , selon la loi de puissance :

$$\sigma_d = K S_e^\alpha \quad (6.6)$$

avec S_e le pouvoir d'arrêt électronique en MeV/(mg/cm²) et σ_d en cm², $\alpha = 1.3 \pm 0.4$ et 1.0 ± 0.5 , $K = 5 \pm 4 \cdot 10^{-16}$ et $2.2 \pm 1.2 \cdot 10^{-15}$ pour les HAC et les suies respectivement. Ces valeurs sont compatibles avec le modèle de [Marée et al. \(1996\)](#) qui prédit une proportionnalité entre σ_d et S_e . La détermination de cette relation a notamment été possible grâce à la distribution de valeurs de pouvoirs d'arrêt électronique choisis expérimentalement (au travers des différents ions/énergies), toujours dans le souci de se rapprocher le plus possible de la distribution en éléments et en énergie des rayons cosmiques. Cette relation 6.6 est valable si $S_e \gg S_n$, sinon il faut prendre en compte la totalité du pouvoir d'arrêt S d'après [Baptista et al. \(2004\)](#).

Les hauts flux peuvent mener au chauffage de l'échantillon (thermal spike décrit en partie 6.1). Cependant [Brunetto et al. \(2004\)](#) estiment que l'augmentation de température dans le cas de l'irradiation ionique du diamant n'est que de 5-10 K à des flux de 10^{13} ions cm⁻² s⁻¹. Dans le cas de l'irradiation des HAC, l'irradiation avec deux flux différents n'a pas provoqué de changement de régime de déshydrogénation. La figure 6.10 montre le cas particulier de l'irradiation de la suie de type 3 avec des protons (H⁺) à 10 MeV. La rupture à $F_I = 1.7 \cdot 10^{14}$ MeV/mg est due au changement de flux (passage d'un flux de $6 \cdot 10^{12}$ à 10^{13} MeV/mg). La section efficace de destruction de la liaison CH aliphatique σ_d passe ainsi de $8.4 \cdot 10^{-16}$ mg/MeV à $2 \cdot 10^{-16}$ mg/MeV. Ceci montre la sensibilité du régime de destruction au flux des ions, et pose la question (i) du chauffage de l'échantillon suie (ii) et de la création de structures métastables sous le faisceau (liées à la dynamique du dépôt d'énergie) et qui disparaissent avec l'arrêt de l'irradiation ([Banhart, 1999](#), par exemple). Les fullerènes et nano-oignons peuvent subir ce genre d'évolution. Une étude de la concentration d'hydrogène en fonction de la fluence est présentée dans [Baptista et al. \(2004\)](#). Elle montre qu'il y a deux régimes différents de déshydrogénation : à basse et à moyenne/haute fluence. Pour une irradiation à N⁺ à 400 keV, cette rupture de régime se produit à 0.3 ions/Å², soit $3 \cdot 10^{15}$ ions/cm². On a typiquement tourné autour de cette valeur de fluence, ce qui va bien dans le sens de ce qui est observé dans la figure 6.10, à savoir une dépendance du régime de destruction au flux des ions.

L'arrêt de l'irradiation des HAC et de la suie aromatique (type 1) pendant quelques heures n'a pas induit de discontinuité remarquable. Ce n'est pas le cas pour la suie aliphatique. La figure 6.11 montre l'effet de l'arrêt des irradiations sur la transmission IR de la suie aliphatique. Alors que la transmission diminue normalement au cours de l'irradiation, dès que celle-ci est arrêtée, la transmission augmente (courbe rouge), et reste à cette valeur pendant plusieurs instants (non montré dans la figure 6.11 pour plus de clarté). Lorsque l'irradiation reprend, la transmission retrouve la valeur avant arrêt (courbe verte). Cette augmentation est également visible dans la figure 6.10 à la fluence de $3.2 \cdot 10^{14}$ MeV/mg, correspondant aux trois points enregistrés avec la même fluence. Ceci montrerait la formation de liaisons CH aliphatiques avec l'hydrogène atomique resté piégé dans le matériau lors de l'arrêt de l'irradiation. Comme évoqué précédemment, l'hypothèse de formation de structures métastables liées à la présence du faisceau pourrait en partie expliquer ce phénomène. Cette expérience n'a été effectuée que pour la suie aliphatique irradiée au proton à 10 MeV.

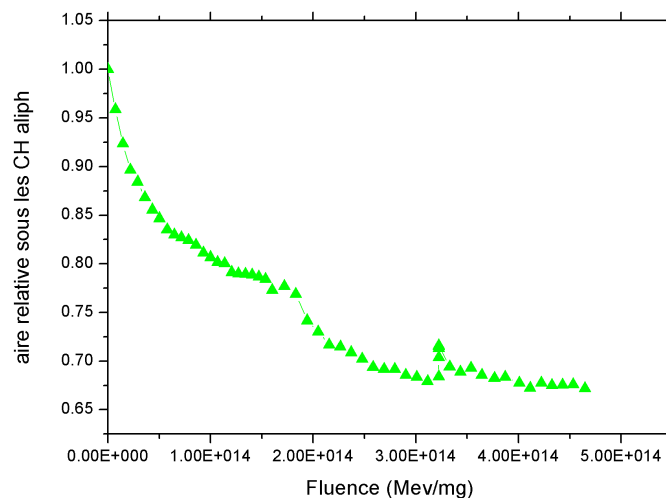


FIGURE 6.10 – Evolution de l'aire intégrée sous la bande d'élongation CH aliphatique de la suie aliphatique de type 3 en fonction de l'énergie déposée F_I par les ions dans le cas de l'irradiation à H^+ à 10 MeV. La rupture à $1.7 \cdot 10^{14}$ montre la sensibilité du régime de destruction. La normalisation est faite à partir de la valeur avant irradiation.

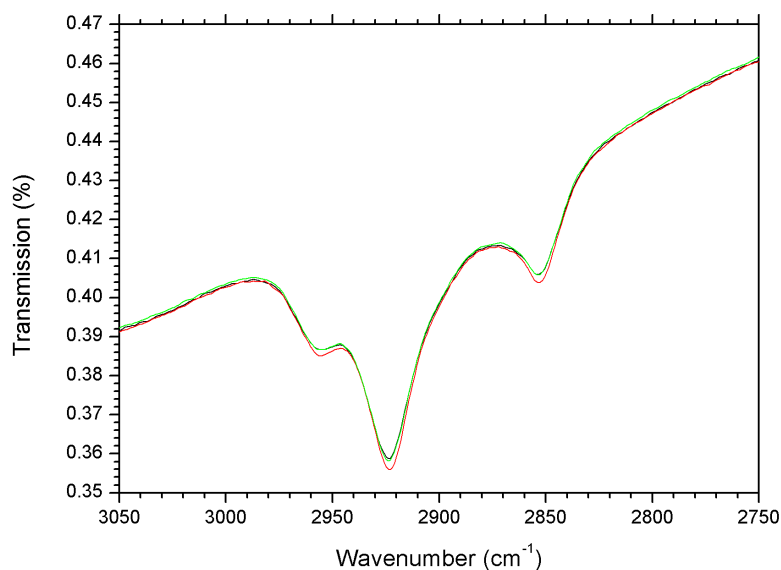


FIGURE 6.11 – Effet sur la transmission de l'arrêt de l'irradiation (cas d'une suie de type 3 irradiée au proton à 10 MeV) dans la région des CH aliphatiques ; *noir* : fluence de $7.8 \cdot 10^{15}$ ions/cm², *rouge* : même fluence (arrêt des irradiations) et *vert* : reprise des irradiations (fluence de $8.1 \cdot 10^{15}$ ions/cm²).

Dans le but de tester cette hypothèse et d'explorer la réactivité entre hydrogène atomique et liaisons pendantes dans le matériau, il faudrait faire l'expérience de soumettre les dépôts HAC et suie aromatique à une atmosphère d'hydrogène atomique. Au vu de la difficulté à produire celui-ci, nous avons utilisé de l'hydrogène moléculaire (H_2). Nous avons exposé les dépôts à une atmosphère d' H_2 pendant 1h, juste après irradiation. Aucune modification dans le spectre IR en transmission n'a été observée, ce qui est bien

conforme au modèle de Marée (diffusion de H_2 dans le matériau). La réactivité avec H_2 n'a donc pas été mesurée, ce qui ne permet pas de conclure quant à la réactivité avec l'hydrogène.

Dans le cas des suies aromatiques (1) et mixtes (2a), le comportement sous irradiation ionique est encore plus complexe. La figure 6.12 montre l'évolution des trois principaux types de bandes CH en fonction de la fluence, pour différentes suies et faisceaux. Les sections efficaces des différentes bandes sont prises en compte. D'une manière générale, on observe une augmentation des CH aliphatiques avec la fluence. Elle se termine par une diminution des CH aliphatiques en fonction de la fluence, bien visible dans le cas de l'irradiation de la suie 1 au Si^{7+} . On rejoint donc le régime de destruction des CH aliphatiques décrit auparavant. La diminution des CH aliphatiques n'est pas toujours visible si les valeurs de fluence ne sont pas assez grandes (cas de la suie de type 1 irradiée au C^{6+} à 91 MeV). En ce qui concerne les CH aromatiques et acétyléniques, d'une manière générale, ils diminuent quand la fluence augmente. L'équation 6.5 est utilisée pour ajuster l'évolution des CH aromatiques, acétyléniques et aliphatiques. Pour les CH aromatiques et acétyléniques (qui diminuent) on a $A_i > A_f$ et pour les CH aliphatiques (partie croissante) on a $A_i < A_f$ avec A_i et A_f les valeurs des absorbances intégrées initiales et à dose infinie. Cette augmentation des CH aliphatiques dans le cas de l'irradiation de la suie aromatique contrairement à la diminution des CH aliphatiques pour la suie ne comportant que cette hydrogénation pourrait paraître contradictoire au premier abord. Une explication à ce comportement similaire de déshydrogénation pour les HAC et les suies aliphatiques serait que le carbone lié à de l'hydrogène ne comporte qu'une seule hybridation et une densité d'hydrogène similaire. Par contre, pour la suie à hydrogénation principalement aromatique (mais également faiblement acétylénique et aliphatique), des réorganisations structurales sont permises, comme par exemple la formation de liaisons carbone aliphatique-hydrogène, liaisons les plus faibles² parmi les 3 donc les plus faciles à reformer. Il a été vérifié que dans le cas des irradiations au C^{5+} à 50 MeV, la somme de l'aire sous les CH aliphatiques et celle sous les CH acétyléniques se compense et reste donc constante au cours de l'irradiation, montrant encore une réorganisation possible au cours de l'irradiation. Les liaisons des chaînes aliphatiques seraient donc en permanence détruites par l'apport d'énergie ionique, et reformées par piégeage de l'hydrogène atomique, en compétition avec la formation de la molécule H_2 . Une illustration de ce processus peut être trouvée dans Conway et al. (1998) (cas de carbones amorphes chauffés).

6.3.2 Evolution des autres régions spectrales

Comme nous venons de le voir dans la partie précédente, l'HAC 1 et la suie 3 n'ont qu'un seul type d'hydrogénation (aliphatique), donc il peut difficilement y avoir une réorganisation impliquant de l'hydrogène du matériau. Dans les suies de type 1 et 2a, la situation est toute autre vu que les hydrogènes "voient" les trois types de liaisons avec le carbone (simple, double et triple), ouvrant donc la porte à de complexes réorganisations (principalement une diminution des CH aromatiques et acétyléniques et une augmentation du nombre de CH aliphatiques).

L'évolution du rapport de l'intensité de la bande à $3.3 \mu m$ sur tous les CH en fonction de la position de la bande $C=C$ aromatique vers 1600 cm^{-1} ($6.2 \mu m$) a déjà été exposée

2. l'énergie de liaison $C(sp^3)-H$ est 4.31 eV et celle de $C(sp^2)-H$ est 4.35 eV d'après Akkerman et al. (1996).

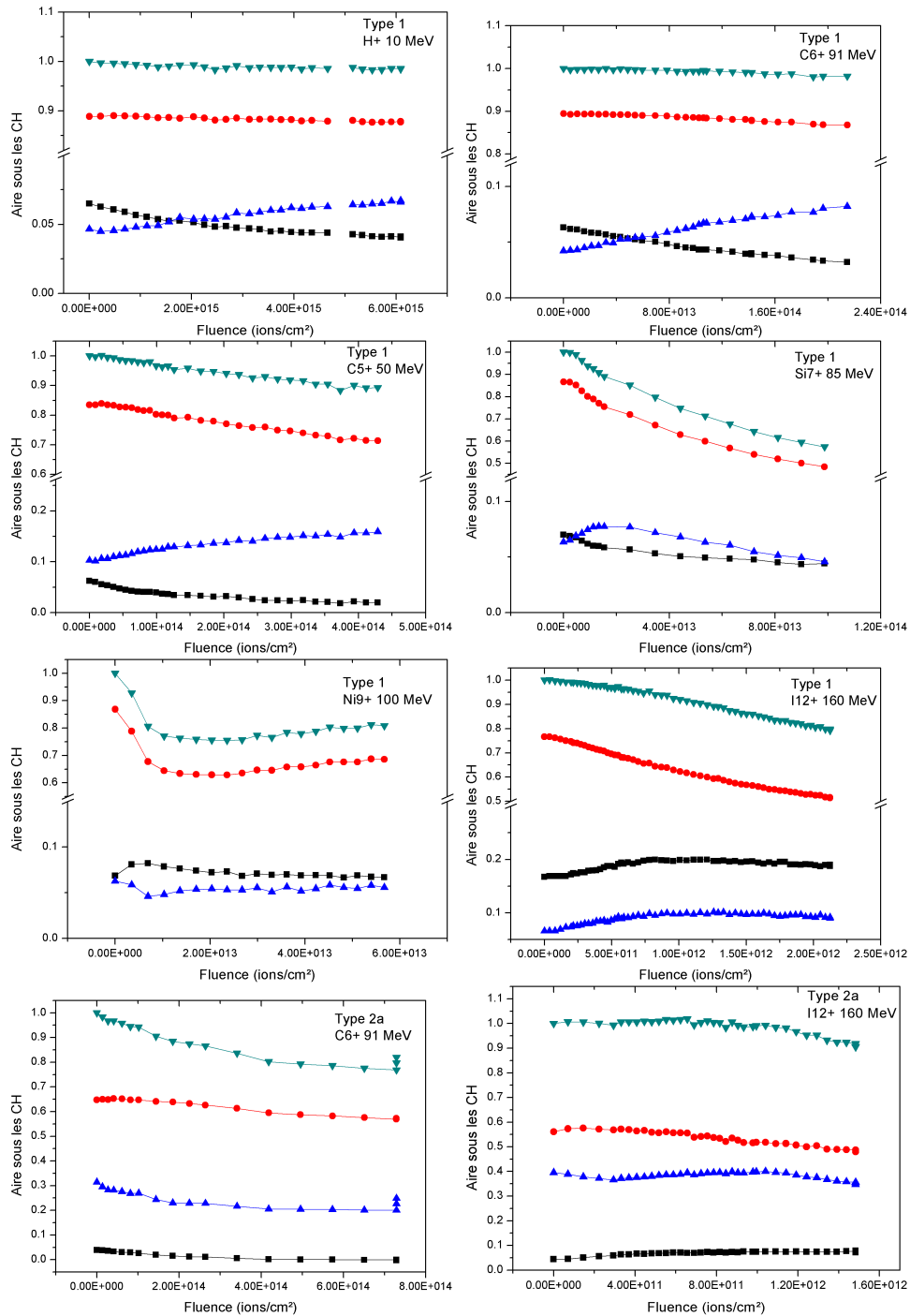


FIGURE 6.12 – Evolution de l'aire sous les trois types principaux de bandes CH (acétyléniques en noir, aromatiques en rouge et aliphatiques en bleu et tous les CH en vert) en fonction de la fluence. Le type de suie (aromatique -1- ou mixte - 2a-) ainsi que l'ion sont indiqués en haut de chaque graphique. D'une manière générale, les bandes CH acétyléniques et aromatiques sont détruites au cours de l'irradiation alors que la bande CH aliphatique est formée de manière effective.

en chapitre 1. La figure 6.13 montre cette même évolution complétée par l'évolution des échantillons au cours de leur irradiation. L'évolution aux faibles fluences se retrouve dans la diversité des échantillons que l'on peut produire. Par contre, pour les fluences les plus élevées, la position de la bande est décalée vers le rouge tout en conservant un fort taux d'hydrogène aromatique. Les chemins d'évolution (sous irradiation ionique) et les chemins de croissance (conditions de production) diffèrent donc.

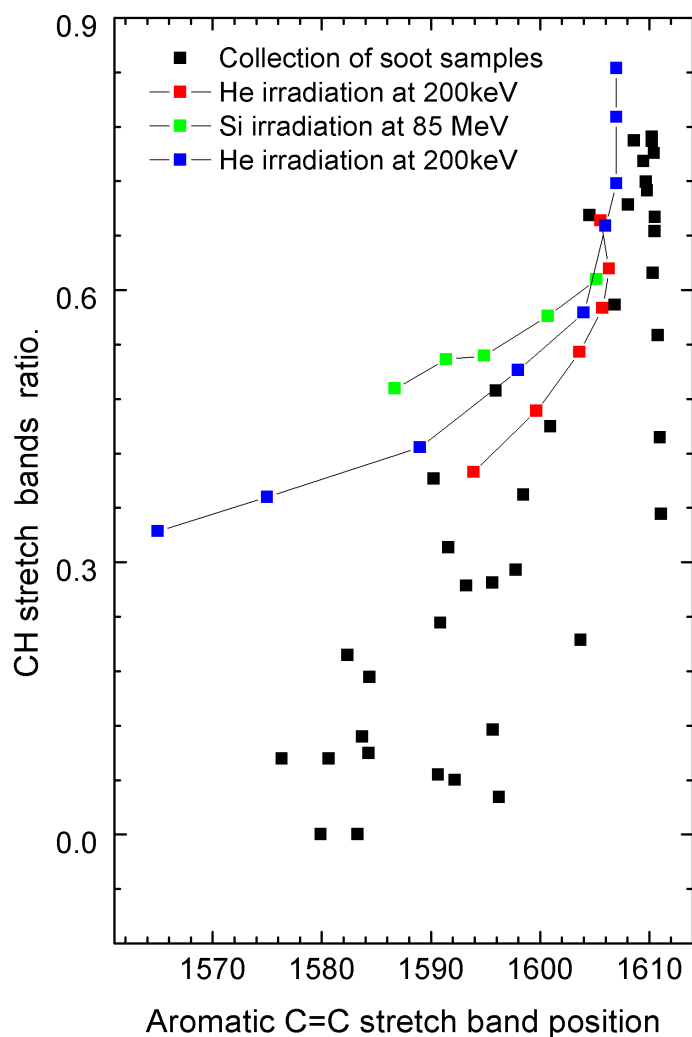


FIGURE 6.13 – Evolution du rapport de l'intensité de la bande à $3.3 \mu\text{m}$ sur tous les CH en fonction de la position de la bande C=C aromatique vers 1600 cm^{-1} avec différentes conditions de production (noir) et au cours de l'irradiation (couleur). La fluence augmente de la droite vers la gauche du graphique.

Dans les irradiations au Tandem à relativement basse fluence, il n'y a pas d'augmentation distinguée d'une bande à 1250 cm^{-1} , sauf pour l'échantillon irradié au nickel. Il ne semble pas raisonnable de faire l'évolution au cours de l'irradiation des positions des bandes à 1250 cm^{-1} en fonction de celle à 1600 cm^{-1} , de par la difficulté à faire un ajustement sur une bande sous-jacente, même si elle apparaît ensuite au cours de

l'irradiation. Par contre dans la figure 6.14, la poussée de cette bande de défauts et la déshydrogénation quasi-totale sont très prononcées. En effet, les elongations CH aliphatiques disparaissent totalement et les modes hors plans sont très déformés. Seul reste un squelette carboné, se traduisant par le massif dans la zone $1700-900\text{ cm}^{-1}$. La carbonisation de la suie est très bien mise en avant dans cet exemple. Les plus grosses modifications du matériau observées sont donc après irradiation à Catane, dans un régime principalement nucléaire. La question se pose alors de savoir si le régime nucléaire dans les irradiations au Tandem, bien que beaucoup plus faible que le régime électronique (table 6.1), n'est pas l'acteur principal des (faibles) modifications observées. En effet, pour les matériaux à hydrogénation à dominante aromatique, les électrons sont délocalisés au niveau du feuillet aromatique, ce qui se traduit par une grande conductivité électrique (et thermique). Ceci pourrait expliquer le faible effet des ions lourds avec un pouvoir d'arrêt principalement électronique sur la réorganisation chimique au sein du matériau carboné. D'où la nécessité de prendre en compte la totalité du pouvoir d'arrêt S , comme suggéré par [Baptista et al. \(2004\)](#). [Banhart \(1999\)](#) propose également la formation de liaisons sp^3 ou de ponts aliphatiques suite à la présence d'atomes de carbone interstitiels ou à la formation de feuillets aromatiques interstitiels (exemple du graphite irradié en régime nucléaire). Le terme interstitiel réfère au rajout, sous irradiation en régime nucléaire (importance des collisions), d'atomes ou feuillets entre les feuillets formant initialement le matériau. Cette observation montre encore l'augmentation des elongations C-C sp^3 , se traduisant par l'augmentation de la largeur de la bande à 1250 cm^{-1} .

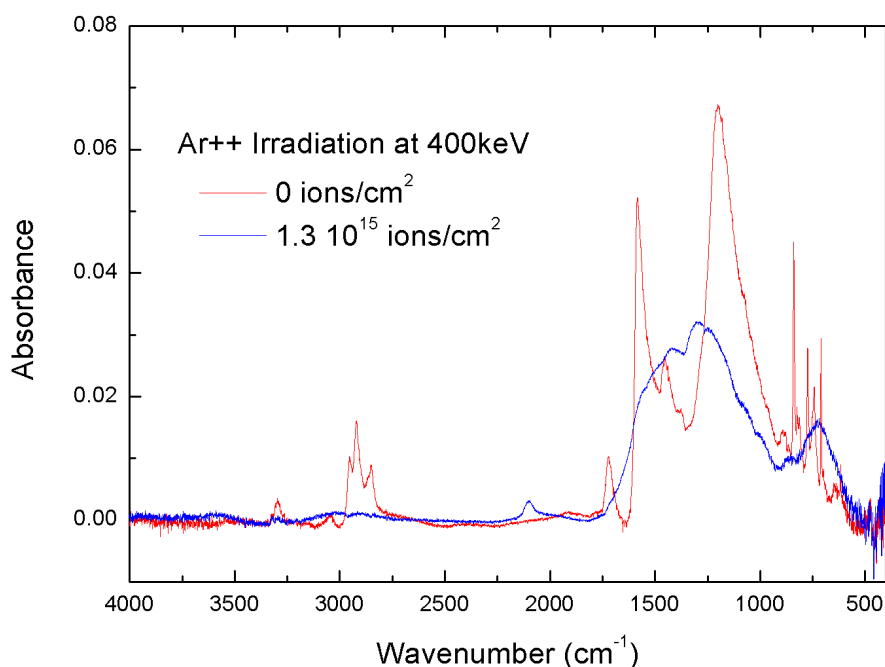


FIGURE 6.14 – Spectre IR avant et après irradiation à $1.3 \cdot 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$ en Ar^{2+} .

Pour finir la discussion sur l'apparition de la bande de défauts à 1250 cm^{-1} sous irradiation ionique, on peut citer [Chuvilin et al. \(2010\)](#) qui ont observé en temps réel

la transformation d'un feuillet de graphène en fullerène sous un faisceau d'électrons de microscope en transmission. L'irradiation électronique peut donc provoquer la transformation de cycles à 6 atomes de carbones en cycles à 5 atomes de carbone, qui participent à la signature infrarouge à 1250 cm^{-1} . C'est une étape possible de formation d'un nano-oignon, structure souvent observée après irradiations.

En ce qui concerne la région des modes hors plans, ils diminuent au cours de l'irradiation, montrant encore une fois la déshydrogénation du matériau. Cependant le mode solo diminue moins vite que les autres modes, de telle sorte que le mode solo qui était le moins intense des hors plans avant irradiation devient le plus intense après irradiation. Ceci est illustré dans la figure 6.15 montrant l'augmentation du rapport de la bande solo sur tous les modes hors plans en fonction de la fluence dans le cas de l'échantillon de type 1 irradié en Si^{7+} à 85 MeV. Ceci a également été observé après irradiation UV à 248 nm à 100 mJ/cm^2 d'une suie de type 3 (thèse d'Anh Tuan Cao). L'apport d'énergie photonique et ionique induit donc des changements similaires dans le matériau, notamment une déshydrogénation. L'intérêt astrophysique pour ces deux processus est prépondérant, et sera discuté plus en détail dans la partie 6.5.

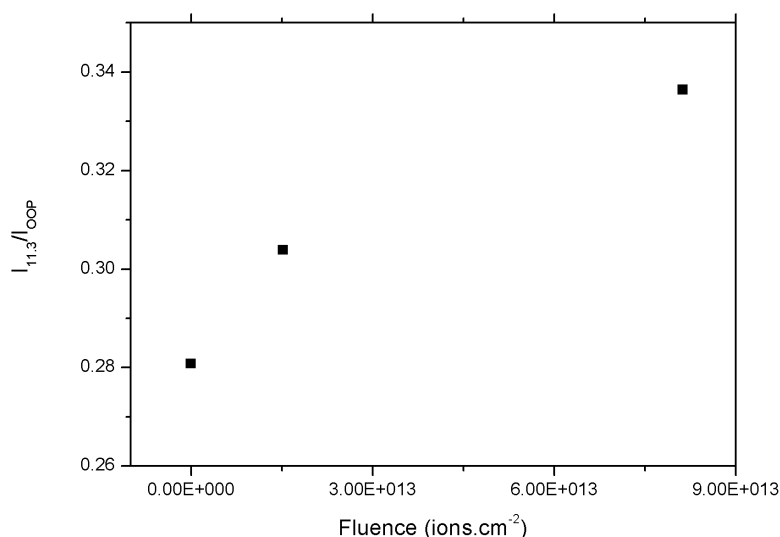


FIGURE 6.15 – Augmentation du rapport de la bande solo sur tous les modes hors plans en fonction de la fluence. L'échantillon de type 1 est irradié en Si^{7+} à 85 MeV.

6.4 Diagnostics Raman-MET ex-situ

Pour chaque échantillon irradié en 2009, nous avons enregistré des spectres Raman en deux points du dépôt : dans la zone non irradiée et dans la zone irradiée. L'irradiation au silicium n'a provoqué pratiquement aucune variation dans les positions, largeurs et rapports d'intensité, dans la limite de confiance de l'ajustement (fig. 6.16). Par contre l'intensité et la largeur de la bande D3 vers 1500 cm^{-1} a beaucoup augmenté sous irradiation par les ions Ni^{9+} (fig. 6.17). Ceci montre bien une augmentation du nombre de défauts, en accord avec la spectroscopie IR. Le pouvoir d'arrêt nucléaire supérieur pour les irradiations au Ni^{9+} par rapport au Si^{7+} pourrait expliquer la plus grande modification des spectres Raman.

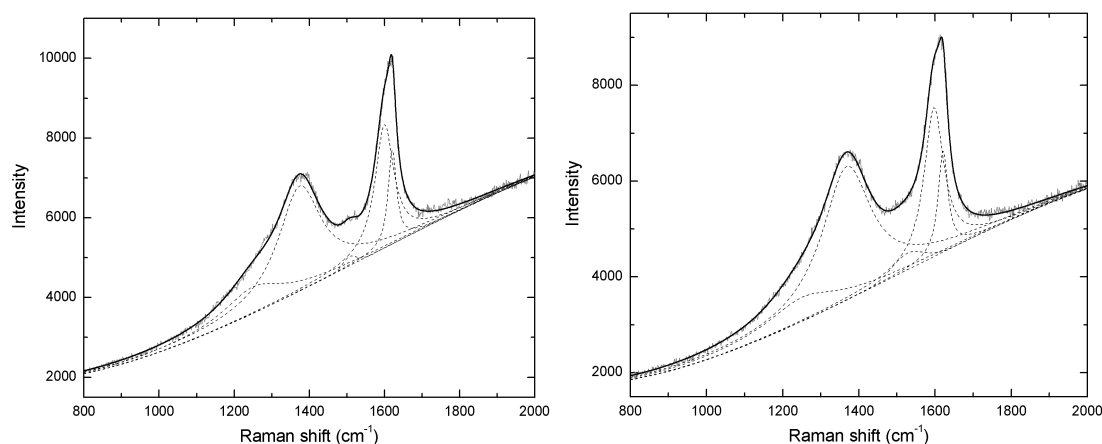


FIGURE 6.16 – Spectre raman avant irradiation (à gauche) et après irradiation à $8 \cdot 10^{13}$ ions.cm $^{-2}$ en Si $^{7+}$ (à droite).

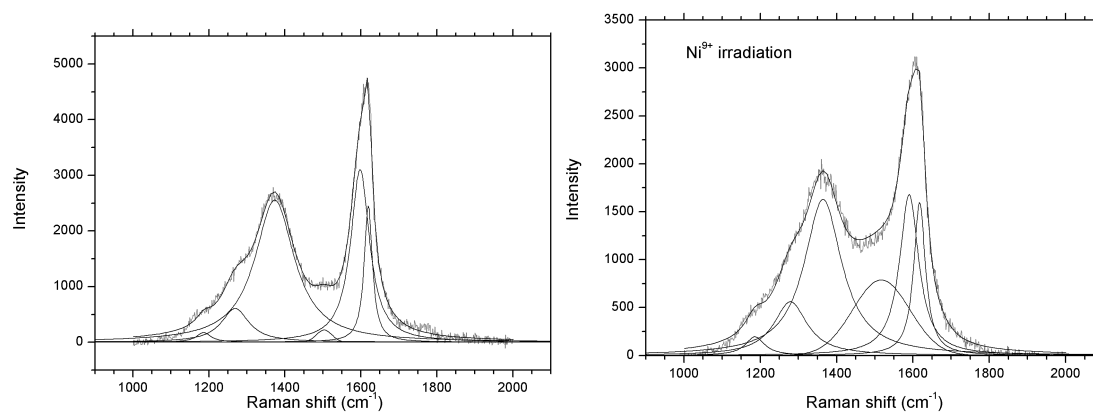


FIGURE 6.17 – Spectre raman avant irradiation (à gauche) et après irradiation à $5.7 \cdot 10^{13}$ ions.cm $^{-2}$ en Ni $^{9+}$ (à droite). L'augmentation de l'intensité et de la largeur de la bande D3 vers 1500 cm^{-1} est très nette. Le continuum de fluorescence est soustrait.

La structure à l'échelle de la dizaine de nanomètres de la suie aromatique est modifiée par irradiation au Si $^{7+}$ à 85 MeV (régime principalement électronique), ce qui est visible dans la figure 6.18 (en haut). La figure 6.18 (en bas) à un grandissement plus fort présente beaucoup plus de zones amorphes qu'avant irradiation et très peu de domaines cohérents. Ces images sont à comparer avec la suie non irradiée de la figure 5.21 (sample 1).

La comparaison des images METHR avant (en haut dans la figure 6.19) et après irradiation à l'I $^{12+}$ à 160 MeV (en bas dans la fig. 6.19) montre également une amorphisation due à l'irradiation ionique, dans le cas de la suie mixte 2b. En effet, après irradiation les feuillets sont plus courts et la structure du matériau est moins organisée.

Le même type d'effet, à savoir une amorphisation sous irradiation ionique, est donc révélé par les images METHR pour les suies de type 1 et 2b. Toute cette analyse tend à conclure que l'irradiation ionique induit une carbonisation et une amorphisation de la suie quand les unités polyaromatiques ne contiennent pas trop de défauts. Dans le cas des suies de type 3, les structures de type fullerénique, qui comprennent des défauts, sont renforcées sous irradiation (non montré).

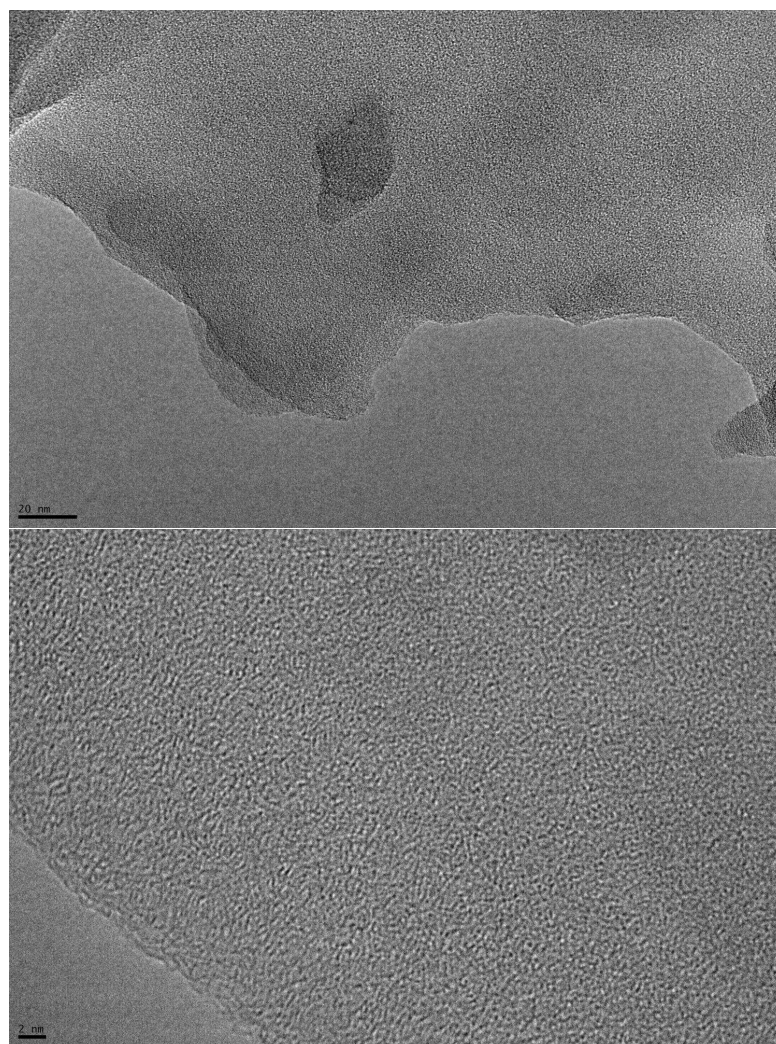


FIGURE 6.18 – METHR de la suie de type 1 à hydrogénation aromatique après irradiation au Si^{7+} à 85 MeV à un grandissement $\times 100\,000$ (*en haut*) et $\times 500\,000$ (*en bas*).

L'augmentation du courant d'électrons du METHR a provoqué un gros changement structural des suies, par irradiation électronique (figure 6.20 de haut en bas). On voit clairement les USB apparaître, menant à la formation d'un nano-oignon (en bas). La taille du faisceau électronique est typiquement de 10 à 20 nm. L'hypothèse d'un effet thermique ayant pour conséquence une désorption des molécules de type PAH collées aux suies n'est pas à exclure. Ceci pourrait expliquer la succession d'images avec des feuillets de plus en plus longs par interaction avec le faisceau électronique, plus qu'une restructuration à proprement parler. Pour une revue sur les effets d'irradiation électronique sur les structures carbonées, on se référera à [Banhart \(1999\)](#). Le METHR étant pour nous un outil de diagnostic plus qu'un outil de modifications, nous ne nous sommes pas attardés sur ce phénomène et nous avons donc veillé à ne pas dépasser cette densité de courant de 400 pA/cm^2 qui peut modifier les suies sous le faisceau d'électrons et surtout nous avons réduit le temps d'interaction entre le faisceau d'électrons et les suies.

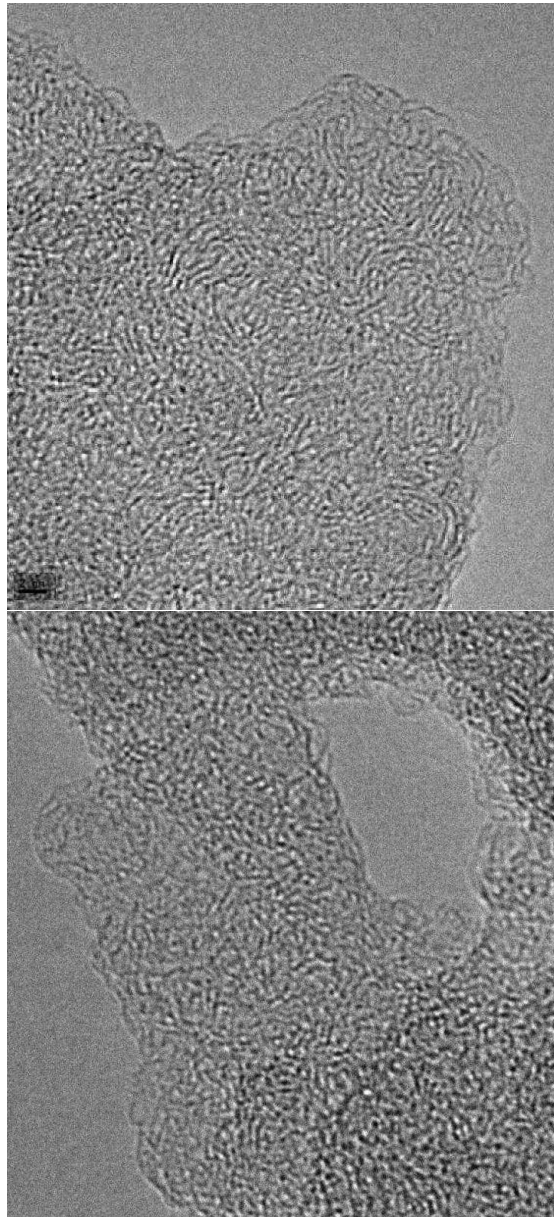


FIGURE 6.19 – METHR de la suie de type 2b à hydrogénation mixte avant irradiation (*en haut*) et après irradiation à l'I¹²⁺ à 160 MeV (*en bas*). Le trait noir représente 2 nm (grandissement $\times 500\,000$).

6.5 Implications astrophysiques

Le positionnement du problème de la destruction de la liaison carbone aliphatique-hydrogène est le suivant : dans le milieu diffus, une bande d'absorption à $3.4\ \mu\text{m}$ est observée, ce qui atteste la présence de la liaison carbone aliphatique-hydrogène ; a contrario, dans le milieu dense elle n'est plus observée. Etant donnée la rapidité du passage de la poussière d'une phase à l'autre du milieu interstellaire, le mécanisme de destruction de la liaison CH doit également se produire sur cette même échelle de temps. Les sections efficaces de destruction des liaisons entre carbone aliphatique et hydrogène (cf partie

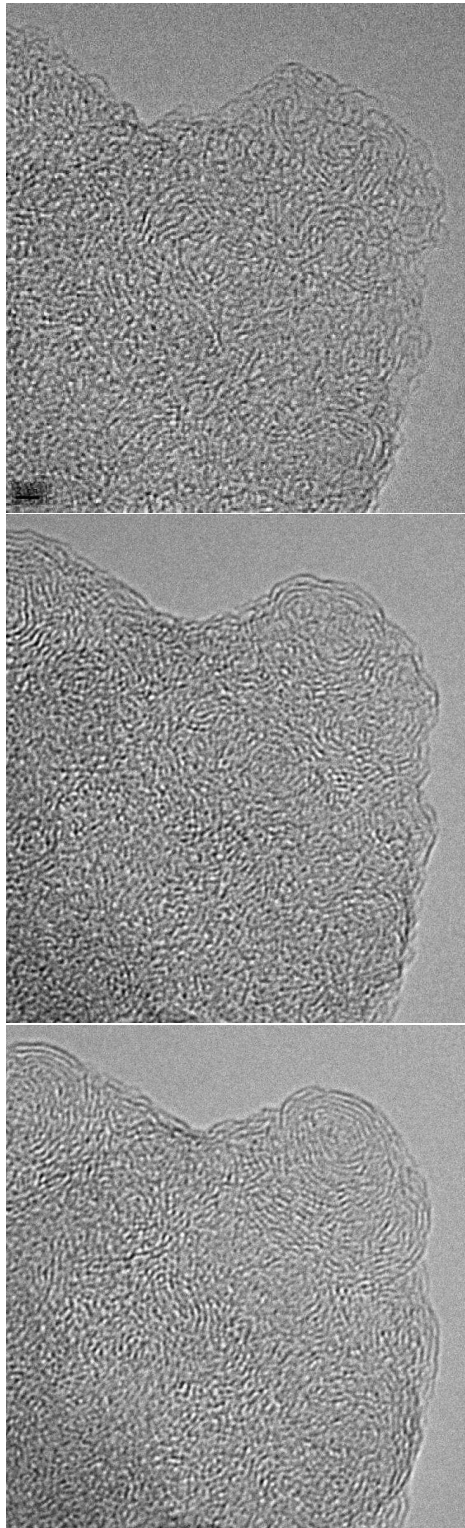


FIGURE 6.20 – METHR de la suie de type 2b (non irradiée par des *ions*) et effet inattendu d'irradiation sous faisceau *électronique* pendant 2 minutes pour chaque image à un courant de 400 pA/cm^2 . Le trait noir représente 2 nm (grandissement $\times 500\,000$).

6.3.1) sont insérées dans un modèle astrophysique afin d'en déduire une durée de vie des nuages interstellaires sous irradiation ionique uniquement. Le dépôt d'énergie dans le contexte astrophysique est principalement de type électronique. Le développement de ce modèle astrophysique a principalement été fait par Marie Godard et est publié dans [Godard et al. \(2011\)](#).

L'exploitation des données expérimentales donne donc accès aux sections efficaces de destruction σ_d de la liaison entre carbone aliphatique et hydrogène pour un ion de numéro atomique Z et d'énergie par nucléon E_A . D'après l'équation 6.6 on a accès aux sections efficaces pour tous les numéros atomiques Z et les énergies par nucléon E_A (via le calcul du pouvoir d'arrêt électronique grâce au logiciel SRIM).

On en déduit le taux de destruction des analogues par toute la distribution de rayons cosmiques $R_{d,CR}$ ([Mennella et al. \(2003\)](#)) :

$$R_{d,CR} = 4\pi \sum_Z \int \sigma_d(Z, E_A) \frac{dN}{dE_A}(Z, E_A) dE_A \quad (6.7)$$

où $\frac{dN}{dE_A}(Z, E_A)$ est le flux différentiel d'un rayon cosmique de numero atomique Z et d'énergie par nucléon E_A en particules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1} (\text{MeV}/\text{nucleon})^{-1}$. Il est obtenu à partir de l'abondance relative des rayons cosmiques donnée par le code GALPROP (<http://galprop.stanford.edu/>). On trouve $R_{d,CR} = 1.6 \cdot 10^{-16} \text{s}^{-1}$, qui est un ordre de grandeur inférieur aux valeurs trouvées par [Mennella et al. \(2003\)](#) qui n'ont pas pris en compte la limite physique de déshydrogénation. Ceci correspond à une destruction de 10 à 20 % de la composante CH aliphatique au bout de $3 \cdot 10^7$ ans, durée de vie typique d'un nuage interstellaire dans le milieu diffus (fig. 6.21). La moitié de la destruction environ est due à l'action de l'élément hydrogène. Il faut attendre quelques 10^8 ans pour atteindre la destruction asymptotique de cette composante. Ceci prouve donc que les rayons cosmiques ne sont pas les acteurs principaux de la destruction de la composante aliphatique. Le rôle des rayonnements UV durs en serait alors la cause, ce que nous discutons ici plus en détails. Le temps caractéristique de destruction par les UV est en effet 5 ordres de grandeur inférieur ($4 \cdot 10^3$ ans, [Godard et al. \(2011\)](#)) à celui de destruction par les rayons cosmiques. Le temps caractéristique de formation est inférieur ($2 \cdot 10^3$ ans, [Godard et al. \(2011\)](#)), ce qui privilégie donc la formation de la liaison CH sur sa destruction et explique bien l'observation de cette liaison dans les régions diffuses. [Mennella \(2006\)](#) ont trouvé une section efficace de formation de liaisons CH aliphatiques de $(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$ à 300 K. La formation de ces liaisons est possible par interaction des carbones amorphes hydrogénés avec de l'hydrogène neutre (décharge micro-ondes dans H_2). Les sections efficaces de formations de liaisons CH aliphatiques (avec l'hydrogène atomique diffusant dans le matériau) que l'on a trouvées sont beaucoup plus fortes (de l'ordre de 10^{13}cm^2 , cf partie 6.3.1). Ceci pourrait être expliqué par une interaction plutôt surfacique dans l'expérience de [Mennella \(2006\)](#) alors qu'elle est volumique dans nos expériences, ou encore à la différence de flux et donc de fluence (10^{18} ions/ cm^{-2} pour [Mennella \(2006\)](#) et 10^{14} ions/ cm^{-2} pour nos irradiations au silicium). Une autre problématique très intéressante pour le milieu astrophysique est celle de la formation de la molécule H_2 , souvent présentée comme se passant à la surface des grains. Nous avons vu dans cette partie qu'un mécanisme efficace de formation par irradiation ionique et recombinaison dans le volume du matériau existe (modèle de [Adel et al. \(1989\)](#); [Marée et al. \(1996\)](#)). Une énergie d'activation des CH aliphatiques très basse (6 meV à ≈ 70 K) a été trouvée par [Mennella \(2006\)](#). C'est bien plus bas que la barrière d'activation pour

la chimisorption d'atomes d'H sur du graphite (0.2 eV d'après [Jeloaica et Sidis \(1999\)](#) par exemple). [Ivanovskaya et al. \(2010\)](#) ont cependant trouvé que cette barrière de chimisorption d'un atome d'hydrogène pouvait être réduite à l'ordre du millielectronvolt si la surface graphitique présente un défaut soit sous forme de cycle pentagonal soit par la présence d'un atome de carbone supplémentaire formant donc une liaison sp^3 . Le fait que l'énergie d'activation des CH aliphatiques soit inférieure à la barrière d'activation pour la chimisorption d'atomes d'H sur du graphite (liaisons C=C aromatiques) privilégie les liaisons CH aliphatiques sur les liaisons CH aromatiques.

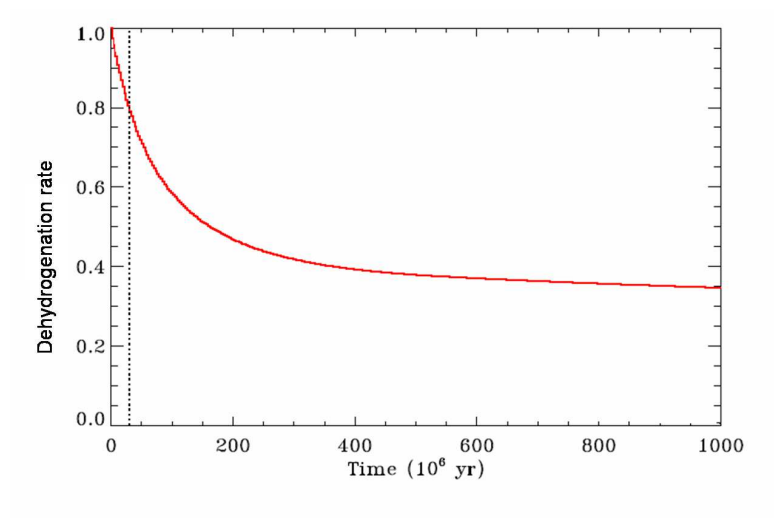


FIGURE 6.21 – Simulation de la diminution du taux d'hydrogène dans la poussière interstellaire de type aliphatique sous l'action des rayons cosmiques uniquement. La déshydrogénation est asymptotique d'après le modèle de [Marée et al. \(1996\)](#). La ligne verticale correspond à la durée de vie typique d'un nuage ($3 \cdot 10^7$ ans). Adapté de [Godard et al. \(2011\)](#)

La table 6.3 donne les pouvoirs d'arrêt électroniques des rayons cosmiques traversant des HAC, d'après [Godard et al. \(2011\)](#).

| Elément | Intervalle de pouvoir d'arrêt électronique S_e ($MeV/(mg/cm^2)$) |
|---------|--|
| H | 0.002-0.9 |
| He | 0.007-2 |
| O | 0.1-10 |
| Fe | 1-40 |

TABLE 6.3 – Les pouvoirs d'arrêt électroniques des rayons cosmiques traversant des carbones amorphes hydrogénés, d'après [Godard et al. \(2011\)](#).

Une synthèse des temps caractéristiques de destruction de la poussière interstellaire par les rayons cosmiques et les photons UV dans les différentes phases du milieu interstellaire est présentée en figure 6.22. Dans le milieu diffus où l'absorption de la bande à $3.4 \mu m$ est observée, le taux de formation de liaisons CH est supérieur au taux de destruction des liaisons CH par les rayonnements UV. La destruction par les rayons cosmiques est négligeable dans ces régions ([Godard et al. \(2011\)](#)). La formation de liaisons CH est rendue possible par la présence d'hydrogène atomique. [Mennella et al. \(2002\)](#) ont

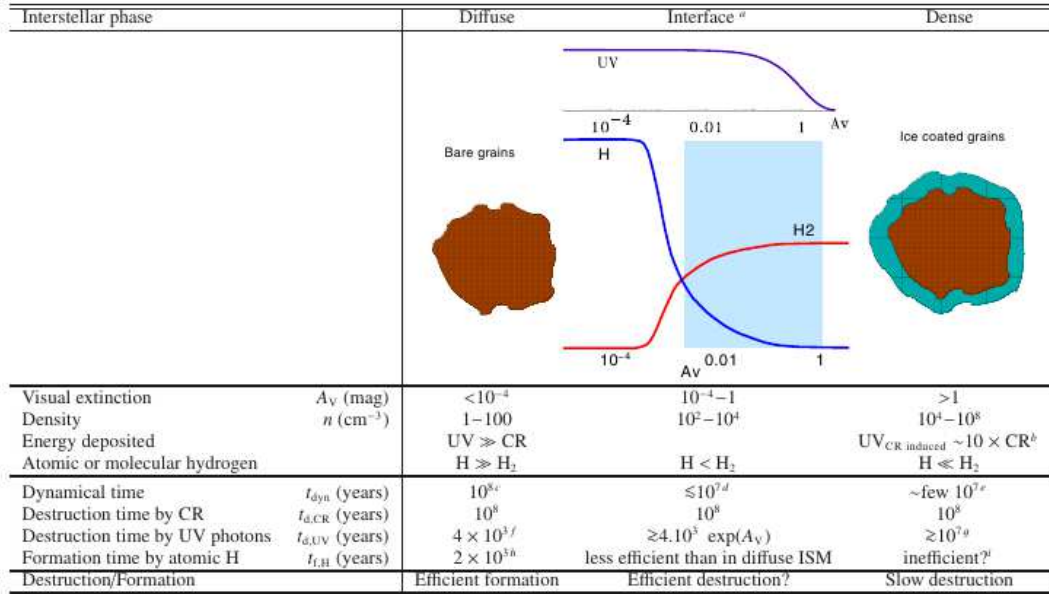


FIGURE 6.22 – Synthèse des temps caractéristiques de destruction de la poussière interstellaire par les rayons cosmiques et les photons UV dans différents milieux. Source : [Godard et al. \(2011\)](#).

montré que l'équilibre entre l'hydrogénation et la déshydrogénation par les UV dans le milieu diffus est très vite atteint (10^4 ans), et est indépendant de la concentration initiale en hydrogène. Cet équilibre est tel que le matériau contient 65 % du nombre maximal de liaisons CH. En ce qui concerne le milieu dense, le taux de formation de liaisons CH est diminué tout d'abord car la plupart de l'hydrogène est sous forme de H_2 . De plus, les basses températures dans ces régions impliquent des sections efficaces de formations de liaisons hydrogène plus faibles ([Mennella, 2006](#)) et la couche de glace qui peut recouvrir les grains l'inhibe également. En ce qui concerne les processus de destruction, les photons UV ne peuvent plus pénétrer dans ces zones denses. Seuls les rayons cosmiques le peuvent et détruisent donc les quelques liaisons CH, sur une échelle de temps longue. Cependant l'absence d'observation de la bande à $3.4 \mu\text{m}$ en absorption implique une destruction totale de la liaison. Le taux de destruction par les rayons cosmiques est trop faible pour expliquer cette destruction totale en un temps égal à la durée de vie du nuage. Si on exclut tout autre apport d'énergie que les rayons cosmiques et les photons UV, on conclut alors que la poussière interstellaire est principalement détruite à l'interface entre le milieu diffus et le milieu dense. En effet, les photons UV sont présents dans cette zone mais l'hydrogène est sous forme moléculaire (H_2), ce qui implique que la déshydrogénation (destruction de liaisons CH) prévaut sur l'hydrogénation (formation de liaisons CH). Il existe très peu d'observations de ces régions (car elles sont très difficiles à observer).

En ce qui concerne les autres régions spectrales, une étude récente de [Tappe et al. \(2012\)](#) montre l'apparition des modes hors plans C-C-C du plateau à $15-20 \mu\text{m}$ et la disparition totale des modes hors plans des PAH dans un reste de supernova dans le grand nuage de Magellan. Ceci montre bien la déshydrogénation pouvant être totale dans ce genre de milieu extrême, et la persistance de structures carbonisées présentant une bande à $7.7 \mu\text{m}$ et un plateau à $15-20 \mu\text{m}$. L'échantillon très modifié par l'irradiation

en Ar^{2+} et très déshydrogéné (fig. 6.14) tend vers le même genre de spectre qu'observé dans [Tappe et al. \(2012\)](#). Au cours de l'irradiation par des ions Si, la largeur à mi-hauteur de la bande solo (à 884 cm^{-1} soit $11.3 \mu\text{m}$) a augmenté de 33 à 40 cm^{-1} soit de 0.42 à $0.51 \mu\text{m}$. Cela semble en contradiction avec l'observation de [Boersma et al. \(2012\)](#) de l'augmentation de la largeur de la bande solo avec la distance à l'étoile dans la barre d'Orion. En effet, la bande est plus large aux grandes distances qui témoignent de régions moléculaires protégées des rayonnements. Cependant les sources d'énergie dans cette région peuvent être multiples, rendant l'interprétation des spectres compliquée. La figure 6.15 montre l'augmentation de l'intensité de la bande solo par rapport aux autres bandes hors plan au cours de l'irradiation. Ceci montre la déshydrogénation au niveau des cycles aromatiques ainsi que l'augmentation de l'effet de réticulation. Par contre, cette évolution semble en opposition avec la diminution du rapport entre la bande solo et toutes les autres bandes hors plan quand la distance à l'étoile augmente.

6.6 Conclusions

Les expériences d'irradiations ioniques de la matière carbonée (HAC et suies), couplées au diagnostic IR, ont permis de simuler le mécanisme de destruction de la poussière interstellaire par les rayons cosmiques. Les sections efficaces de destruction des liaisons entre carbone aliphatique et hydrogène sont calculées pour différents pouvoirs d'arrêt. Elles sont ensuite insérées dans un modèle astrophysique, ce qui permet de déduire que 10 à 20 % des CH aliphatiques à peine sont détruits au bout de la durée de vie typique d'un nuage interstellaire dans le milieu diffus ($3 \cdot 10^7$ ans). La destruction de cette liaison s'effectue donc principalement par les photons UV, à l'interface entre milieu diffus et dense.

En ce qui concerne les autres régions spectrales, la restructuration chimique en réponse à l'énergie déposée est complexe, montrant une augmentation des bandes liées au squelette carboné dans la région des C sp³ et un transfert possible de l'hydrogène vers les liaisons CH aliphatiques. Les modifications induites par irradiations ioniques de carbone amorphe, diagnostiquées ici et dans [Mennella et al. \(2003\)](#) par absorption IR in situ, s'étendent jusqu'aux UV ([Mennella et al., 1997](#)). Le diagnostic Raman, dont les données sont peu exploitées dans ce chapitre, donne des informations quant à l'augmentation du degré d'ordre (si la cible est amorphe avant irradiation) ou au contraire sa diminution (si la cible de départ est graphitique) ([Baratta et al., 1996](#)). Les chemins d'évolution (ce chapitre) et de croissance (chapitre 5), observés à travers la déshydrogénation et la position de la bande C=C, diffèrent. Une évolution vers un matériau commun entre carbones amorphes et suies pourrait être induite par les rayons cosmiques.

Deux régimes différents d'irradiation ont donc été exploités : à Catane, un régime nucléaire et à Orsay, un régime électronique avec une faible part de nucléaire. Le dépôt d'énergie nucléaire induit les plus grandes modifications chimiques, pouvant mener à une déshydrogénation totale. Le dépôt d'énergie électronique est délocalisé au niveau du feuillet aromatique et la dissipation d'énergie s'effectue via les phonons du matériau et via le chauffage local au niveau de la trace (thermal spike), pouvant mener à la graphitisation du matériau.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a présenté différentes expériences d'astrophysique de laboratoire, vouées à la production et à l'étude de molécules aromatiques et d'analogues de grains interstellaires soumis à différents dépôts d'énergie : irradiations UV et irradiations ioniques, présentes dans différentes phases du milieu interstellaire. La caractérisation de leurs signatures spectrales avant, pendant ou après dépôt d'énergie permet de mieux comprendre leur formation et leur évolution, afin que l'identification des porteurs de leurs signatures spectrales astrophysiques et la compréhension fine du cycle de vie interstellaire soit de plus en plus approfondie.

L'interprétation des signatures spectrales astrophysiques est prépondérante, c'est d'ailleurs grâce à l'extinction que l'existence même du milieu interstellaire a été découverte par Trumpler en 1930. Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux bandes d'émission dans l'IR moyen à 3.3, 6.2, 7.7-8, 8.6, 11.3 et 12.7 μm . On a vu que l'hypothèse PAH propose à la fois une famille de porteurs (les PAH) et un mécanisme d'émission (émission stochastique après absorption d'un seul photon UV) qui sont cohérents entre eux. La conférence internationale sur les 25-26 ans de l'hypothèse PAH a été l'occasion de souligner les nombreuses recherches pluridisciplinaires autour des PAH. Avancées observationnelles, expérimentales et en modélisation ont transformé l'hypothèse en "paradigme régnant" (Préface de [Joblin et Tielens \(2011\)](#)), bien qu'à ce jour, aucun PAH isolé n'a été clairement identifié, et l'attente d'une "preuve" forte se fait toujours sentir. L'image que l'on a des porteurs (de la classe A) converge vers des nanoparticules aromatiques (≈ 3 nm, ≈ 50 à 500 atomes de carbone). Que ce soit en tant qu'objet d'étude à part entière ou en tant qu'outil de diagnostic, ils sont au cœur des différentes disciplines de l'astrophysique et de l'astrochimie.

Dans ce contexte, un projet expérimental dédié (*i*) à la production de molécules et nanoparticules (grains, suies) aromatiques froides en phase gazeuse et (*ii*) à la mesure de leur fluorescence IR (spectromètre FIREFLY) est développé à l'ISMO. L'état d'avancement de ces deux parties du projet n'est pas identique, cependant chacune doit encore être améliorée.

Au début de cette thèse, tous les éléments du spectromètre "sortaient de l'atelier mécanique", et il ne restait "plus" qu'à rendre opérationnel l'instrument, tâche qui a effectivement été remplie ! Grâce au spectromètre FIREFLY, couplé à une cellule, des mesures originales sur la fluorescence IR des dérivés du benzène ont été enregistrées. On a ainsi vu que la mesure de l'émission IR est un outil puissant de compréhension des processus photophysiques à l'œuvre dans l'hypothèse PAH, ainsi qu'un outil d'étude des dynamiques de relaxation électronique et vibrationnelle. Les molécules aromatiques étudiées (jusqu'au naphthalène) sont bien trop petites pour pouvoir porter les bandes astrophysiques d'émission. Elles sont donc à prendre comme des molécules "test".

En ce qui concerne la partie production et caractérisation de molécules et nanoparticules aromatiques, les suies, elle est le fruit de plusieurs années de recherche et d'un travail collectif. La transposition des deux principaux mécanismes de nucléation dans la littérature de la combustion (AALH ou PCAH) au mécanisme de *formation* des poussières astrophysiques a permis de mieux comprendre la nanostructuration des différents porteurs, au travers de l'attribution de la bande à $8 \mu\text{m}$ comme une bande de défauts, soulignant l'importance des effets de substitution. D'un point de vue expérimental, elle constitue un premier pas vers le contrôle de la production des analogues des porteurs de la classe A. Une piste, inspirée de la littérature de la combustion, serait de brûler un hydrocarbure aromatique (comme le benzène) et non pas aliphatique, comme ceux utilisés jusqu'à présent sur Nanograins. Cependant la difficulté à isoler les noyaux précurseurs de suie pourrait être grande.

Des liens d'*évolution* entre les différentes composantes de la matière carbonée, à savoir la bande d'absorption à $3.4 \mu\text{m}$, due au carbone aliphatique des structures amorphes et la bande d'émission à $3.3 \mu\text{m}$, due au carbone aromatique au sein de structures plus organisées, pourraient être expliqués par les irradiations UV, aux sections efficaces de destruction des liaisons plus grandes que celles des rayons cosmiques. C'est l'un des résultats mis en avant par notre étude d'irradiations ioniques des analogues de poussières carbonées interstellaires.

Un autre aspect des irradiations ioniques est l'interaction électrons-phonons du solide irradié, qui permet de dissiper plus ou moins vite et avec plus ou moins de modifications l'énergie dans le matériau. En un sens, c'est le pendant de la conversion de l'énergie électronique en énergie vibrationnelle (conversion interne) étudiée par émission IR. Ceci donne une idée de la diversité des sources d'énergie pouvant mener à un chauffage vibrationnel et à l'émission IR, où les transferts d'énergie à l'échelle moléculaire sont importants.

En ce qui concerne les perspectives, en l'état, l'expérience d'émission IR pourrait continuer sur d'autres molécules, par exemple présentant un fort croisement intersystème (benzaldéhyde, composés avec hétéroatomes), ou permettant de sonder l'IVR (inspiré des expériences de [Schwarzer et al. \(2002, 2004\)](#)).

Ensuite il faudrait mettre le spectromètre sous vide et mesurer la fluorescence non plus de molécules à température ambiante mais refroidies dans un jet moléculaire et isolées, le faisceau UV se contrepropageant dans le faisceau. Ainsi, les photons IR peuvent venir des molécules excitées loin ou proche de la zone de détection, ce qui correspond respectivement à la fin ou au début de la cascade. Ceci constitue donc une astuce pour détecter de l'émission infrarouge pendant plus longtemps. La densité de molécules dans des faisceaux moléculaires est inférieure à celle de la cellule, mais cette densité devrait être suffisamment élevée grâce à la récente mise en place d'une tuyère de Laval. L'inconvénient est que les photons UV ne doivent pas trop être absorbés avant la zone de mesure avec FIREFLY. D'autres compensations sont la mise en place d'un collecteur de lumière IR et la diminution du taux de collisions entre molécules. Cette dernière pose en fait deux problèmes : *(i)* la compétition avec la dissociation va être plus grande (remarquons cependant que c'est une situation similaire à celle des molécules isolées du milieu interstellaire) et *(ii)* le déclin de fluorescence, plus long, ne pourra peut être pas être mesuré en entier.

La gamme spectrale de mesure de la fluorescence IR pourra ensuite être augmentée, afin d'étudier l'émission dans d'autres modes que l'élongation CH. En effet, l'enceinte

de FIREFLY est pourvue d'une double paroi en inox permettant la circulation d'azote liquide. Pour la même raison, le plateau optique du spectromètre est troué dans son épaisseur. Ceci permettra, à terme, de pouvoir mesurer la fluorescence infrarouge dans le domaine 5-15 μm , et ce sans mesurer les photons thermiques à température ambiante.

Enfin, FIREFLY pourra être couplé avec la source de production des nanoparticules aromatiques, et on l'espère, mesurer des spectres d'émission de "PAH" neutres semblables aux bandes d'émission dans l'IR moyen.

Ainsi s'achève cette thèse, mais elle n'est que le début d'un long voyage intersidéral!

Bibliographie

- Acke, B., Bouwman, J., Juhász, A., Henning, T., van den Ancker, M. E., Meeus, G., Tielens, A. G. G. M., et Waters, L. B. F. M. (2010). Spitzer's View on Aromatic and Aliphatic Hydrocarbon Emission in Herbig Ae Stars. *The Astrophysical Journal* 718(1), 558.
- Adel, M. E., Amir, O., Kalish, R., et Feldman, L. C. (1989). Ion-beam-induced hydrogen release from a-C :H : A bulk molecular recombination model. *Journal of Applied Physics* 66(7), 3248–3251.
- Akkerman, Z. L., Efstathiadis, H., et Smith, F. W. (1996). Thermal stability of diamondlike carbon films. *Journal of Applied Physics* 80(5), 3068–3075.
- Alfè, M., Apicella, B., Barbella, R., Rouzaud, J.-N., Tregrossi, A., et Ciajolo, A. (2009). Structure-property relationship in nanostructures of young and mature soot in premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 32(1), 697 – 704.
- Alfè, M., Apicella, B., Rouzaud, J.-N., Tregrossi, A., et Ciajolo, A. (2010). The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames. *Combustion and Flame* 157(10), 1959 – 1965.
- Allamandola, L. J., Greenberg, J. M., et Norman, C. A. (1979). On the middle infra-red fluorescence and absorption of molecules in grain mantles. *Astronomy & Astrophysics* 77, 66–74.
- Allamandola, L. J., Hudgins, D. M., et Sandford, S. A. (1999). Modeling the Unidentified Infrared Emission with Combinations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Astrophysical Journal Letters* 511(2), L115.
- Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M., et Barker, J. R. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way. *The Astrophysical Journal Letters* 290, L25–L28.
- Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M., et Barker, J. R. (1989). Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons - The infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *The Astrophysical Journal Supplement* 71, 733–775.
- Allen, D. A. et Wickramasinghe, D. T. (1981). Diffuse interstellar absorption bands between 2.9 and 4.0 microns. *Nature* 294, 239.
- Amirav, A. et Jortner, J. (1984). Spectroscopic manifestation of intramolecular relaxation of azulene in supersonic jets. *The Journal of Chemical Physics* 81(10), 4200–4205.

- Anders, E. et Zinner, E. (1993). Interstellar grains in primitive meteorites - Diamond, silicon carbide, and graphite. *Meteoritics* 28, 490–514.
- Apfel, J. H. (1965). Circularly Wedged Optical Coatings. II. Experimental. *Applied Optics* 4(8), 983–985.
- Apicella, B., Carpentieri, A., Alfè, M., Barbella, R., Tregrossi, A., Pucci, P., et Ciajolo, A. (2007). Mass spectrometric analysis of large PAH in a fuel-rich ethylene flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 31(1), 547 – 553.
- Astholz, D. C., Troe, J., et Wieters, W. (1979). Unimolecular processes in vibrationally highly excited cycloheptatrienes. I. Thermal isomerization in shock waves. *The Journal of Chemical Physics* 70(11), 5107–5116.
- Avouris, P., Gelbart, W. M., et El-Sayed, M. A. (1977). Nonradiative electronic relaxation under collision-free conditions. *Chemical Reviews* 77(6), 793–833.
- Baek, D. Y., Chen, J., Wang, J., Doi, A., Kasahara, S., Baba, M., et Katô, H. (2006). Doppler-Free Two-Photon Excitation Spectroscopy and the Zeeman Effect in the "Channel Three" Region of C₆H₆. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 79(1), 75–79.
- Bagchi, A., Huang, Y.-H., Xu, Z. F., Raghunath, P., Lee, Y. T., Ni, C.-K., Lin, M. C., et Lee, Y.-P. (2011). Photodissociation Dynamics of Benzaldehyde (C₆H₅CHO) at 266, 248, and 193 nm. *Chemistry - An Asian Journal* 6(11), 2961–2976.
- Bakker, J. M., Lapoutre, V. J. F., Redlich, B., Oomens, J., Sartakov, B. G., Fielicke, A., von Helden, G., Meijer, G., et van der Meer, A. F. G. (2010). Intensity-resolved IR multiple photon ionization and fragmentation of C₆₀. *The Journal of Chemical Physics* 132(7), 074305.
- Balanzat, E., Jousset, J., et Toulemonde, M. (1988). Latent tracks induced by heavy ions in the GeV energy range : Results at GANIL. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 32(1-4), 368 – 376.
- Ballutaud, D., Kociniewski, T., Vigneron, J., Simon, N., et Girard, H. (2008). Hydrogen incorporation, bonding and stability in nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials* 17(7-10), 1127 – 1131.
- Banhart, F. (1999). Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on Progress in Physics* 62(8), 1181.
- Baptista, D. L., Garcia, I. T. S., et Zawislak, F. C. (2004). Loss of hydrogen from ion irradiated photoresist and a-C :H films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 219-220, 846 – 850.
- Baratta, G., Arena, M., Strazzulla, G., Colangeli, L., Mennella, V., et Bussolletti, E. (1996). Raman spectroscopy of ion irradiated amorphous carbons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 116(1-4), 195–199.

- Barker, J. R., Allamandola, L. J., et Tielens, A. G. G. M. (1987). Anharmonicity and the interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon infrared emission spectrum. *The Astrophysical Journal Letters* 315, L61–L65.
- Barker, J. R. et Golden, R. E. (1984). Temperature-dependent energy transfer : direct experiments using azulene. *The Journal of Physical Chemistry* 88(5), 1012–1017.
- Basire, M. (2010). *Anharmonicité et spectroscopie IR de systèmes moléculaires complexes : application aux hydrocarbures aromatiques polycycliques*.
- Basire, M., Parneix, P., et Calvo, F. (2008). Quantum anharmonic densities of states using the Wang–Landau method. *The Journal of Chemical Physics* 129(8), 081101.
- Basire, M., Parneix, P., Calvo, F., Pino, T., et Br chignac, P. (2009). Temperature and Anharmonic Effects on the Infrared Absorption Spectrum from a Quantum Statistical Approach : Application to Naphthalene. *The Journal of Physical Chemistry A* 113(25), 6947–6954.
- Baskir, E. G., Maltsev, A. K., Korolev, V. A., Khabashesku, V. N., et Nefedov, O. M. (1993). Generation and IR spectroscopic study of benzyl radical. *Russian Chemical Bulletin* 42, 1438–1440.
- Baughcum, S. L. et Leone, S. R. (1980). Photofragmentation infrared emission studies of vibrationally excited free radicals CH₃ and CH₂I. *The Journal of Chemical Physics* 72(12), 6531–6545.
- Bauschlicher, Jr., C. W., Boersma, C., Ricca, A., Mattioda, A. L., Cami, J., Peeters, E., Sánchez de Armas, F., Puerta Saborido, G., Hudgins, D. M., et Allamandola, L. J. (2010). The NASA Ames Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Infrared Spectroscopic Database : The Computed Spectra. *The Astrophysical Journal Supplement* 189, 341–351.
- Beer, M. et Longuet-Higgins, H. C. (1955). Anomalous Light Emission of Azulene. *The Journal of Chemical Physics* 23(8), 1390–1391.
- Beniwal, R. et Shivgotra, V. (2009). An Elementary Framework for Judging the Cardiovascular Toxicity of Carbon Soot : Experiences from an Occupational Health Survey of Diamond Industry Workers. *Cardiovascular Toxicology* 9, 194–200.
- Berné, O., Joblin, C., Deville, Y., Smith, J. D., Rapacioli, M., Bernard, J. P., Thomas, J., Reach, W., et Abergel, A. (2007). Analysis of the emission of very small dust particles from Spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods. *Astronomy & Astrophysics* 469, 575–586.
- Bernshtein, V. et Oref, I. (2001). Gateway Modes for Collisional Energy Transfer between Benzene and Ar. *The Journal of Physical Chemistry A* 105(47), 10646–10650.
- Biscoe, J. et Warren, B. E. (1942). An X-Ray Study of Carbon Black. *Journal of Applied Physics* 13(6), 364–371.
- Bixon, M. et Jortner, J. (1968). Intramolecular Radiationless Transitions. *The Journal of Chemical Physics* 48(2), 715–726.

- Blommaert, J. (2003). *The ISO Handbook : CAM - the ISO camera*. Number vol. 2 in Special publications. ESA Publ. Division.
- Boersma, C., Rubin, R. H., et Allamandola, L. J. (2012). Spatial Analysis of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Features Southeast of the Orion Bar. *The Astrophysical Journal* 753(2), 168.
- Boissel, P., de Parseval, P., Marty, P., et Lefèvre, G. (1997). Fragmentation of isolated ions by multiple photon absorption : A quantitative study. *The Journal of Chemical Physics* 106(12), 4973–4984.
- Bond, T. C. et Bergstrom, R. W. (2006). Light Absorption by Carbonaceous Particles : An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology* 40(1), 27–67.
- Bonnefoy, A., Chiron, S., et Botta, A. (2012). Environmental nitration processes enhance the mutagenic potency of aromatic compounds. *Environmental Toxicology* 27(6), 321–331.
- Boulanger, F., Abergel, A., Bernard, J. P., Cesarsky, D., Puget, J. L., Reach, W. T., Rytter, C., Cesarsky, C. J., Sauvage, M., Tran, D., Vigroux, L., Falgarone, E., Lequeux, J., Perault, M., et Rouan, D. (1998). The Nature of Small Interstellar Dust Particles. *Star Formation with the Infrared Space Observatory* 132, 15.
- Boyarkin, O. V., Rizzo, T. R., et Perry, D. S. (1999). Intramolecular energy transfer in highly vibrationally excited methanol. II. Multiple time scales of energy redistribution. *The Journal of Chemical Physics* 110(23), 11346–11358.
- Brand, U., Hippler, H., Lindemann, L., et Troe, J. (1990). Carbon-carbon and carbon-hydrogen bond splits of laser-excited aromatic molecules. 1. Specific and thermally averaged rate constants. *The Journal of Physical Chemistry* 94(16), 6305–6316.
- Bréchnignac, P. et Pino, T. (1999). Electronic spectra of cold gas phase PAH cations : Towards the identification of the Diffuse Interstellar Bands carriers. *Astronomy & Astrophysics* 343, L49–L52.
- Bréchnignac, P., Schmidt, M., Masson, A., Pino, T., Parneix, P., et Bréchnignac, C. (2005). Photoinduced products from cold coronene clusters. A route to hydrocarbonated nanograins ? *Astronomy & Astrophysics* 442, 239–247.
- Brenner, J. et Barker, J. R. (1992). Infrared emission spectra of benzene and naphthalene - Implications for the interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon hypothesis. *The Astrophysical Journal* 388, L39–L43.
- Bruneleau, N. (2007). *Le dispositif PIRENEA dans l'étude des interactions gaz/grain dans la chimie interstellaire : mise en place d'une procédure expérimentale*.
- Brunetto, R., Baratta, G. A., et Strazzulla, G. (2004). Raman spectroscopy of ion irradiated diamond. *Journal of Applied Physics* 96(1), 380–386.
- Cabib, D., Lavi, M., et Orr, H. (2010). Revival of circular variable filters. *International Society for Optics and Photonics* 7835.

- Callegari, A., Merker, U., Engels, P., Srivastava, H. K., Lehmann, K. K., et Scoles, G. (2000). Intramolecular vibrational redistribution in aromatic molecules. I. Eigenstate resolved CH stretch first overtone spectra of benzene. *The Journal of Chemical Physics* 113(23), 10583–10596.
- Callomon, J., Parkin, J., et Lopez-Delgado, R. (1972). Non-radiative relaxation of the excited \tilde{A}^1B_{2u} state of benzene. *Chemical Physics Letters* 13(2), 125 – 131.
- Callomon, J. H., Dunn, T. M., et Mills, I. M. (1966). Rotational Analysis of the 2600 angstrom Absorption System of Benzene. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 259(1104), pp. 499–532.
- Calzetti, D. (2011). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Star Formation Rate Indicators, *EAS Publications Series*, Volume 46 of *EAS Publications Series*, pp. 133–141.
- Cami, J., Bernard-Salas, J., Peeters, E., et Malek, S. E. (2010). Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula. *Science* 329(5996), 1180–1182.
- Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L. N., R. Magalhães-Paniago, et Pimenta, M. A. (2006). General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters* 88(16), 163106.
- Candian, A., Kerr, T. H., Song, I.-O., McCombie, J., et Sarre, P. J. (2012). Spatial distribution and interpretation of the 3.3 μm PAH emission band of the Red Rectangle. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 426, 389–397.
- Cao, A.-T. (2008). *Propriétés des nanograins carbonés interstellaires : exploration au laboratoire.*
- Carpentier, Y. (2009). *De la flamme de laboratoire au milieu interstellaire : signatures spectrales d'entités aromatiques libres ou assemblées.*
- Carpentier, Y., Féraud, G., Dartois, E., Brunetto, R., Charon, E., Cao, A.-T., d'Hendecourt, L., Bréchnignac, P., Rouzaud, J.-N., et Pino, T. (2012). Nanostructuring of carbonaceous dust as seen through the positions of the "6.2" and "7.7" μm AIBs. *A&A* 548, A40.
- Castiglioni, C., Mapelli, C., Negri, F., et Zerbi, G. (2001). Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite : A study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *The Journal of Chemical Physics* 114(2), 963–974.
- Cernicharo, J., Heras, A. M., Tielens, A. G. G. M., Pardo, J. R., Herpin, F., Guélin, M., et Waters, L. B. F. M. (2001). Infrared Space Observatory's Discovery of C₄H₂, C₆H₂, and Benzene in CRL 618. *The Astrophysical Journal Letters* 546(2), L123.
- Cesarsky, C. J., Abergel, A., Agnese, P., Altieri, B., Augeres, J. L., Aussel, H., Biviano, A., Blommaert, J., Bonnal, J. F., Bortoletto, F., Boulade, O., Boulanger, F., Cazes, S., Cesarsky, D. A., Chedin, A., Claret, A., Combes, M., Cretolle, J., Davies, J. K., Desert, F. X., Elbaz, D., Engelmann, J. J., Epstein, G., Franceschini, A., Gallais, P., Gastaud,

- R., Gorisse, M., Guest, S., Hawarden, T., Imbault, D., Kleczewski, M., Lacombe, F., Landriu, D., Lapegue, J., Lena, P., Longair, M. S., Mandolesi, R., Metcalfe, L., Mosquet, N., Nordh, L., Okumura, K., Ott, S., Perault, M., Perrier, F., Persi, P., Puget, P., Purkins, T., Rio, Y., Robert, T., Rouan, D., Roy, A., Saint-Pe, O., Sam Lone, J., Sargent, A., Sauvage, M., Sibille, F., Siebenmorgen, R., Sirou, F., Soufflot, A., Starck, J. L., Tiphene, D., Tran, D., Ventura, G., Vigroux, L., Vivares, F., et Wade, R. (1996). ISOCAM in flight. *Astronomy & Astrophysics* 315, L32–L37.
- Cherchneff, I. et Barker, J. R. (1989). Infrared emission from a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) excited by ultraviolet laser. *The Astrophysical Journal* 341, L21–L24.
- Chuvilin, A., Kaiser, U., Bichoutskaia, E., Besley, N. A., et Khlobystov, A. N. (2010). Direct transformation of graphene to fullerene. *Nature Chemistry* 2(6), 450–453.
- Clar, E. (1964). *Polycyclic hydrocarbons*. Academic Press.
- Cohen, M., Anderson, C. M., Cowley, A., Coyne, G. V., Fawley, W., Gull, T. R., Harlan, E. A., Herbig, G. H., Holden, F., Hudson, H. S., Jakoubek, R. O., Johnson, H. M., Merrill, K. M., Schiffer, F. H., Soifer, B. T., et Zuckerman, B. (1975). The peculiar object HD 44179 ("The red rectangle"). *The Astrophysical Journal* 196, 179–189.
- Colangeli, L., Mennella, V., Baratta, G. A., Bussoletti, E., et Strazzulla, G. (1992). Raman and infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules of possible astrophysical interest. *The Astrophysical Journal* 396, 369–377.
- Compiègne, M., Verstraete, L., Jones, A., Bernard, J.-P., Boulanger, F., Flagey, N., Le Boulot, J., Paradis, D., et Ysard, N. (2011). The global dust SED : tracing the nature and evolution of dust with DustEM. *Astronomy & Astrophysics* 525, A103.
- Conway, N. M. J., Ilie, A., Robertson, J., Milne, W. I., et Tagliaferro, A. (1998). Reduction in defect density by annealing in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon. *Applied Physics Letters* 73(17), 2456–2458.
- Cook, D. J. et Saykally, R. J. (1998). Simulated Infrared Emission Spectra of Highly Excited Polyatomic Molecules : A Detailed Model of the PAH-UIR Hypothesis. *The Astrophysical Journal* 493, 793–802.
- Cook, D. J., Schlemmer, S., Balucani, N., Wagner, D. R., Harrison, J. A., Steiner, B., et Saykally, R. J. (1998). Single Photon Infrared Emission Spectroscopy : A Study of IR Emission from UV Laser Excited PAHs between 3 and 15 μm . *The Journal of Physical Chemistry A* 102(9), 1465–1481.
- Cook, D. J., Schlemmer, S., Balucani, N., Wagner, D. R., Steiner, B., et Saykally, R. J. (1996). Infrared emission spectra of candidate interstellar aromatic molecules. *Nature* 380(6571), 227–229.
- Cox, N. L. J. (2011). The Diffuse Interstellar Bands : an Elderly Astro-Puzzle Rejuvenated. *IAU Symposium*, Volume 280 of *IAU Symposium*, pp. 162–176.
- Da Silva, C. (2008). *Études structurales et vibrationnelle des liaisons hydrogène en solution aqueuse supercritique*.

- D'Anna, A. (2009). Combustion-formed nanoparticles. *Proceedings of the Combustion Institute* 32(1), 593 – 613.
- Dartois, E., Geballe, T. R., Pino, T., Cao, A.-T., Jones, A., Deboffe, D., Guerrini, V., Bréchnac, P., et d'Hendecourt, L. (2007). IRAS 08572+3915 : constraining the aromatic versus aliphatic content of interstellar HACs. *Astronomy & Astrophysics* 463(2), 635–640.
- Dartois, E., Muñoz Caro, G. M., Deboffe, D., et d'Hendecourt, L. (2004). Diffuse interstellar medium organic polymers. *Astronomy & Astrophysics* 423(3), L33–L36.
- Davico, G. E., Bierbaum, V. M., DePuy, C. H., Ellison, G. B., et Squires, R. R. (1995). The C-H Bond Energy of Benzene. *Journal of the American Chemical Society* 117(9), 2590–2599.
- Delhaes, P. (2010). *Carbon-based Solids and Materials*. Academic Press.
- Désert, F. X., Boulanger, F., et Puget, J. L. (1990). Interstellar Dust Models For Extinction and Emission. *Astronomy and Astrophysics* 237(1), 215–236.
- Desgroux, P., Mercier, X., Lefort, B., Lemaire, R., Therssen, E., et Pauwels, J. (2008). Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy : Effect of pressure on soot formation. *Combustion and Flame* 155(1-2), 289 – 301.
- Dobbins, R. (2009). Precursor nanoparticles in flames and diesel engines : a review and status report. *Combustion generated fine carbonaceous particles*, 189 – 204.
- Dobrica, E. (2010). *Micrométéorites Concordia : des neiges antarctiques aux glaces cométaires*.
- Donaldson, D. J. et Leone, S. R. (1986). Photofragmentation dynamics of acetone of 193 nm : State distributions of the CH₃ and CO fragments by time- and wavelength-resolved infrared emission. *The Journal of Chemical Physics* 85(2), 817–824.
- Donn, B. (1968). Polycyclic Hydrocarbons, Platt Particles, and Interstellar Extinction. *The Astrophysical Journal Letters* 152, L129.
- Doornaert, B. et Pichard, A. (2003). Evaluation de la relation dose - réponse pour des effets cancérogènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges ; Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR). *Rapport INERIS*.
- Dow, A. M., Wittrig, A. R., et Kenttaemaa, H. I. (2012). Laser-induced acoustic desorption mass spectrometry. *European Journal Of Mass Spectrometry* 18(2, SI), 77–92.
- Draine, B. (2003). Interstellar dust grains. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 41(1), 241–289.
- Duley, W. W. et Hu, A. (2012). Fullerenes and Proto-fullerenes in Interstellar Carbon Dust. *The Astrophysical Journal Letters* 745(1), L11.
- Duley, W. W. et Kuzmin, S. (2010). Vibronic progressions in several Diffuse Interstellar Bands. *The Astrophysical Journal Letters* 712(2), L165.

- Duley, W. W. et Lazarev, S. (2004). Ultraviolet Absorption in Amorphous Carbons : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the 2175 Å Extinction Feature. *The Astrophysical Journal Letters* 612(1), L33.
- Duley, W. W., Scott, A. D., Seahra, S., et Dadswell, G. (1998). Integrated Absorbances in the 3.4 Micron CH_n Band in Hydrogenated Amorphous Carbon. *The Astrophysical Journal Letters* 503, L183.
- Duley, W. W. et Williams, D. A. (1981). The infrared spectrum of interstellar dust - Surface functional groups on carbon. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 196, 269–274.
- Duley, W. W. et Williams, D. A. (2011). Excitation of the Aromatic Infrared Emission Bands : Chemical Energy in Hydrogenated Amorphous Carbon Particles? *The Astrophysical Journal Letters* 737(2), L44.
- Dulieu, F., Amiaud, L., Congiu, E., Fillion, J.-H., Matar, E., Momeni, A., Pirronello, V., et Lemaire, J. L. (2010). Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms. *Astronomy & Astrophysics* 512, A30.
- Duprat, J., Dobrica, E., Engrand, C., Aleon, J., Marrocchi, Y., Mostefaoui, S., Meibom, A., Leroux, H., Rouzaud, J.-N., Gounelle, M., et Robert, F. (2010). Extreme Deuterium Excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from Central Antarctic Snow. *Science* 328(5979), 742–745.
- Dwek, E., Sellgren, K., Soifer, B. T., et Werner, M. W. (1980). Excitation mechanisms for the unidentified infrared emission features. *The Astrophysical Journal* 238, 140–147.
- Elsila, J. E., Glavin, D. P., et Dworkin, J. P. (2009). Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science* 44(9), 1323–1330.
- Englman, R. et Jortner, J. (1970). The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Molecular Physics* 18(2), 145–164.
- Etzkorn, T., Klotz, B., Sorensen, S., Patroescu, I. V., Barnes, I., Becker, K. H., et Platt, U. (1999). Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges. *Atmospheric Environment* 33(4), 525–540.
- Faccinetto, A. (2009). *High-sensitivity detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons desorbed from soot particles using Laser Desorption/Laser Ionization/Time-Of-Flight Mass Spectrometry. An approach for studying the soot growth process in flames.*
- Faccinetto, A., Thomson, K., Ziskind, M., et Focsa, C. (2008). Coupling of desorption and photoionization processes in two-step laser mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Applied Physics A : Materials Science & Processing* 92, 969–974.
- Fally, S., Carleer, M., et Vandaele, A. C. (2009). UV Fourier transform absorption cross sections of benzene, toluene, meta-, ortho-, and para-xylene. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 110(9-10), 766–782.
- Falvo, C., Calvo, F., et Parneix, P. (2012). Probing the spin multiplicity of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons through their infrared emission spectrum : A theoretical study. *The Journal of Chemical Physics* 137(6), 064303.

- Farkas, J. et Mohácsi-Farkas, C. (2011). History and future of food irradiation. *Trends in Food Science & Technology* 22(2-3), 121 – 126.
- Feng, R., Cooper, G., et Brion, C. (2002). Dipole (e,e) spectroscopic studies of benzene : quantitative photoabsorption in the UV, VUV and soft X-ray regions. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 123(2-3), 199–209.
- Féraud, G., Carpentier, Y., Pino, T., Longval, Y., Dartois, E., Chamailé, T., Vasquez, R., Vincent, J., Parneix, P., Falvo, C., et Bréchnignac, P. (2012). Infrared emission from photo-excited gaseous benzene : detection with a new home-made spectrometer. *Proceeding of the European Conference on Laboratory Astrophysics*.
- Ferrari, A. C. et Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61(20), 14095–14107.
- Fetzer, J. (2007). The chemistry and analysis of large PAHs. *Polycyclic Aromatic Compounds* 27(2), 143–162.
- Fitzpatrick, E. L. et Massa, D. (1986). An analysis on the shapes of ultraviolet extinction curves. I - The 2175 Å bump. *The Astrophysical Journal* 307, 286–294.
- Frenklach, M. (2002). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4(11), 2028–2037.
- Frenklach, M., Clary, D. W., Jr., W. C. G., et Stein, S. E. (1985). Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. *Symposium (International) on Combustion* 20(1), 887 – 901.
- Frenklach, M. et Feigelson, E. (1997). Formation of Carbon Particles in Cosmic Environments , *From Stardust to Planetesimals*, Volume 122 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, pp. 107.
- Frenklach, M. et Feigelson, E. D. (1989). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes. *The Astrophysical Journal* 341, 372–384.
- Friderichsen, A. V., Radziszewski, J. G., Nimlos, M. R., Winter, P. R., Dayton, D. C., David, D. E., et Ellison, G. B. (2001). The Infrared Spectrum of the Matrix-Isolated Phenyl Radical. *Journal of the American Chemical Society* 123(9), 1977–1988.
- Friha, H., Féraud, G., Pino, T., Parneix, P., Dhaouadi, H., et Bréchnignac, P. (2012). Electronic spectra of cationic PAH and PAH clusters. *Proceeding of the European Conference on Laboratory Astrophysics*.
- Frum, C., Jr., R. E., Hedderich, H. G., Bernath, P. F., Lamb, L. D., et Huffman, D. R. (1991). The infrared emission spectrum of gas-phase C₆₀ (buckminsterfullerene). *Chemical Physics Letters* 176(6), 504 – 508.
- Galliano, F., Madden, S. C., Tielens, A. G. G. M., Peeters, E., et Jones, A. P. (2008). Variations of the Mid-IR Aromatic Features inside and among Galaxies. *The Astrophysical Journal* 679, 310–345.
- Galué, H. A., Rice, C. A., Steill, J. D., et Oomens, J. (2011). Infrared spectroscopy of ionized corannulene in the gas phase. *The Journal of Chemical Physics* 134(5), 054310.

- Galvez, A., Herlin-Boime, N., Reynaud, C., Clinard, C., et Rouzaud, J.-N. (2002). Carbon nanoparticles from laser pyrolysis. *Carbon* 40(15), 2775 – 2789.
- Geballe, T. R., Joblin, C., D’Hendecourt, L. B., Jourdain de Muizon, M., Tielens, A. G. G. M., et Léger, A. (1994). Detection of the overtone of the 3.3 micron emission feature in IRAS 21282+5050. *The Astrophysical Journal Letters* 434, L15–L18.
- Geballe, T. R., Najarro, F., Figer, D. F., Schlegelmilch, B. W., et de La Fuente, D. (2011). Infrared diffuse interstellar bands in the Galactic Centre region. *Nature* 479, 200–202.
- Giard, M., Serra, G., Caux, E., Pajot, F., et Lamarre, J. M. (1989). The Galactic emission in the 3.3-micron aromatic feature. I - Observations. *Astronomy & Astrophysics* 215, 92–100.
- Giechaskiel, B., Alföldy, B., et Drossinos, Y. (2009). A metric for health effects studies of diesel exhaust particles. *Journal of Aerosol Science* 40(8), 639 – 651.
- Gillett, F. C., Forrest, W. J., et Merrill, K. M. (1973). 8 - 13-micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639, and NGC 6572. *The Astrophysical Journal* 183, 87–93.
- Gillett, F. C., Low, F. J., et Stein, W. A. (1967). Infrared Observations of the Planetary Nebula NGC 7027. *The Astrophysical Journal Letters* 149, L97.
- Godard, M. (2011). *Les carbones amorphes hydrogénés : observations, synthèse et caractérisation en laboratoire de poussières interstellaires*.
- Godard, M. et Dartois, E. (2010). Photoluminescence of hydrogenated amorphous carbons. *Astronomy & Astrophysics* 519, A39.
- Godard, M., Féraud, G., Chabot, M., Carpentier, Y., Pino, T., Brunetto, R., Duprat, J., Engrand, C., Bréchnignac, P., d’Hendecourt, L., et Dartois, E. (2011). Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues. *Astronomy & Astrophysics* 529, A146.
- Golovlev, V., Allman, S., Garrett, W., Taranenko, N., et Chen, C. (1997). Laser-induced acoustic desorption. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 169-170(0), 69 – 78.
- Goodman, L., Ozkabak, A. G., et Thakur, S. N. (1991). A benchmark vibrational potential surface : ground-state benzene. *The Journal of Physical Chemistry* 95(23), 9044–9058.
- Goto, M., Gaessler, W., Hayano, Y., Iye, M., Kamata, Y., Kanzawa, T., Kobayashi, N., Minowa, Y., Saint-Jacques, D. J., Takami, H., Takato, N., et Terada, H. (2003). Spatially Resolved 3 Micron Spectroscopy of IRAS 22272+5435 : Formation and Evolution of Aliphatic Hydrocarbon Dust in Proto-Planetary Nebulae. *The Astrophysical Journal* 589(1), 419.
- Goto, M., Henning, T., Kouchi, A., Takami, H., Hayano, Y., Usuda, T., Takato, N., Terada, H., Oya, S., Jäger, C., et Andersen, A. C. (2009). Spatially Resolved 3 μm Spectroscopy of Elias 1 : Origin of Diamonds in Protoplanetary Disks. *The Astrophysical Journal* 693, 610–616.

- Goto, M., Kwok, S., Takami, H., Hayashi, M., Gaessler, W., Hayano, Y., Iye, M., Kamata, Y., Kanzawa, T., Kobayashi, N., Minowa, Y., Nedachi, K., Oya, S., Pyo, T.-S., Saint-Jacques, D., Takato, N., Terada, H., et Henning, T. (2007). Diffraction-Limited 3 μm Spectroscopy of IRAS 04296+3429 and IRAS 05341+0852 : Spatial Extent of Hydrocarbon Dust Emission and Dust Evolutionary Sequence. *The Astrophysical Journal* 662(1), 389.
- Greaves, S. J., Rose, R. A., Oliver, T. A. A., Glowacki, D. R., Ashfold, M. N. R., Harvey, J. N., Clark, I. P., Greetham, G. M., Parker, A. W., Towrie, M., et Orr-Ewing, A. J. (2011). Vibrationally Quantum-State-Specific Reaction Dynamics of H Atom Abstraction by CN Radical in Solution. *Science* 331(6023), 1423–1426.
- Gudipati, M. S. et Yang, R. (2012). In-situ Probing of Radiation-induced Processing of Organics in Astrophysical Ice Analogs - Novel Laser Desorption Laser Ionization Time-of-flight Mass Spectroscopic Studies. *The Astrophysical Journal Letters* 756(1), L24.
- Guillois, O., Ledoux, G., et Reynaud, C. (1999). Diamond Infrared Emission Bands in Circumstellar Media. *The Astrophysical Journal Letters* 521, L133–L136.
- Gupta, S. et Saxena, A. (2009). Nanocarbon materials : probing the curvature and topology effects using phonon spectra. *Journal of Raman Spectroscopy* 40(9), 1127–1137.
- Hack, W. et Langel, W. (1981). KrF-laser-induced fluorescence of benzene and its fluorinated derivatives in the gas phase. *Il Nuovo Cimento B (1971-1996)* 63, 207–220.
- Hancock, G. et Heard, D. E. (1989). Time-resolved pulsed FTIR emission studies of atom-radical reactions : Product chemiluminescence from the $\text{O}(^3\text{P})+\text{CF}_2(\text{X}^1\text{A}_1)$ reaction. *Chemical Physics Letters* 158(1-2), 167 – 171.
- Heger, M. L. (1922). The spectra of certain class B stars in the regions 5630A-6680A and 3280A-3380A. *Lick Observatory Bulletin* 10, 141–148.
- Herlin, N., Bohn, I., Reynaud, C., Galvez, A., et Rouzaud, J. (1998). Nanoparticles produced by Laser Pyrolysis of hydrocarbons : analogy with carbon cosmic dust. *Astronomy & Astrophysics* 330(3), 1127–1135.
- Highwood, E. J. et Kinnersley, R. P. (2006). When smoke gets in our eyes : The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health. *Environment International* 32(4), 560 – 566.
- Hippler, H., Luther, K., Troe, J., et Walsh, R. (1978). Ultraviolet-laser study of specific rate constants for unimolecular isomerization of substituted cycloheptatrienes. *The Journal of Chemical Physics* 68(1), 323–325.
- Hippler, H., Schubert, V., Troe, J., et Wendelken, H. (1981). Direct observation of unimolecular bond fission in toluene. *Chemical Physics Letters* 84(2), 253 – 256.
- Hippler, H., Troe, J., et Wendelken, H. J. (1983). Collisional deactivation of vibrationally highly excited polyatomic molecules. II. Direct observations for excited toluene. *The Journal of Chemical Physics* 78(11), 6709–6717.

- Hofstein, J., Xu, H., Sears, T., et Johnson, P. (2008). Fate of Excited States in Jet-Cooled Aromatic Molecules : Bifurcating Pathways and Very Long Lived Species from the S1 Excitation of Phenylacetylene and Benzonitrile. *The Journal of Physical Chemistry A* 112(6), 1195–1201.
- Hollenbach, D. et Salpeter, E. E. (1970). Surface Adsorption of Light Gas Atoms. *The Journal of Chemical Physics* 53(1), 79–86.
- Holzwarth, R., Udem, T., Hansch, T., Knight, J., Wadsworth, W., et Russell, P. (2000). Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy. *Physical Review Letters* 85(11), 2264–2267.
- Homann, K.-H. (1998). Fullerenes and Soot Formation - New Pathways to Large Particles in Flames. *Angewandte Chemie International Edition* 37(18), 2434–2451.
- Hony, S., Van Kerckhoven, C., Peeters, E., Tielens, A. G. G. M., Hudgins, D. M., et Allamandola, L. J. (2001). The CH out-of-plane bending modes of PAH molecules in astrophysical environments. *Astronomy & Astrophysics* 370(3), 1030–1043.
- Hopf, H. (1971). Thermal isomerisations .3. acyclic C₆H₆ isomers. *Chemische Berichte-Recueil* 104, 1499 – 1506.
- Hörandel, J. R. (2008). Cosmic-ray composition and its relation to shock acceleration by supernova remnants. *Advances in Space Research* 41(3), 442 – 463.
- Hudgins, D. M. et Allamandola, L. J. (1999). The Spacing of the Interstellar 6.2 and 7.7 Micron Emission Features as an Indicator of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Size. *The Astrophysical Journal Letters* 513, L69–L73.
- Ibarra, J., Edgar Muñoz, et Moliner, R. (1996). FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry* 24(6-7), 725 – 735.
- Iglesias-Groth, S., Manchado, A., Rebolo, R., González Hernández, J. I., García-Hernández, D. A., et Lambert, D. L. (2010). A search for interstellar anthracene towards the Perseus anomalous microwave emission region. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 407, 2157–2165.
- Ikeda, N., Nakashima, N., et Yoshihara, K. (1985). Photochemistry of toluene vapor at 193 nm. Direct measurements of formation of hot toluene and the dissociation rate to benzyl radical. *The Journal of Chemical Physics* 82(11), 5285–5286.
- Ivanovskaya, V. V., Zobelli, A., Teillet-Billy, D., Rougeau, N., Sidis, V., et Briddon, P. R. (2010). Enhanced H₂ catalytic formation on specific topological defects in interstellar graphenic dust grain models. *Physical Review B* 82, 245407.
- Jäger, C., Henning, T., Schlögl, R., et Spillecke, O. (1999). Spectral properties of carbon black. *Journal of Non-Crystalline Solids* 258(1-3), 161 – 179.
- Jäger, C., Huisken, F., Mutschke, H., Henning, T., Poppitz, W., et Voicu, I. (2007). Identification and spectral properties of PAHs in carbonaceous material produced by laser pyrolysis. *Carbon* 45(15), 2981 – 2994.

- Jarrold, M. et Haberland, H. (1994). *Clusters of atoms and molecules : theory, experiment, and clusters of atoms*. Springer series in chemical physics. Springer-Verlag.
- Jeloica, L. et Sidis, V. (1999). DFT investigation of the adsorption of atomic hydrogen on a cluster-model graphite surface. *Chemical Physics Letters* 300(1 - 2), 157 - 162.
- Jenniskens, P., Baratta, G., Kouchi, A., Degroot, M., Greenberg, J., et Strazzulla, G. (1993). Carbon dust formation on interstellar grains. *Astronomy and Astrophysics* 273(2), 583-600.
- Jensen, J. O. (2003). Vibrational frequencies and structural determinations of benzvalene. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 634(1 - 3), 41 - 52.
- Joblin, C., Boissel, P., Leger, A., D'Hendecourt, L., et Defourneau, D. (1995). Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. II. Role of the temperature. *Astronomy & Astrophysics* 299, 835.
- Joblin, C., Leger, A., et Martin, P. (1992). Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules to the interstellar extinction curve. *The Astrophysical Journal Letters* 393, L79-L82.
- Joblin, C., Mulas, G., Mallocci, G., et Bergin, E. (2011). Search for far-IR PAH bands with Herschel : modelling and observational approaches , *EAS Publications Series*, Volume 46 of *EAS Publications Series*, pp. 123-130.
- Joblin, C. et Tielens, A. (eds.) (2011). *PAHs and the Universe : A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH Hypothesis*, Volume 46.
- Jourdain de Muizon, M., Geballe, T. R., D'Hendecourt, L. B., et Baas, F. (1986). New emission features in the infrared spectra of two IRAS sources. *The Astrophysical Journal Letters* 306, L105-L108.
- Kamphus, M., Liu, N., Atakan, B., Qi, F., et McIlroy, A. (2002). Remp temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 29(Part 2), 2627-2633.
- Katô, H., Baba, M., et Kasahara, S. (2007). High Resolution Spectroscopy and Zeeman Effect of the S1 → S0 Transition of Benzene and Naphthalene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 80(3), 456-463.
- Kim, H. L., Kulp, T. J., et McDonald, J. D. (1987). Infrared fluorescence study on the threshold of intramolecular vibrational state mixing. *The Journal of Chemical Physics* 87(8), 4376-4382.
- Kim, H.-S. et Saykally, R. J. (2002). Single-Photon Infrared Emission Spectroscopy of Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations : A Direct Test for Proposed Carriers of the Unidentified Infrared Emission Bands. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 143(2), 455-467.
- Kislov, V. V., Nguyen, T. L., Mebel, A. M., Lin, S. H., et Smith, S. C. (2004). Photodissociation of benzene under collision-free conditions : An ab initio/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus study. *The Journal of Chemical Physics* 120(15), 7008-7017.

- Klevens, H. B. et Platt, J. R. (1949). Spectral Resemblances of Cata-Condensed Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics* 17(5), 470–481.
- Koike, C., Wickramasinghe, N. C., Kano, N., Yamakoshi, K., Yamamoto, T., Kaito, C., Kimura, S., et Okuda, H. (1995). The infrared spectra of diamond-like residues from the Allende meteorite. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 277, 986–994.
- Kondratyuk, P. (2005). Analytical formulas for Fermi resonance interactions in continuous distributions of states. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61(4), 589 – 593.
- Krashennnikov, A. V. et Nordlund, K. (2010). Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *Journal of Applied Physics* 107(7), 071301.
- Krishna Swamy, K. S. et O'dell, C. R. (1968). Thermal Emission by Particles in NGC 7027. *The Astrophysical Journal Letters* 151, L61.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., et Smalley, R. E. (1985). C₆₀ : Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162–163.
- Lacombe, S. et Sech, C. L. (2009). Advances in radiation biology : Radiosensitization in DNA and living cells. *Surface Science* 603(10 - 12), 1953 – 1960.
- Lange, S., Luther, K., Rech, T., Schmoltnner, A. M., et Troe, J. (1994). C-C and C-H Bond Splits of Laser-Excited Aromatic Molecules. 4. Specific Rate Constants and Branching Ratios for the Dissociation of the Xylenes. *The Journal of Physical Chemistry* 98(26), 6509–6513.
- Larouche, N. et Stansfield, B. L. (2010). Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra. *Carbon* 48(3), 620 – 629.
- Lasorne, B., Bearpark, M. J., Robb, M. A., et Worth, G. A. (2008). Controlling S1/S0 Decay and the Balance between Photochemistry and Photostability in Benzene : A Direct Quantum Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry A* 112(50), 13017–13027.
- Lazzeri, M., Piscanec, S., Mauri, F., Ferrari, A. C., et Robertson, J. (2006). Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Physical Review B* 73, 155426.
- Lee, E. P. F. et Wright, T. G. (1998). The Tropylium Cation (c-C₇H₇⁺) and the Tropylium Radical (c-C₇H₇). *The Journal of Physical Chemistry A* 102(22), 4007–4013.
- Lee, S. A., White, J. M., et Noyes, W. A. J. (1976). Some aspects of benzene vapor phase photochemistry. *The Journal of Chemical Physics* 65(7), 2805–2811.
- Lee, S.-H., Tang, K.-C., Chen, I.-C., Schmitt, M., Shaffer, J. P., Schultz, T., Underwood, J. G., Zgierski, M. Z., et Stolow, A. (2002). Substituent Effects in Molecular Electronic Relaxation Dynamics via Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy : $\pi\pi^*$ States in Benzenes. *The Journal of Physical Chemistry A* 106(39), 8979–8991.

- Léger, A., Boissel, P., et d'Hendecourt, L. (1988). Predicted fluorescence mechanism in highly isolated molecules : The Poincaré fluorescence. *Physical Review Letters* 60, 921–924.
- Léger, A. et Puget, J. L. (1984). Identification of the 'unidentified' IR emission features of interstellar dust? *Astronomy & Astrophysics* 137, L5–L8.
- Lequeux, J. (2002). *Le milieu interstellaire*.
- Leyssale, J.-M., Costa, J.-P. D., Germain, C., Weisbecker, P., et Vignoles, G. (2012). Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images. *Carbon* 50(12), 4388 – 4400.
- Maier, J. P., Walker, G. A. H., Bohlender, D. A., Mazzotti, F. J., Raghunandan, R., Fulara, J., Garkusha, I., et Nagy, A. (2011). Identification of H₂CCC as a Diffuse Interstellar Band Carrier. *The Astrophysical Journal* 726, 41.
- Mallocci, G., Joblin, C., et Mulas, G. (2007). On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics* 332(2-3), 353 – 359.
- Marée, C., Vredenberg, A., et Habraken, F. (1996). Mechanism of MeV ion induced hydrogen depletion from organic layers. *Materials Chemistry and Physics* 46(2-3), 198 – 205.
- Maricq, M. et Xu, N. (2004). The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *Journal of Aerosol Science* 35(10), 1251 – 1274.
- Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Castaldi, M. J., et Senkan, S. M. (1996). Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames. *Combustion Science and Technology* 116-117(1-6), 211–287.
- Martin-Drumel, M. A., Pirali, O., Balcon, D., Bréchnignac, P., Roy, P., et Vervloet, M. (2011). High resolution far-infrared Fourier transform spectroscopy of radicals at the AILES beamline of SOLEIL synchrotron facility. *Review of Scientific Instruments* 82(11), 113106.
- Mathis, J. S., Rumpl, W., et Nordsieck, K. H. (1977). The size distribution of interstellar grains. *The Astrophysical Journal* 217, 425–433.
- McEnally, C. S., Pfefferle, L. D., Atakan, B., et Kohse-Hoeinghaus, K. (2006). Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames : Progress towards closing the fuel gap. *Progress in Energy and Combustion Science* 32(3), 247–294.
- Medvedev, É. et Osherov, V. (1995). *Radiationless transitions in polyatomic molecules*. Springer series in chemical physics. Springer-Verlag.
- Mennella, V. (2006). Activation Energy of C-H Bond Formation in Carbon Grains Irradiated with Hydrogen Atoms. *The Astrophysical Journal Letters* 647(1), L49.
- Mennella, V., Baratta, G. A., Colangeli, L., Palumbo, P., Rotundi, A., Bussoletti, E., et Strazzulla, G. (1997). Ultraviolet Spectral Changes in Amorphous Carbon Grains Induced by Ion Irradiation. *The Astrophysical Journal* 481(1), 545.

- Mennella, V., Baratta, G. A., Esposito, A., Ferini, G., , et Pendleton, Y. J. (2003). The Effects of Ion Irradiation on the Evolution of the Carrier of the 3.4 Micron Interstellar Absorption Band. *The Astrophysical Journal* 587(2), 727–738.
- Mennella, V., Brucato, J. R., Colangeli, L., , et Palumbo, P. (2002). C-H Bond Formation in Carbon Grains by Exposure to Atomic Hydrogen : The Evolution of the Carrier of the Interstellar 3.4 Micron Band. *The Astrophysical Journal* 569(1), 531–540.
- Merrill, K. M., Soifer, B. T., et Russell, R. W. (1975). The 2 - 4 micron spectrum of NGC 7027. *The Astrophysical Journal Letters* 200, L37–L39.
- Miani, A., Cané, E., Palmieri, P., Trombetti, A., et Handy, N. C. (2000). Experimental and theoretical anharmonicity for benzene using density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* 112(1), 248–259.
- Micelotta, E. R., Jones, A. P., et Tielens, A. G. G. M. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbon processing in interstellar shocks. *Astronomy & Astrophysics* 510, A36.
- Mihesan, C., Ziskind, M., Therssen, E., Desgroux, P., et Focsa, C. (2008). Parametric study of polycyclic aromatic hydrocarbon laser desorption. *Journal of Physics : Condensed Matter* 20(2), 025221.
- Minns, R. S., Parker, D. S. N., Penfold, T. J., Worth, G. A., et Fielding, H. H. (2010). Competing ultrafast intersystem crossing and internal conversion in the "channel 3" region of benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12(48), 15607–15615.
- Monod, A., Sive, B. C., Avino, P., Chen, T., Blake, D. R., et Rowland, F. S. (2001). Monoaromatic compounds in ambient air of various cities : a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment* 35(1), 135 – 149.
- Montero, R., Conde, A. P., Ovejas, V., Martínez, R., no, F. C., et Longarte, A. (2011). Ultrafast dynamics of aniline in the 294-234 nm excitation range : The role of the $\pi\sigma^*$ state. *The Journal of Chemical Physics* 135(5), 054308.
- Moskalenko, I. V., Strong, A. W., Ormes, J. F., et Potgieter, M. S. (2002). Secondary Antiprotons and Propagation of Cosmic Rays in the Galaxy and Heliosphere. *The Astrophysical Journal* 565, 280–296.
- Mulas, G. (1998). A MonteCarlo model of the rotation of a big, isolated molecule in the ISM. *Astronomy & Astrophysics* 338, 243–261.
- Mulas, G., Mallocci, G., Joblin, C., et Cecchi-Pestellini, C. (2011). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Extinction Curve. *European Astronomical Society Publications Series* 46, 327–340.
- Nakashima, N. et Yoshihara, K. (1989). Role of hot molecules formed by internal conversion in UV single-photon and multiphoton chemistry. *The Journal of Physical Chemistry* 93(23), 7763–7771.
- Nesbitt, D. J. et Field, R. W. (1996). Vibrational Energy Flow in Highly Excited Molecules : Role of Intramolecular Vibrational Redistribution. *The Journal of Physical Chemistry* 100(31), 12735–12756.

- Nesbitt, D. J. et Leone, S. R. (1982). Infrared fluorescence studies of intramolecular vibrational relaxation in C1 - C4 hydrocarbons following pulsed laser excitation of the first CH stretch overtone. *Chemical Physics Letters* 87(2), 123 – 127.
- Omont, A. (1986). Physics and chemistry of interstellar polycyclic aromatic molecules. *Astronomy & Astrophysics* 164, 159–178.
- Onaka, T. (2012). Near-Infrared Spectroscopy of the Diffuse Galactic Emission. *IAU Symposium*, IAU Symposium.
- Onaka, T., Sakon, I., Ohsawa, R., Shimonishi, T., Okada, Y., Tanaka, M., et Kaneda, H. (2011). AKARI Near-Infrared Spectroscopy of 3 micron PAH and 4 micron PAD features, *EAS Publications Series*, Volume 46 of *EAS Publications Series*, pp. 55–60.
- Oomens, J., Sartakov, B. G., Tielens, A. G. G. M., Meijer, G., et von Helden, G. (2001). Gas-Phase Infrared Spectrum of the Coronene Cation. *The Astrophysical Journal Letters* 560, L99–L103.
- Oomens, J., Tielens, A. G. G. M., Sartakov, B. G., von Helden, G., et Meijer, G. (2003). Laboratory Infrared Spectroscopy of Cationic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *The Astrophysical Journal* 591(2), 968.
- Oomens, J., van Roij, A. J. A., Meijer, G., et von Helden, G. (2000). Gas-Phase Infrared Photodissociation Spectroscopy of Cationic Polyaromatic Hydrocarbons. *The Astrophysical Journal* 542(1), 404.
- Otis, C. E., Knee, J. L., et Johnson, P. M. (1983). The identification of channel three in isolated benzene. *The Journal of Chemical Physics* 78(4), 2091–2092.
- Page, R. H., Shen, Y. R., et Lee, Y. T. (1988a). Infrared–ultraviolet double resonance studies of benzene molecules in a supersonic beam. *The Journal of Chemical Physics* 88(9), 5362–5376.
- Page, R. H., Shen, Y. R., et Lee, Y. T. (1988b). Local modes of benzene and benzene dimer, studied by infrared–ultraviolet double resonance in a supersonic beam. *The Journal of Chemical Physics* 88(8), 4621–4636.
- Pantos, E., Philis, J., et Bolovinos, A. (1978). The extinction coefficient of benzene vapor in the region 4.6 to 36 eV. *Journal of Molecular Spectroscopy* 72(1), 36 – 43.
- Park, J., Bersohn, R., et Oref, I. (1990). Unimolecular decomposition of methylsubstituted benzenes into benzyl radicals and hydrogen atoms. *The Journal of Chemical Physics* 93(8), 5700–5708.
- Parker, D., Minns, R., Penfold, T., Worth, G., et Fielding, H. (2009). Ultrafast dynamics of the S1 excited state of benzene. *Chemical Physics Letters* 469(1-3), 43 – 47.
- Parmenter, C. et Schuyler, M. (1970). Single vibronic level fluorescence. III. Fluorescence yields from three vibronic levels in the $^1B_{2u}$ state of benzene. *Chemical Physics Letters* 6(4), 339 – 341.
- Parmenter, C. S. et Schuyler, M. W. (1970). Single Vibronic Level Fluorescence. II. Vapor-Phase Fluorescence Spectra from the Zero-Point Level of $^1B_{2u}$ Benzene and Benzene- d_6 . *The Journal of Chemical Physics* 52(10), 5366–5374.

- Parneix, P., Basire, M., et Calvo, F. (2012). Time-resolved infrared emission spectra of naphthalene under gas phase laboratory and astrophysical conditions. *Computational and Theoretical Chemistry* 990(0), 112 – 118.
- Parneix, P. et Calvo, F. (2011). Theoretical approaches to nucleation in the gas phase. With a glimpse at experiments and dust formation in astrophysics. *EPJ Web of Conferences* 18, 03003.
- Pauzat, F. (2011). Computational IR Spectroscopy for PAHs : from the early years to the present status , *EAS Publications Series*, Volume 46 of *EAS Publications Series*, pp. 75–93.
- Pauzat, F., Talbi, D., Miller, M. D., DeFrees, D. J., et Ellinger, Y. (1992). Theoretical IR spectra of ionized naphthalene. *The Journal of Physical Chemistry* 96(20), 7882–7886.
- Peeters, E., Hony, S., Kerckhoven, C. V., Tielens, A. G. G. M., Allamandola, L. J., Hudgins, D. M., et Bauschlicher, C. W. (2002). The rich 6 to 9 μm spectrum of interstellar PAHs. *Astronomy & Astrophysics* 390(3), 1089–1113.
- Peeters, E., Tielens, A. G. G. M., Allamandola, L. J., et Wolfire, M. G. (2012). The 15-20 μm emission in the reflection nebula NGC 2023. *The Astrophysical Journal* 747(1), 44.
- Penfold, T. et Worth, G. (2010). The effect of molecular distortions on spin-orbit coupling in simple hydrocarbons. *Chemical Physics* 375(1), 58 – 66.
- Peng, W., Yang, Y., Kang, M., Tzeng, Y., Nie, Z., Chang, H., Chang, W., et Chen, C. (2006). Laser-induced acoustic desorption mass spectrometry of single bioparticles. *Angewandte Chemie-International Edition* 45(9), 1423–1426.
- Pilleri, P., Montillaud, J., Berné, O., et Joblin, C. (2012). Evaporating very small grains as tracers of the UV radiation field in photo-dissociation regions. *Astronomy & Astrophysics* 542, A69.
- Pino, G., Gregoire, G., Dedonder-Lardeux, C., Jouvét, C., Martrenchard, S., et Solgadi, D. (2000). A forgotten channel in the excited state dynamics of phenol-(ammonia) clusters : hydrogen transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 893–900.
- Pino, T., Carpentier, Y., Féraud, G., Friha, H., Kokkin, D., Troy, T., Chalyavi, N., Bréchnignac, P., et Schmidt, T. (2011). Electronic Spectroscopy of PAHs. *European Astronomical Society Publications Series* 46, 355–371.
- Pino, T., Dartois, E., Cao, A.-T., Carpentier, Y., Chamaillé, T., Vasquez, R., Jones, A. P., d'Hendecourt, L., et Bréchnignac, P. (2008). The 6.2 μm band position in laboratory and astrophysical spectra : a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust. *Astronomy & Astrophysics* 490(2), 665–672.
- Platt, J. R. (1956). On the Optical Properties of Interstellar Dust. *The Astrophysical Journal* 123, 486.
- Plíva, J. et Pine, A. (1982). The spectrum of benzene in the 3 μm region : The ν_{12} fundamental band. *Journal of Molecular Spectroscopy* 93(1), 209 – 236.

- Plows, F. L., Elsila, J. E., Zare, R. N., et Buseck, P. R. (2003). Evidence that polycyclic aromatic hydrocarbons in two carbonaceous chondrites predate parent-body formation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67(7), 1429–1436.
- Puget, J. L. et Léger, A. (1989). A new component of the interstellar matter - Small grains and large aromatic molecules. *Annual review of astronomy and astrophysics* 27, 161–198.
- Radloff, W., Stert, V., Freudenberg, T., Hertel, I., Jouvét, C., Dedonder-Lardeux, C., et Solgadi, D. (1997). Internal conversion in highly excited benzene and benzene dimer : femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 281(1-3), 20 – 26.
- Ramaswamy, V., Boucher, O., Haigh, J., Hauglustaine, D., Haywood, J., Myhre, G., Nakajima, T., Shi, G., et Solomon, S. (2001). Radiative Forcing of Climate Change. *Climate Change 2001 : The Scientific Basis*, 349 – 416.
- Rambeloarisoa, E., Rontani, J. F., Giusti, G., Duvnjak, Z., et Bertrand, J. C. (1984). Degradation of crude oil by a mixed population of bacteria isolated from sea-surface foams. *Marine Biology* 83, 69–81.
- Rapacioli, M., Joblin, C., et Boissel, P. (2005). Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *Astronomy & Astrophysics* 429(1), 193–204.
- Raul, F., Gosse, F., Delincee, H., Hartwig, A., Marchioni, E., Miesch, M., Werner, D., et Burnouf, D. (2002). Food-borne radiolytic compounds (2-alkylcyclobutanones) may promote experimental colon carcinogenesis. *Nutrition and Cancer* 44(2), 189–91.
- Reddy, K. V., Heller, D. F., et Berry, M. J. (1982). Highly vibrationally excited benzene : Overtone spectroscopy and intramolecular dynamics of C₆H₆, C₆D₆, and partially deuterated or substituted benzenes. *The Journal of Chemical Physics* 76(6), 2814–2837.
- Richter, H. et Howard, J. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 26(4&6), 565 – 608.
- Riedle, E., Neusser, H. J., et Schlag, E. W. (1981). Electronic spectra of polyatomic molecules with resolved individual rotational transitions : Benzene. *The Journal of Chemical Physics* 75(9), 4231–4240.
- Rossi, M. J. et Barker, J. R. (1982). Infrared fluorescence and collisional energy transfer parameters for vibrationally excited azulene*(So) : dependence on internal energy (E_{vib}). *Chemical Physics Letters* 85(1), 21 – 26.
- Rouzaud, J.-N. et Clinard, C. (2002). Quantitative high-resolution transmission electron microscopy : a promising tool for carbon materials characterization. *Fuel Processing Technology* 77-78(0), 229 – 235.
- Russell, R. W., Soifer, B. T., et Willner, S. P. (1977). The 4 to 8 micron spectrum of NGC 7027. *The Astrophysical Journal Letters* 217, L149–L153.

- Russo, C., Stanzione, F., Tregrossi, A., Alfè, M., et Ciajolo, A. (2012). The effect of temperature on the condensed phases formed in fuel-rich premixed benzene flames. *Combustion and Flame* 159(7), 2233 – 2242.
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., et Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectral analysis and structural information. *Carbon* 43(8), 1731 – 1742.
- Salama, F., Bakes, E. L. O., Allamandola, L. J., et Tielens, A. G. G. M. (1996). Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon–Diffuse Interstellar Band Proposal. *The Astrophysical Journal* 458, 621.
- Sarre, P. J. (2006). The diffuse interstellar bands : A major problem in astronomical spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy* 238, 1–10.
- Satink, R. G., Meijer, G., et von Helden, G. (2003). Infrared Spectroscopy of Neutral C₇H₇ Isomers : Benzyl and Tropylium. *Journal of the American Chemical Society* 125(51), 15714–15715.
- Schlemmer, S., Cook, D., Harrison, J., Wurfel, B., Chapman, W., et Saykally, R. (1994). The unidentified interstellar infrared bands : PAHs as carriers? *Science* 265(5179), 1686–1689.
- Schmidt, T. W., Pino, T., et Brechignac, P. (2009). The C-H Stretch Intensities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations. Origins and Astrophysical Implications. *Journal of Physical Chemistry A* 113(15), 3535–3541.
- Schwarzer, D., Hanisch, C., Kutne, P., et Troe, J. (2002). Vibrational Energy Transfer in Highly Excited Bridged Azulene-Aryl Compounds : Direct Observation of Energy Flow through Aliphatic Chains and into the Solvent. *The Journal of Physical Chemistry A* 106(35), 8019–8028.
- Schwarzer, D., Kutne, P., Schröder, C., et Troe, J. (2004). Intramolecular vibrational energy redistribution in bridged azulene-anthracene compounds : Ballistic energy transport through molecular chains. *The Journal of Chemical Physics* 121(4), 1754–1764.
- Selinger, B. K. et Ware, W. R. (1970). Fluorescence Lifetime of Benzene and Benzene-d₆ Vapor Excited to Single Vibronic Levels. *The Journal of Chemical Physics* 53(8), 3160–3168.
- Sellgren, K. (1984). The near-infrared continuum emission of visual reflection nebulae. *The Astrophysical Journal* 277, 623–633.
- Sellgren, K., Uchida, K. I., et Werner, M. W. (2007). The 15–20 μm Spitzer Spectra of Interstellar Emission Features in NGC 7023. *The Astrophysical Journal* 659, 1338–1351.
- Sellgren, K., Werner, M. W., et Dinerstein, H. L. (1983). Extended near-infrared emission from visual reflection nebulae. *The Astrophysical Journal Letters* 271, L13–L17.
- Sellgren, K., Werner, M. W., Ingalls, J. G., Smith, J. D. T., Carleton, T. M., et Joblin, C. (2010). C₆₀ in Reflection Nebulae. *The Astrophysical Journal Letters* 722(1), L54.

- Shan, J., Suto, M., Jin, Y. G., et Lee, L. C. (1991). Infrared emission from dissociative excitation of HONO₂ at 193 nm. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 45(3), 139 – 144.
- Shan, J., Suto, M., et Lee, L. (1992). IR emissions from UV excitation of benzene and methyl derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 63(2), 139 – 147.
- Shan, J., Suto, M., et Lee, L. (1993). IR fluorescence yields from UV excitation of nitric-acid, benzene, naphthalene and methyl-derivatives. *Journal of Photochemistry Photobiology A-Chemistry* 74(1), 1–6.
- Shan, J., Suto, M., et Lee, L. C. (1991). 3.3 micron emission from ultraviolet excitation of some aromatic molecules. *The Astrophysical Journal* 383, 459–465.
- Sloan, G. C., Jura, M., Duley, W. W., Kraemer, K. E., Bernard-Salas, J., Forrest, W. J., Sargent, B., Li, A., Barry, D. J., Bohac, C. J., Watson, D. M., et Houck, J. R. (2007). The Unusual Hydrocarbon Emission from the Early Carbon Star HD 100764 : The Connection between Aromatics and Aliphatics. *The Astrophysical Journal* 664(2), 1144.
- Slowik, J., Stainken, K., Davidovits, P., Williams, L., Jayne, J., Kolb, C., Worsnop, D., Rudich, Y., DeCarlo, P., et Jimenez, J. (2004). Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 2 : Application to Combustion-Generated Soot Aerosols as a Function of Fuel Equivalence Ratio. *Aerosol Science and Technology* 38(12), 1206–1222.
- Snow, T. P., Le Page, V., Keheyan, Y., et Bierbaum, V. M. (1998). The interstellar chemistry of PAH cations. *Nature* 391, 259.
- Sobolewski, A. L., Domcke, W., Dedonder-Lardeux, C., et Jouvét, C. (2002). Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive π^* states : A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1093–1100.
- Sobolewski, A. L., Woywod, C., et Domcke, W. (1993). Ab initio investigation of potential-energy surfaces involved in the photophysics of benzene and pyrazine. *The Journal of Chemical Physics* 98(7), 5627–5641.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*. John Wiley Sons.
- Sorkhabi, O., Qi, F., Rizvi, A. H., et Suits, A. G. (2001). The Ultraviolet Photochemistry of Phenylacetylene and the Enthalpy of Formation of 1,3,5-Hexatriene. *Journal of the American Chemical Society* 123(4), 671–676.
- Spears, K. G. et Rice, S. A. (1971). Study of the Lifetimes of Individual Vibronic States of the Isolated Benzene Molecule. *The Journal of Chemical Physics* 55(12), 5561–5581.
- Spedding, H. et Whiffen, D. H. (1956). Intensities in the infrared spectrum of benzene. *Proceedings of the Royal Society A* 238, 245.

- Steglich, M., Carpentier, Y., Jäger, C., Huisken, F., Räder, H.-J., et Henning, Th. (2012). The smoothness of the interstellar extinction curve in the UV. *Astronomy & Astrophysics* 540, A110.
- Stein, S. E. et Fahr, A. (1985). High-temperature stabilities of hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry* 89(17), 3714–3725.
- Stephenson, T. A. et Rice, S. A. (1984). Vibrational state dependence of radiationless processes in ${}^1\text{B}_{2u}$ benzene. *The Journal of Chemical Physics* 81(3), 1073–1082.
- Strohaln, M., Hassman, M., Kosata, B., et Kodíček, M. (2008). mMass data miner : an open source alternative for mass spectrometric data analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 22(6), 905–908.
- Strohaln, M., Kavan, D., Novák, P., Volný, M., et Havlíček, V. (2010). mMass 3 : A Cross-Platform Software Environment for Precise Analysis of Mass Spectrometric Data. *Analytical Chemistry* 82(11), 4648–4651.
- Suto, M., Wang, X., Shan, J., et Lee, L. (1992). Quantitative photoabsorption and fluorescence spectroscopy of benzene, naphthalene, and some derivatives at 106–295 nm. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 48(1), 79 – 89.
- Szczepanski, J. et Vala, M. (1993). Infrared frequencies and intensities for astrophysically important polycyclic aromatic hydrocarbon cations. *The Astrophysical Journal* 414, 646–655.
- Tappe, A., Rho, J., Boersma, C., et Micelotta, E. R. (2012). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Processing in the Blast Wave of the Supernova Remnant N132D. *The Astrophysical Journal* 754(2), 132.
- Thelen, A. (1965). Circularly Wedged Optical Coatings. I. Theory. *Applied Optics* 4(8), 977–981.
- Thompson, A. L. et Martinez, T. J. (2011). Time-resolved photoelectron spectroscopy from first principles : Excited state dynamics of benzene. *Faraday Discuss.*
- Tielens, A. (2008). Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 46(1), 289–337.
- Tielens, A. G. G. M., McKee, C. F., Seab, C. G., et Hollenbach, D. J. (1994). The physics of grain-grain collisions and gas-grain sputtering in interstellar shocks. *The Astrophysical Journal* 431, 321–340.
- Toselli, B. M. et Barker, J. R. (1991). Excitation of CO_2 By Energy-transfer From Highly Vibrationally Excited Benzene-derivatives. *Journal of Chemical Physics* 95(11), 8108–8119.
- Toulemonde, M., Assmann, W., Dufour, C., Meftah, A., et Trautmann, C. (2012). Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation : Experimental data versus inelastic thermal spike model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 277, 28–39.

- Trumpler, R. J. (1930). Absorption of Light in the Galactic System. *PASP* 42, 214.
- Tsai, S.-T., Lin, C.-K., Lee, Y. T., et Ni, C.-K. (2000). Dissociation rate of hot benzene. *The Journal of Chemical Physics* 113(1), 67–70.
- Tseng, C., Dyakov, Y., Huang, C., Lee, Y., Lin, S., et Ni, C. (2006). The role of seven-membered ring in the photoisomerization and photodissociation of small aromatic molecules. *Journal of the Chinese Chemical Society* 53(1, SI), 33–40.
- Tseng, C.-M., Dyakov, Y. A., Huang, C.-L., Mebel, A. M., Lin, S. H., Lee, Y. T., et Ni, C.-K. (2004). Photoisomerization and Photodissociation of Aniline and 4-Methylpyridine. *Journal of the American Chemical Society* 126(28), 8760–8768.
- Tuinstra, F. et Koenig, J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* 53(3), 1126–1130.
- Uchida, K. I., Sellgren, K., et Werner, M. (1998). Do the Infrared Emission Features Need Ultraviolet Excitation? *The Astrophysical Journal Letters* 493, L109.
- van Diedenhoven, B., Peeters, E., Van Kerckhoven, C., Hony, S., Hudgins, D. M., Alalamandola, L. J., et Tielens, A. G. G. M. (2004). The Profiles of the 3-12 Micron Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Features. *The Astrophysical Journal* 611, 928–939.
- Venkataraman, C., Thomas, S., et Kulkarni, P. (1999). Size distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Science* 30(6), 759 – 770.
- Violi, A. (2004). Modeling of soot particle inception in aromatic and aliphatic premixed flames. *Combustion and Flame* 139(4), 279 – 287.
- Wagner, D. R., Kim, H., , et Saykally, R. J. (2000). Peripherally Hydrogenated Neutral Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Carriers of the 3 Micron Interstellar Infrared Emission Complex : Results from Single-Photon Infrared Emission Spectroscopy. *The Astrophysical Journal* 545(2), 854–860.
- Werner, M. W., Uchida, K. I., Sellgren, K., Marengo, M., Gordon, K. D., Morris, P. W., Houck, J. R., et Stansberry, J. A. (2004). New Infrared Emission Features and Spectral Variations in NGC 7023. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 154(1), 309.
- Wheless, C. J. M., Zhou, X., et Liu, R. (1995). Density Functional theory Study of Vibrational Spectra. 2. Assignment of Fundamental Vibrational Frequencies of Fulvene. *The Journal of Physical Chemistry* 99(33), 12488–12492.
- Wild, C. et Koidl, P. (1987). Thermal gas effusion from hydrogenated amorphous carbon films. *Applied Physics Letters* 51(19), 1506–1508.
- Williams, R. M. et Leone, S. R. (1995). Laboratory studies of 3.3 micron emission from naphthalene induced by 193 and 248 nanometer excitation. *The Astrophysical Journal* 443, 675–681.
- Willner, S. P., Puetter, R. C., Russell, R. W., et Soifer, B. T. (1979). Unidentified infrared spectral features. *Astrophysics and Space Science* 65, 95–101.

- Wilson, E. et Atreya, S. (2003). Chemical sources of haze formation in Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science* 51 (14-15), 1017–1033.
- Yerram, M. L., Brenner, J. D., King, K. D., et Barker, J. R. (1990). Collisional deactivation of highly vibrationally excited benzene pumped at 248 nm. *The Journal of Physical Chemistry* 94 (16), 6341–6350.
- Yoshida, K., Semba, Y., Kasahara, S., Yamanaka, T., et Baba, M. (2009). High-resolution spectroscopy of weak and short-lived bands of the $S_1 \ ^1B_{3u} \leftarrow S_0 \ ^1A_g$ transition of naphthalene. *The Journal of Chemical Physics* 130(19), 194304.
- Ziegler, J., Biersack, J., et Ziegler, M. (2008). *Stopping and Range of Ions in Matter*. SRIM Company.