Spectroscopie des transitions électroniques des cations hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs agrégats

Hela Friha

▶ **To cite this version:**

Hela Friha. Spectroscopie des transitions électroniques des cations hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs agrégats. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. ⟨NNT : 2012PA112416⟩. ⟨tel-01138039⟩

HAL Id: tel-01138039

https://theses.hal.science/tel-01138039v1

Submitted on 1 Apr 2015

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.

HAL Authorization

UNIVERSITE PARIS SUD

École Doctorale Ondes et Matière

THÈSE

préparée à l'**Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay**

présentée pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences de l'Université Paris Sud
Discipline : Physique

par

Hela Friha

Sujet :

Spectroscopie des transitions électroniques des cations d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et de leurs agrégats

soutenue le 18 Décembre 2012 devant le jury composé de :

M. Ludovic Biennier	:	Examinateur (IPR, Rennes)
M. Philippe Bréchignac	:	Directeur de thèse (ISMO, Orsay)
M. André Canosa	:	Rapporteur (IPR, Rennes)
M. Pierre Desesquelles	:	Président (CSNSM, Orsay)
Mme Zoubeida Dhaouadi	:	Examinateur (LSAMA, Tunis)
Mme Souad Lahmar	:	Rapporteur (LSAMA, Tunis)

A mon père, à ma mère

et à ma soeur...

Remerciements

C*'est avec un grand enthousiasme et émotion que je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette thèse dans des conditions aussi bonnes, du point de vue scientifique aussi bien que personnel.*

J*e souhaite, en tout premier lieu, exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse* **Philippe Bréchignac***. J'ai conscience de la gentillesse et de la patience dont il a fait preuve, ainsi que du temps qu'il a toujours pris soin de m'accorder alors qu'il était bien souvent débordé. Je lui en suis très reconnaissante pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces années. J'ai vraiment apprécié de travailler avec lui, toujours dans la bonne humeur.*

M*es remerciements s'adressent particulièrement à* **Thomas Pino** *pour avoir co-encadré ma thèse. Merci pour ta patience, ton implication, pour les années de soutien face à des manipulations qui ne marchent pas toujours comme on le souhaite.*

Il a été très agréable de travailler au quotidien avec les deux théoriciens du groupe "Astrophysique et édifices moléculaires" à l'ISMO : **Pascal Parneix** *et* **Cyril Falvo***. Un grand merci à Pascal, il a été d'une aide précieuse lors de la rédaction de la thèse comme tout au long de ces années de thèse. Merci à Cyril pour tout ce que tu m'appris sous latex et aussi d'avoir contribué à la réalisation de la simulation numérique qui a suivi l'étude théorique.*

J*e tiens à remercier* **André Canosa** *et* **Souad Lahmar** *d'avoir accepté de rapporter sur mon manuscrit de thèse. Je vous remercie très sincèrement pour*

vos précieuses remarques et corrections. Je tiens à remercier aussi l'ensemble des membres de mon jury d'avoir accepté d'en faire partie : **Pierre Desesquelles**, **Ludovic Biennier**, **Zoubeida Dhaouadi** *ainsi que* **Pascal Parneix**, **Thomas Pino** *en tant que membres invités.*

Je souhaite remercier très chaleureusement **Zoubeida Dhaouadi**, *une excellente théoricienne avec qui j'ai partagé mon expérience débutante sur les calculs DFT pendant quelques mois à Tunis. Je lui dis merci pour les heures de travail en bonne humeur et aussi pour son aide apportée pour corriger la partie théorique de ma thèse.*

Un très grand merci à **Zohra Ben Lakhdar** *ainsi que tous les membres du laboratoire LSAMA à Tunis, en particulier* **Najmeddine Jaidane** *et* **Hassan Ghalila**.

Ce travail de thèse est principalement expérimental et n'aurait jamais abouti sans l'aide constant des personnes du service technique et instrumentation de l'ISMO ; un grand merci pour **André**, **Raymond**, **Christophe**, **Marc**, **Boumedienne**, **Christophe**, **Thierry** *et surtout un grand merci à* **Catherine**.

Une thèse est sans doute une aventure humaine et professionnelle unique, une aventure durant laquelle j'ai pu rencontré des chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs et techniciens dévoués à la recherche. Pour ceci je remercie infiniment les membres de l'équipe "Astrophysique et édifices moléculaires" : **Guy**, **Dolorès**, **Séverine**, **Niloufar**, **Karine**, **Stéphane**... *pour leur gentillesse, leur écoute et leurs discussions instructives pendant les heures du déjeuner.*

Durant ces années de thèse, j'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes attachantes : que toutes soient remerciées pour les bons moments partagés. Je pense notamment à toutes les personnes avec qui j'ai partagé le bureau

des doctorants ainsi que la salle de manipulation : **Anh Tuan**, **Luis**, **Marie**, **Yvain**, **Bérenger**, **Hatem**, **Tamara**, **Géraldine**, **Yang**, **Benoit**... *Je souhaite évidement beaucoup de chance à* **Mayssa** *et* **Rachid** *pour leur dernière année de thèse.*

Je termine évidemment par remercier **mes parents** *et surtout mon père. Merci maman pour ta présence et ton immense soutien même par téléphone. Un grand merci à* **ma petite soeur** *qui m'a beaucoup encouragée.*

Un grand merci et pardon à ceux que j'ai sûrement oubliés...

Spectroscopie des transitions électroniques des cations d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et de leurs agrégats

Résumé :

Ce travail de thèse est en premier lieu une étude expérimentale de la spectroscopie électronique de cations d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAHs) et de leurs agrégats, dans des conditions simulant celles régnant dans le milieu interstellaire (MIS), c'est à dire froids et totalement isolés en phase gazeuse. Il s'inscrit dans le contexte astrophysique du milieu interstellaire, et en particulier sur la question du lien éventuel entre les PAHs interstellaires et les Bandes Diffuses Interstellaires (DIBs). Ces bandes d'absorption dans le domaine visible constituent en effet la plus vieille énigme spectroscopique en astrophysique, restée sans réponse depuis près de 100 ans, et dont la clé est toujours recherchée. Un des objectifs majeur de ce travail est de fournir des spectres de laboratoire qui puissent être directement comparés aux spectres des DIBs. Une attention particulière est donnée aux dérivés méthylés de PAH, espèces détectées dans de nombreux environnements interstellaires, aux cations dimères de PAH, les plus simples agrégats de PAH. Ces agrégats ont été proposés comme modèle des *très petits grains* qui contribuent à la formation des PAHs interstellaires, et dont la composition chimique reste incertaine. Cette thèse a ainsi été vouée principalement à la détermination des spectres électroniques des cations monomère naphtalène (Np^+) et son dérivé méthylé (2-MeNp^+), ainsi que des cations dimères homogènes associés. La méthode expérimentale utilisée repose sur la photodissociation des complexes de Van der Waals PAH_m^+-Ar_n (atomes d'argon *spectateurs*), préparés par la méthode de photoionisation laser dans l'ultraviolet au sein d'un jet supersonique. Cette technique combine différents outils expérimentaux à savoir : faisceau moléculaire, spectrométrie de masse et spectroscopie laser ; et aussi des méthodes physiques telles que

la manipulation des agrégats de VdW , la détection de photofragments, la mesure d'efficacité de photodissociation. L'identification de façon sure des fragments produits par la photodissociation des agrégats de VdW nous a permis de déterminer les différentes voies de fragmentation possibles et surtout d'obtenir les spectres de la transition de *résonance de charge* et de la première transition permise vers les états localement excités pour les cations dimères homogènes visés, cités ci-dessus. Ces spectres sont discutés et interprétés à la lumière des travaux antérieurs.

En complément de ces travaux expérimentaux, une étude théorique a été réalisée dans le contexte des principales signatures astrophysiques des PAHs, la série de bandes d'émission dans le domaine de l'infrarouge moyen, les *Aromatic Infrared Bands : AIBs*. Cette étude a consisté en des calculs de structures et de spectres infrarouge des états neutres et cations des dérivés déshydrogénés du naphtalène en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les données vibrationnelles issues de ces calculs ont ensuite servi d'entrée pour des simulations numériques, réalisées dans l'équipe d'accueil, par une procédure Monte-Carlo cinétique (kMC) qui a permis la détermination du spectre d'émission infrarouge attendu suite au chauffage de la molécule naphtalène par des photons de 6.4 eV.

Mots clés :

milieu interstellaire, bandes diffuses interstellaires, hydrocarbures aromatiques polycycliques, agrégats de VdW, dimères, spectroscopie laser, spectrométrie de masse, émission IR, calculs DFT, résonance de charge, état localement excité

Spectroscopy of electronic transitions in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons cations and their clusters

Abstract :

This thesis is an experimental study of the electronic spectroscopy of cations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and their aggregates in conditions close to those of the interstellar medium (ISM), i.e.cold and totally isolated in the gaz phase. It is related to the astrophysical context of the interstellar medium (ISM), in particular on the question of the possible link between interstellar PAHs and Diffuse Interstellar Bands (DIBs). The purpose of this thesis is to provide laboratory spectra which can be directly compared to the spectra of DIBs. Indeed these bands are the oldest spectroscopy riddle in astrophysics which remained unanswered for nearly 100 years and whose key is still looked for. A special attention is given to the methylated derivatives of PAHs species detected in many interstellar environments, cationics PAH dimers (the simplest PAH clusters). These clusters have been proposed as a model of the *very small grains*, which contribute to the formation of interstellar PAHs and whose chemical composition remains uncertain. This thesis has been mainly devoted to the determination of the electronic spectra of naphthalene cation monomer (Np^+) and its methylated derivative (2-MeNp^+), as well as the associated homogeneous dimers. The experimental method used is based on the photodissociation of van der Waals complexes PAH_m^+ - Ar_n (argon atoms *spectators*), prepared by UV laser photoionization in a supersonic jet. This technique combines different experimental tools, namely : molecular beam mass spectrometry and laser spectroscopy as well as physical tools such as the handling of clusters VdW PAH_m^+ - Ar_n, the detection of photofragments, the measurement of photodissociation efficiency. The identification of the fragments by the photodissociation of VdW clusters allowed us to determine the different possible fragmentation channels and especially to obtain the spectra the *charge*

resonance transition and the first allowed transition to locally excited states of the homogeneous dimer cations cited above.

In complement to these experimental achievements, a theoretical study has been made in the context of the main astrophysical signatures of PAHs, the series of mid-infrared emission bands known as the *Aromatic Infrared Bands for AIBs*. These spectra are discussed and interpreted in the light of earlier works. This study consisted in calculations of structures and infrared spectra of neutral and cationic dehydrogenated naphthalene derivatives using the Density Functional method. The vibrational data derived from DFT calculations were then used by the welcoming team as input for numerical simulations, using a kinetic Monte Carlo procedure, which allowed the determination of the infrared emission spectrum expected from the heating of the naphthalene molecule by 6.4 eV.

Keyword :

interstellar medium, diffuse interstellar bands, polycyclic aromatic hydrocarbons, VdW clusters, dimers, laser spectroscopy, mass spectrometry, IR emission, DFT calculations, charge resonance state, locally excited transition.

Table des matières

Table des matières xiii
Table des figures xvii
Liste des tableaux xxi

Introduction **1**

1 Les PAHs dans le milieu interstellaire et au laboratoire **5**
1 Le milieu interstellaire et ses poussières 6
1.1 Le milieu interstellaire 6
1.2 Les poussières interstellaires comme acteurs importants dans le MIS 11
1.2.1 Les poussières interstellaires 11
1.2.2 Pourquoi est-il essentiel d'étudier ces grains ? . . . 14
1.3 Les signatures spectrales dans le milieu interstellaire ; vers l'hypothèse PAHs 14
1.3.1 Extinction interstellaire 15
1.3.2 Emission de la poussière interstellaire 18
1.3.3 Bandes d'émission Infrarouge non identifiées (UIB) et PAHs 18
1.3.4 L'émission rouge étendue : ERE 20
1.3.5 Le fond continu sous les AIBs : agrégats de PAHs ? 21
2 La physique des PAHs 22
2.1 Origine de la candidature PAHs 22
2.2 La famille des PAHs 25
2.3 Etat de charge des PAHs : DIBs, PDR et agrégats 27
3 Les PAHs au laboratoire 30
3.1 Travaux de spectroscopie en matrice 31
3.2 Travaux de spectroscopie en phase gazeuse 32
3.2.1 Sur les PAH neutres : 32
3.2.2 Sur les cations PAH^+ : 33
3.2.3 Les agrégats de PAHs neutres 34
3.3 Propriétés des agrégats cations PAH_n^+ : délocalisation de la charge 35
3.4 Contenu des études réalisées 38

2 Calcul de structure du naphtalène neutre et cation ainsi que leurs dérivés déshydrogénés **41**
1 Approche théorique . . . 42
1.1 Introduction . . . 42
1.2 Méthode de la fonctionnelle densité . . . 43
1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 44
1.2.2 Choix de la fonction d'onde électronique . . . 45
1.2.3 Approximation Hartree-Fock – Self Consistent field (HF-SCF) . . . 46
1.2.4 Principe de la méthode de la fonctionnelle densité . 47
1.2.5 Fonctionnelle B3LYP . . . 48
2 Etat des lieux : Travaux antérieurs . . . 48
3 Protocole - Méthodologie . . . 49
4 Structures et spectres infrarouges du naphtalène neutre et cation et de leurs dérivés déshydrogénés . . . 53
4.1 Etude structurale et énergétique . . . 54
4.1.1 Le Naphtalène neutre et son cation . . . 54
4.1.2 Le Naphtalène simplement déshydrogéné et son cation . . . 54
4.1.3 Le Naphtalène doublement déshydrogéné et son cation . . . 57
4.1.4 Le Naphtalène triplement déshydrogéné et son cation 59
4.2 Spectres Infrarouges . . . 63
4.2.1 Influence des déshydrogénations sur le spectre infrarouge du naphtalène neutre . . . 63
4.2.2 Influence de la charge sur le spectre infrarouge du naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés . . . 65
5 Article : Effects of hydrogen dissociation on the infrared emission spectra of naphthalene : theoretical modeling . . . 68

3 Instrumentation et technique expérimentale associée **83**
1 Vue d'ensemble du dispositif expérimental ICARE . . . 84
1.1 La chambre source . . . 86
1.2 La chambre d'analyse . . . 86
2 Le reste des équipements utilisés . . . 88
2.1 Le jet supersonique . . . 88
2.2 Les sources lasers . . . 90
2.3 L'acquisition des données . . . 92
3 La conduite des expériences . . . 92
3.1 Formation des cations PAH_m^+-Ar_n : photoionisation dans la détente . . . 92
3.2 Fonctionnement du spectromètre de masse et synchronisation 95
3.2.1 Zones d'extraction et d'accélération . . . 95
3.2.2 Zone de vol libre . . . 96
3.2.3 Synchronisation . . . 100

3.3 Photodissociation et protocole d'enregistrement des spectres 102
3.3.1 Identification des filiations parent-fragment 103
3.3.2 Protocole d'enregistrement des spectres de photodissociation, en longueur d'onde 105
3.4 Synthèse 108

4 Spectroscopie électronique des cations PAH_m^+ 109
1 Préambule 109
2 Mise en oeuvre de notre étude spectroscopique 115
2.1 Identification des parents et des fragments 116
2.2 Influence du retard sur le signal de fragment 118
2.3 Etude en fonction de l'intensité du laser de photodissociation 119
3 Etude des monomères cations Np^+ et 2-MeNp^+ 121
3.1 Spectres 122
3.1.1 Le cation Naphtalène : Np^+ 122
3.1.2 Le cation 2-Méthyle-Naphtalène : $2-MeNp^+$ . . . 123
3.2 Article : Electronic absorption spectra of the $1-MeNp^+$ and $2-MeNp^+$ 126
4 Etude des dimères cations Np_2^+ et $2-MeNp_2^+$ 148
4.1 Introduction 148
4.2 Spécificités 148
4.2.1 La transition de résonance de charge (IR) 148
4.2.2 La transition localement excitée (visible) 150
4.2.3 Le coeur dimère chargé des agrégats plus gros . . . 150
4.3 Spectres 150
4.3.1 Le cation dimère $(Naphtalène)_2^+$ 151
4.3.2 Le cation dimère $(2\text{-Méthyle-Naphtalène})_2^+$ 158
4.4 Proceeding :"Electronic Spectra of Cationic PAH and PAH clusters". 160
4.5 Synthèse 167

Conclusion et perspectives 169

Bibliographie 173

Table des figures

1.1 Liste des molécules, radicaux et ions moléculaires détectés jusqu'à présent dans les milieux interstellaire et circumstellaires. Elle rassemble toutes les détections quel que soit la région spectrale d'observation (UV, visible, IR, millimétrique et submillimétrique) : *Source* :http://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html - http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules. 8

1.2 La nébuleuse de la Tête de Cheval. Le gaz situé entre le nuage dense et l'étoile se trouve sous forme ionisée. La couleur rouge est dûe à l'émission H_α (première transition de la série de Balmer, à 6563 Å) qui trace la recombinaison électronique de l'hydrogène. Le nuage moléculaire L1630 dont la Tête de Cheval fait partie se trouve au milieu. Il apparaît sombre en raison de l'extinction du rayonnement par les poussières : *Source* :http://www.astronoo.com/fr/nebuleusesPage1.html. 10

1.3 Le nuage de Barnard : image composite en lumière visible réalisée au Very Large Telescope (VLT) :*Source* :http://www.cidehom.com/apod.php?_date=090623. 12

1.4 Extinction moyenne dues aux poussières interstellaires présentes dans les nuages diffus en fonction de $1/\lambda$. Trois DIBs parmi les plus intenses sont étiquetées, ainsi que la signature remarquable à 2175 Å [Draine, 2009]. 16

1.5 Portion de la courbe d'extinction dans le domaine visible : on voit très bien l'absorption dans les DIBs se superposer au fond continu d'extinction [Draine, 2003] en se basant sur le travail de [Jenniskens and Désert, 1994]. 17

1.6 Spectre d'émission des principales AIB dans la région spectrale de 2.5 à 13.5 μm de la région HII de l'objet IRAS 23133+6050. Source : communication privée d'E. Dartois, 2011. 19

1.7 Spectre d'émission dans l'infrarouge moyen de la source NGC 7027. Les AIBs, renforcées en rouge, s'inscrivent sur un continuum dû à la phase solide (grains). L'identification des modes aromatiques est indiquée dans la partie supérieure de la figure [Tielens, 2008]. 22

1.8 Squelettes carbonés de quelques molécules PAHs susceptibles d'exister dans le milieu interstellaire :(1) naphtalène ($C_{10}H_8$) ; (2) fluorène ($C_{13}H_{10}$) ; (3) anthracène ($C_{14}H_{10}$) ; (4) phénantrène ($C_{14}H_{10}$) ; (5) pyrène ($C_{16}H_{10}$) ; (6) fluoranthène ($C_{16}H_{10}$) ; (7) tetracène ($C_{18}H_{12}$) ; (8) chrysène ($C_{18}H_{12}$) ; (9) perylène ($C_{20}H_{12}$) ; (10) benzo[g,h,i]perylène ($C_{22}H_{12}$) ; (11) anthanthrène ($C_{22}H_{12}$) ; (12) pentacène ($C_{22}H_{14}$) ; (13) coronène ($C_{24}H_{12}$) ; (14) dibenzo[cd,lm]perylène ($C_{26}H_{14}$) ; (15) bisanthène ($C_{28}H_{14}$) ; (16) terrylène ($C_{30}H_{16}$) ; (17) ovalène ($C_{32}H_{14}$) ; (18) circumbiphenyl ($C_{38}H_{16}$) ; (19) quaterrylène ($C_{40}H_{20}$) ; (20) dicoronylène ($C_{48}H_{20}$) [Malloci et al., 2004]. 26
1.9 Carte de l'object NGC 7023-North West : les spectres attribués aux PAH^+ (en bleu), PAH (en vert) et VSG (en rouge) se succèdent sans coincider [Berné et al., 2007]. 29
1.10 Schéma de niveaux qualitatif des premiers états électroniques d'un cation PAH^+ et du dimère cation $(PAH)_2^+$ correspondant. 38

2.1 Structure du naphtalène et numérotation de ses sites atomiques. . . 52
2.2 Structures des isomères H_1 et H_2 du naphtalène une fois déshydrogéné. 55
2.3 Structures des états de multiplicité S et T des isomères cation-H_1 et cation-H_2 du cation naphtalène une fois déshydrogéné. 56
2.4 Structures des dix isomères les plus stables du naphtalène deux fois déshydrogéné et écarts énergétiques par rapport à l'isomère le plus stable. 58
2.5 Structures optimisées des dix isomères les plus stables du cation naphtalène deux fois déshydrogéné et écarts énergétiques. 59
2.6 Comparaison des spectres IR obtenus par la méthode DFT (cc-pvdz/B3LYP) du naphtalène neutre et ses dérivés déshydrogénés. . 64
2.7 Comparaison des spectres IR obtenus par la méthode DFT (cc-pvdz/B3LYP) du naphtalène cation et ses dérivés déshydrogénés. . 66
2.8 Représentation schématique des niveaux d'énergie d'une molécule neutre de type PAH et des mécanismes de désexcitations suite à l'absorption d'un photon UV/visible. Les abréviations utilisées sont les suivantes : IVR, redistribution vibrationnelle intramoléculaire ; CI, conversion interne ; IR, émission infrarouge. 68

3.1 Vue en coupe de l'ensemble du dispositif ICARE. 85
3.2 Photographie des deux composantes d'ICARE. 85
3.3 Détails de l'intérieur du spectromètre de masse à temps de vol. . . . 88
3.4 Représentation schématique du processus de la détente supersonique à partir d'une vanne pulsée commerciale "general valve". . . . 89
3.5 Etat électronique, énergie et nombre de photons absorbés au cours de la photoionisation UV à 266 nm de l'espèce Naphtalène. 94
3.6 Schéma de la vanne, la zone d'interaction des agrégats de VdW avec le laser de photoionisation UV et le skimmer. Photo de l'extérieur de la chambre source. 95
3.7 Photo de l'ensemble vanne - Skimmer. 96

3.8 Chronogramme de la synchronisation utilisée en photoionisation UV en sortie de tuyère - spectromètre de masse à temps de vol. 101
3.9 Vue schématique du dispositif combinant le faisceau moléculaire et le laser de photodissociation, couplés à un analyseur sélectif en masse, qui nous a permis de mesurer la totalité des spectres de photodissociation présentés dans ce mémoire. 102
3.10 Spectre de masse des complexes $C_{11}H_{10}^{+}$-Ar_n accompagné d'un zoom sur les signaux de leurs fragments. 103
3.11 Schéma illustrant le placement des portes "automatiques" sur les signaux de parents. 105
3.12 Schéma illustrant le placement des portes manuelles sur les signaux de fragments. 107
3.13 Schéma illustrant le placement des portes manuelles sur les signaux de fragments. 107

4.1 Transition $D_2 \leftarrow D_0$ dans le cation Naphtalène-Ar obtenue suite à une photodissociation du complexe Np^+-Ar. Le cation parent est formé, par ionisation résonnante à deux photons à deux couleurs dans le tracé en bleu et par notre méthode à savoir la photoionisation UV, dans le jet supersonique pour le tracé en rouge. 114
4.2 Influence du retard extraction-photodissociation ($\lambda = 1055$ nm) sur la position des pics de fragments dans le spectre de masse (voir texte). Panneau de gauche : spectre de masse de complexes de VdW Np_m^+-$Ar_{0,1}$ couvrant de la masse 125 à la masse 310. Panneau de droite : zoom entre la masse 136 et la masse 144 118
4.3 Les deux spectres de masse correspondent à l'étude en fonction de l'intensité laser dans le cas du cation parent 2MeNp$^+$-Ar et de son fragment 2MeNp$^+$. Le troisième graphe montre l'évolution des signaux normalisés des deux populations parent 2MeNp$^+$-Ar et fragment 2MeNp$^+$. 120
4.4 Les deux premiers spectres correspondent à des signaux de temps de vol (calibrés en masse) résultant de la photodissociation du (2-MeNp)$_2^+$-Ar à $\lambda = 1070$ nm. Panneau de gauche : signaux du parent (2-MeNp)$_2^+$-Ar$^+$ au différentes valeurs d'impulsion du laser OPO. Panneau de droite : signaux des fragments 2-MeNp$^+$ correspondants. En bas de chacun des deux, nous présentons l'évolution des signaux normalisés des populations de parents et fragments. 121
4.5 Spectres de la transition $D_2 - D_0$ dans les voies de fragments des quatre premiers complexes du cation Np^+ avec l'Argon. La fluence du laser est importante. 122
4.6 Comparaison des spectres des 5 premiers complexes du 2-MeNp$^+$ avec l'Argon ($\Delta\nu = 20 \pm 2$ cm^{-1}). 125
4.7 Spectre visible et proche infrarouge du cation dimère Naphtalène en matrice à 77 K. 151
4.8 Spectre visible du cation et proche infrarouge dimère Naphtalène. En bleu le spectre en phase gazeuse d'Inokuchi [Inokuchi et al., 1995]. 153

4.9 Spectre visible du cation dimère Naphtalène. 154
4.10 Spectre proche infrarouge du cation dimère Naphtalène. 155
4.11 Comparaison de nos spectres (en vert) à l'ensemble des autres spectres visibles et proche infrarouge du cation dimère Naphtalène. 156
4.12 Spectre visible du cation dimère 2-Methyle-Naphtalène. 159
4.13 Spectre proche infrarouge du cation dimère 2-Methyle-Naphtalène. . 159

Liste des tableaux

1.1 Principales bandes d'émission infrarouges aromatiques (AIBs) et les liaisons qui leur sont associées. En bas de ce tableau, nous retrouvons une illustration des différents sites de liaisons C-H (solo, duo, trio, quartet) [Draine, 2003]. 23

2.1 Energies électroniques du naphtalène neutre (S et T) et de son cation (D et Q) (exprimées en Hartree). 54
2.2 Energies électroniques des états doublets et quartets et écarts énergétiques des isomères H_1 et H_2 du naphtalène déshydrogéné. 55
2.3 Quelques paramètres structuraux (distances et angles) pour les quatre isomères du $C_{10}H_7^+$. 57
2.4 Energies électroniques des états singulet et triplet et écarts énergétiques des isomères H_1 et H_2 du cation naphtalène déshydrogéné. . 57
2.5 Energies électroniques des états doublet et quartet des isomères du naphtalène trois fois déshydrogéné et écarts énergétiques par rapport à l'isomère le plus stable. 60
2.6 Energies électroniques des états singulets et triplets des isomères du cation naphtalène trois fois déshydrogéné et écarts énergétiques par rapport à l'isomère le plus stable. 61
2.7 Paramètres structuraux du naphtalène neutre, cation et ses dérivées déshydrogénées ($C_{10}H_7$, $C_{10}H_7^+$, $C_{10}H_6$, $C_{10}H_6^+$, $C_{10}H_5$, $C_{10}H_5^+$) les plus stables. 62
2.8 Intensités infrarouges pour les configurations les plus stables du naphtalène neutre et de ses dérivés déshydrogénés. Les valeurs en rouges correspondent à deux états dégénérés. 65
2.9 Intensités infrarouges pour les configurations les plus stables du cation naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés.Les valeurs en rouges correspondent à deux états dégénérés. 67

4.1 Différentes voies de fragmentation possibles pour chaque parent $Np_m^+ - Ar_n$. Les voies de fragmentation (fragments) identifiées au cours de cette étude sont indiquées en rouge. 117

Introduction

"Même pour le simple envol d'un papillon le ciel tout entier est nécessaire..."

Paul Claudel

Contrairement à l'idée populaire sur la nature de l'espace séparant les étoiles, **le milieu interstellaire** n'est pas vide mais constitué essentiellement de gaz, de molécules complexes, d'agrégats et de poussières dont la composition reste incomplètement connue. Ce milieu est en interaction permanente avec les étoiles qui y naissent, y vivent et y meurent.

Bien que les poussières ne représentent que 1% de la masse, elles gouvernent de nombreux processus physico-chimiques du milieu interstellaire, et jouent par conséquent un rôle très important dans la Galaxie. Durant le cycle de vie du milieu interstellaire, le gaz et la poussière interagissent fortement. Les informations que l'on peut obtenir les concernant proviennent de leur interaction avec le champ de rayonnement (extinction et émission). En absorbant et en diffusant le rayonnement provenant des étoiles, qu'elles peuvent réémettre à plus grandes longueurs d'onde, les molécules et les grains nous procurent des signatures spectrales qui restent les seuls indices sur la composition de la matière interstellaire. Ces signatures spectrales diffèrent d'une région du milieu interstellaire à une autre, mettant en évidence les différentes modifications physico-chimiques que subit ce milieu suite

à l'interaction avec le rayonnement qui y règne.

L'étude des poussières interstellaires, de leur évolution, des processus physico-chimiques et des signatures spectrales qu'elles génèrent, est fondamentale pour la compréhension des problématiques astrophysiques et notamment du cycle de la matière dans une galaxie.

Cette composante de matière interstellaire solide (la poussière) existe sous différentes formes de composition, de taille, ... dans les divers environnements interstellaires. On distingue trois grandes classes : les poussières silicatées, la composante carbonée, qui nous intéresse, est constituée majoritairement de carbone et d'hydrogène et les glaces [1]. Etant données les diverses formes et propriétés que le carbone peut adopter pour former des liaisons simples, doubles ou triples du fait des multiples hybridations possibles, il existe de nombreuses formes de cette matière carbonée [Ehrenfreund and Charnley, 2000]. Compte tenu des processus d'évolutions complexes et hors équilibre qui affectent cette poussière carbonée, elle peut être sous forme de grains de graphite [Mathis et al., 1977], de carbone amorphe (plus au moins déshydrogéné), de diamant (dans les météorites [Hoppe and Zinner, 2000] dont l'origine précède la formation de la nébuleuse solaire) et sous forme d'espèces moléculaires possédant un fort caractère aromatique. Ces grosses molécules (ou très petits grains) sont très souvent associées à *des molécules polycycliques aromatiques* ou *PAH* [2]. Cette famille de composés chimiques est l'objet d'étude au cours de cette thèse.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre la formation et les modifications que subit la matière carbonée aromatique (les molécules PAHs) en phase gazeuse dans les milieux interstellaires et circumstellaires. Il s'avère donc important de reproduire en laboratoire des analogues de poussières à travers des expériences de spectroscopie traçant l'interaction de ces PAHs avec le rayonnement, vu que ça permet de simuler les conditions de formation et/ou d'évolution de cette famille de composés chimiques (les PAHs) afin d'interpréter les observations astrophysiques.

1. Elles se forment dans les régions denses et froides (10 - 100K) par condensation à la surface des grains réfractaires. Elles sont composées majoritairement de glace d'eau mais aussi de molécules comme CO, CO_2, CH_4...[Dartois, 2009]

2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'équipe "Astrophysique et édifices moléculaires " à l'ISMO [3]. Les thèmes centraux de recherche au sein de cette équipe gravitent autour de la spectroscopie moléculaire en phase gazeuse le plus souvent dans un contexte astrophysique. La présence de molécules **d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs)** dans le milieu interstellaire est attestée par les différentes signatures spectrales observées que ce soit en **absorption** à travers les bandes diffuses interstellaires (DIBs) ou en **émission** par l'observation d'une famille de bandes dans l'IR moyen (AIBs) caractéristiques de modes de vibration C-C et C-H des cycles aromatiques.
Cependant, en dépit de plus de vingt cinq ans de travaux expérimentaux et théoriques, la nature de ces PAH interstellaires reste incertaine : quelle est leur distribution de taille ? Sont-ils des espèces neutres, ionisées, radicalaires ou à couches fermées, sous forme d'agrégats, déshydrogénées, substituées ... ? Sont-ils plans ou ont-ils une structure tridimensionnelle ? Sont-ils compacts ?...
Pour tenter de répondre à ces nombreuses questions, le premier but était de trouver une méthode expérimentale bien adaptée pour préparer des complexes de VdW de PAH_m^+-Ar_n isolés, froids et en phase gazeuse dans des conditions de température et de pression répondant à une simulation des conditions régnant dans le milieu interstellaire, afin de permettre l'obtention de spectres électronique de cations PAH_m^+ pertinents.

Présentation du manuscrit

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres :

- Le premier chapitre : "***Les PAHs dans le milieu interstellaire et au laboratoire***". Ce chapitre présente le contexte astrophysique dans lequel se place cette thèse, les diverses signatures spectrales des molécules et poussières du MIS (extinction et émission) sont exposées. L'accent est mis sur les porteurs des bandes d'émission infrarouges (AIB), à l'origine de l'hypothèse PAH et sur les bandes diffuses interstellaires (DIB). Il contient aussi

3. Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay

l'état de l'art sur les principaux travaux expérimentaux en matrice et en phase gazeuse réalisés sur les molécules PAH et en particulier sur les cations PAH_m^+.

- Le deuxième chapitre : "***Calcul de structure du Naphtalène neutre et cation ainsi que leurs dérivés déshydrogénés***" . Il est consacré à l'étude théorique réalisée sur la molécule de Naphtalène neutre et cation, ainsi que ses dérivés déshydrogénés, en utilisant la méthode de chimie quantique DFT afin d'obtenir leurs spectres d'absorption IR. Les données vibrationnelles obtenues via cette étude ont été utilisées pour simuler les spectres d'émission IR de la molécule de Naphtalène dans une approche anharmonique.
- Le troisième chapitre : "***Instrumentation et technique expérimentale associée***". Cette thèse étant essentiellement expérimentale, ce chapitre a pour but de décrire l'ensemble des expériences réalisées y compris la procédure expérimentale et la validation de la méthode.
- Le quatrième chapitre : "***Spectroscopie électronique des cations PAH_m^+***". Ce chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux, en particulier les spectres des transitions électroniques des cations monomères et dimères obtenus. Ces résultats sont interprétés dans le contexte de la littérature existante.
- Le cinquième chapitre : "***Conclusions et perspectives***". La conclusion générale sur ce travail à la fois théorique et expérimental est enfin présentée. Des ouvertures sur des travaux futurs seront discutées.

Chapitre 1

Les PAHs dans le milieu interstellaire et au laboratoire

"Le plus beau sentiment que l'on puisse éprouver, c'est le sens du mystère. C'est la source de tout art véritable, de toute vraie science"

Albert Einstein

Ce chapitre dresse un bref état des lieux de la nature du problème astrophysique, qui a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, afin de comprendre l'évolution de l'univers et en particulier les mécanismes de formation des étoiles et de leurs systèmes planétaires.
Il s'articule autour de la matière carbonée présente dans le milieu interstellaire, de ce qu'ont révélé les bandes d'émission infrarouge non identifiées (UIB) et de la façon dont leurs premiers observateurs ont proposé des émetteurs pour ces bandes, au travers de ce qui est devenu *l'hypothèse PAHs*. Ces molécules PAHs ont reçu une attention particulière à partir du moment où leur présence dans le milieu interstellaire a été démontrée. Ensuite, plusieurs arguments supplémentaires viennent supporter la candidature PAH^+ à l'identification des porteurs de DIBs.

Nous organisons le présent chapitre comme suit : Dans la première section nous présentons le milieu interstellaire et ses poussières y compris leurs signatures spectrales. L'origine de la candidature PAH ainsi que la présentation de cette famille de composés chimiques est ensuite décrite dans la deuxième section. La troisième section est consacrée à un bref état des lieux de quelques travaux spectroscopiques sur les PAHs au laboratoire, puis est introduite la motivation principale pour étudier les cations PAH^+. Nous finirons cette section en présentant quelques propriétés des agrégats PAH_n^+ et le contenu des études réalisées.

1 Le milieu interstellaire et ses poussières

1.1 Le milieu interstellaire

L'étude du milieu interstellaire (MIS) occupe une place importante en astrophysique. Ce milieu est, comme son nom l'indique, le vaste espace qui sépare les étoiles et qui constitue la majorité du volume occupé par notre Galaxie, où il règne des conditions physiques très particulières. De nombreux ouvrages qui lui ont été consacrés, le lecteur pourra se référer à celui de James Lequeux [Lequeux, 2002].

Le MIS joue un rôle majeur dans l'évolution de la Galaxie, et par extension dans d'autres Galaxies. Sa structuration est indissociable de l'évolution stellaire, vu qu'il est en interaction permanente avec les étoiles qui y naissent, y vivent et y meurent, ce qui permet de l'enrichir à la fin de leur vie par éjection de matière formée dans leur cœur (vents stellaires, novae, supernovae...). Pour cela, on dit qu'il est le siège d'un échange continu de matière et d'énergie avec les étoiles par collision et rayonnement. Cette dynamique d'échange est à l'origine de la richesse du MIS qui est constitué essentiellement de gaz sous forme atomique, moléculaire, neutre et/ou ionisé, ainsi que de poussières solides dont la présence est justifiée par l'atténuation du rayonnement qui nous provient des étoiles (voir section 1.3). Bien que l'on sache que le MIS est constitué essentiellement de gaz et de poussière interstellaire, sa composition exacte reste incomplète.

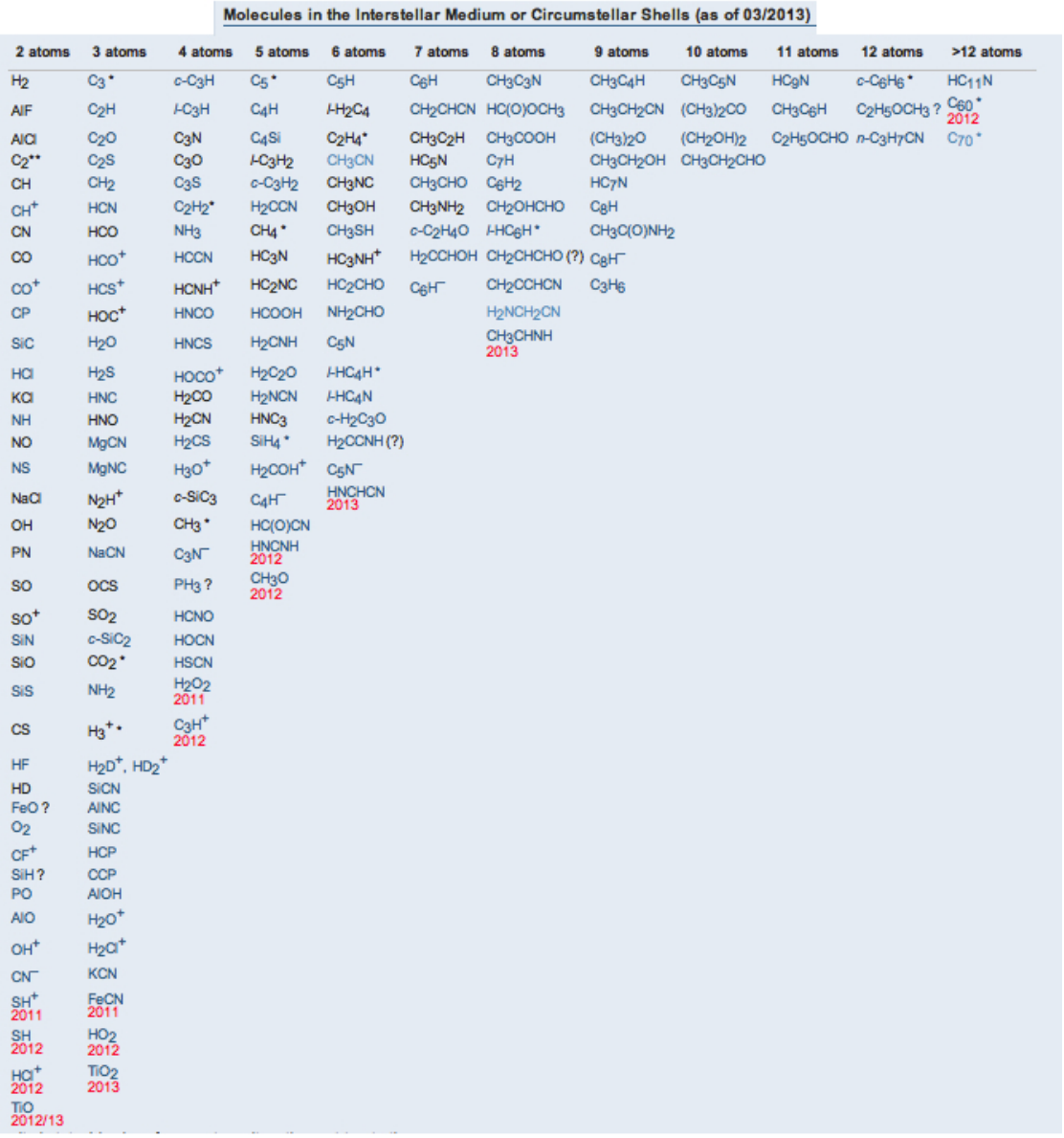
Ce dernier est composé d'hydrogène (70% en masse), d'hélium (28% en masse), et le reste d'éléments dits lourds qui ne représentent que 2% de la masse du MIS (0.1% en nombre d'atomes). Ces éléments se trouvent soit dans la phase gazeuse, principalement constituée d'atomes (les éléments les plus abondants : H, He, C, O, N...) et de molécules parmi lesquelles H_2 est très majoritaire, soit en phase solide, sous forme de grains principalement silicatés et carbonés.

Nous ne reviendrons pas dans ce manuscrit sur la composante petites molécules (on compte aujourd'hui plus de 170 molécules identifiées en phase gazeuse (voir tableau 1.1) grâce à leurs spectres notamment rotationnels à l'aide des radiotélescopes). **Nous nous intéresserons au contraire à la composante grosses molécules que représentent les PAHs**, constituant une population d'espèces de taille intermédiaire entre les petites molécules et les grains de poussière. Il est estimé que cette composante du MIS pourrait contenir jusqu'à 20% du carbone cosmique [Boulanger et al., 1998].

Remarquons enfin que, depuis la très récente détection de la molécule de fullerène C_{60} en 2010 [Sellgren et al., 2010] dans des nébuleuses par réflexion (NGC 7023 [Sellgren et al., 2008] et aussi dans la source NGC 2023), puis dans des nébuleuses planétaires [Cami et al., 2010] et dans d'autres régions [Zhang and Kwok, 2011], l'existence d'édifices moléculaires de grande taille est devenue concrète [Duley and Hu, 2012], ce qui illustre également la richesse et la complexité chimique de ce milieu.

Compte tenu de sa très faible densité ($\sim$1 particule par cm^3 en moyenne) et de son immense volume, le milieu interstellaire ne représente que 5 à 10% environ de la masse visible de notre Galaxie. C'est pourtant à partir de lui que se forment les étoiles, au terme d'une dynamique très complexe. La matière interstellaire présente une large gamme de conditions physiques et est soumise à un certain nombre de facteurs physiques qui vont lui communiquer de l'énergie comme :

- les rayons cosmiques, composés de particules principalement relativistes
- les chocs
- les champs magnétique et gravitationnel
- la turbulence



Molecules in the Interstellar Medium or Circumstellar Shells (as of 03/2013)

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_3H	C_5 •	C_5H	C_6H	CH_3C_3N	CH_3C_4H	CH_3C_5N	HC_9N	*c*-C_6H_6 •	$HC_{11}N$
AlF	C_2H	*l*-C_3H	C_4H	*l*-H_2C_4	CH_2CHCN	$HC(O)OCH_3$	CH_3CH_2CN	$(CH_3)_2CO$	CH_3C_6H	$C_2H_5OCH_3$?	C_{60} • 2012
AlCl	C_2O	C_3N	C_4Si	C_2H_4 •	CH_3C_2H	CH_3COOH	$(CH_3)_2O$	$(CH_2OH)_2$	C_2H_5OCHO	*n*-C_3H_7CN	C_{70} •
C_2 ••	C_2S	C_3O	*l*-C_3H_2	CH_3CN	HC_5N	C_7H	CH_3CH_2OH	CH_3CH_2CHO			
CH	CH_2	C_3S	*c*-C_3H_2	CH_3NC	CH_3CHO	C_6H_2	HC_7N				
CH^+	HCN	C_2H_2 •	H_2CCN	CH_3OH	CH_3NH_2	CH_2OHCHO	C_8H				
CN	HCO	NH_3	CH_4 •	CH_3SH	*c*-C_2H_4O	*l*-HC_6H •	$CH_3C(O)NH_2$				
CO	HCO^+	HCCN	HC_3N	HC_3NH^+	H_2CCHOH	CH_2CHCHO (?)	C_8H^-				
CO^+	HCS^+	$HCNH^+$	HC_2NC	HC_2CHO	C_6H^-	CH_2CCHCN	C_3H_6				
CP	HOC^+	HNCO	HCOOH	NH_2CHO		H_2NCH_2CN					
SiC	H_2O	HNCS	H_2CNH	C_5N		CH_3CHNH 2013					
HCl	H_2S	$HOCO^+$	H_2C_2O	*l*-HC_4H •							
KCl	HNC	H_2CO	H_2NCN	*l*-HC_4N							
NH	HNO	H_2CN	HNC_3	*c*-H_2C_3O							
NO	MgCN	H_2CS	SiH_4 •	H_2CCNH (?)							
NS	MgNC	H_3O^+	H_2COH^+	C_5N^-							
NaCl	N_2H^+	*c*-SiC_3	C_4H^-	HNCHCN 2013							
OH	N_2O	CH_3 •	HC(O)CN								
PN	NaCN	C_3N^-	HNCNH 2012								
SO	OCS	PH_3 ?	CH_3O 2012								
SO^+	SO_2	HCNO									
SiN	*c*-SiC_2	HOCN									
SiO	CO_2 •	HSCN									
SiS	NH_2	H_2O_2 2011									
CS	H_3^+ •	C_3H^+ 2012									
HF	H_2D^+, HD_2^+										
HD	SiCN										
FeO ?	AlNC										
O_2	SiNC										
CF^+	HCP										
SiH ?	CCP										
PO	AlOH										
AlO	H_2O^+										
OH^+	H_2Cl^+										
CN^-	KCN										
SH^+ 2011	FeCN 2011										
SH 2012	HO_2 2012										
HCl^+ 2012	TiO_2 2013										
TiO 2012/13											

FIGURE 1.1: Liste des molécules, radicaux et ions moléculaires détectés jusqu'à présent dans les milieux interstellaire et circumstellaires. Elle rassemble toutes les détections quel que soit la région spectrale d'observation (UV, visible, IR, millimétrique et submillimétrique) : *Source* :http://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html - http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules.

- le rayonnement électromagnétique, composé du rayonnement stellaire mais également du rayonnement du corps noir cosmologique.

Les densités énergétiques moyennes de rayonnement cosmique, de champ magnétique et de photons sont toutes de l'ordre de 1 eV.cm^{-3} dans le voisinage solaire. L'étude globale de la physique du milieu interstellaire nécessite donc la prise en compte de ces trois formes d'énergie. Ainsi les structures les plus denses et froides

qui s'effondrent gravitationellement donnent naissance à de nouvelles étoiles et les structures les plus ténues et chaudes sont le résultat de l'explosion de supernovae.

La matière interstellaire n'est pas répartie uniformément mais elle est plutôt sous forme de différents nuages où règnent des conditions de température, pression, champ de rayonnement ... très différentes. De plus, 99% de la masse du MIS se présente sous l'état gazeux ; et puisque l'hydrogène en est le constituant majoritaire, ceci amène à distinguer trois milieux-types, caractérisés par de fortes hétérogénéités en termes de température et de densité, distingués par les différentes formes chimiques de l'hydrogène : atome neutre, cation H^+ (seuil d'ionisation à 13.6 eV), molécule H_2 (seuil de dissociation à 4.8 eV). Aujourd'hui, on distingue jusqu'à cinq phases du MIS, mais ici je vais me limiter à trois pour simplifier. Il faut néanmoins ne pas perdre de vue que dans la réalité, la séparation entre ces différents milieux n'est pas toujours claire : cela reste une version simplifiée d'une réalité très complexe.

Les principales régions sont :

- **Les régions** H_{II} : c'est là où l'hydrogène se présente sous forme atomique ionisée : cation H^+ (n_H= [1-10^4] atome.cm^{-3} ; T=$10^4 - 10^6$K). Ce sont des régions généralement proches des étoiles, où le gaz est chauffé par la présence d'électrons énergétiques.
- **Les régions** H_I : dans ces régions le gaz atomique neutre représente la composante la plus importante en masse et ça comprend les nuages diffus (tels que n_H= 1 à qq.10^2 atomes.cm^{-3} ; T= 20 à 150 K) et l'espace internuages ($n_H \backsimeq 0.1$ atome.cm^{-3} ; T $\backsimeq 10^4$K). La matière est ici un gaz atomique neutre ou peu ionisé. Ces régions protègent les autres milieux en écrantant les photons dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation de l'hydrogène, 13.6 eV.
- **Les milieux denses et froids** (n_H= 10^6 atome .cm^{-3} ; T=[10-30] K) : l'hydrogène ici est essentiellement sous forme moléculaire H_2. La forte densité au sein de ces régions permet de les protéger du champ du rayonnement environnant. Néanmoins lorsqu'une (ou plusieurs) étoiles se trouve à proximité

d'une telle région dense, la forte irradiation par des photons UV et visibles donne lieu à une photo-chimie complexe dans ce qu'on appelle les régions de photodissociation (PDR[1]).

FIGURE 1.2: La nébuleuse de la Tête de Cheval. Le gaz situé entre le nuage dense et l'étoile se trouve sous forme ionisée. La couleur rouge est dûe à l'émission H_α (première transition de la série de Balmer, à 6563 Å) qui trace la recombinaison électronique de l'hydrogène. Le nuage moléculaire L1630 dont la Tête de Cheval fait partie se trouve au milieu. Il apparaît sombre en raison de l'extinction du rayonnement par les poussières : *Source* :http://www.astronoo.com/fr/nebuleusesPage1.html.

L'appellation de région de photodissociation (PDR) [Hollenbach and Tielens, 1997, 1999] désigne de manière générale toutes les régions neutres du MIS où les processus physiques et chimiques sont gouvernés par des photons d'énergie supérieure à 6.0 eV et inférieure à 13.6 eV. La photo représentée sur la figure 1.2 montre la région voisine de la nébuleuse de la Tète de Cheval et le système binaire σ-Orionis. La couleur rouge qui domine est dûe à l'émission H_α (1ère transition de la série de Balmer, à 6563 Å) qui trace la recombinaison électronique de l'hydrogène. Nous nous intéresserons en particulier dans ce mémoire aux agrégats de PAHs (voir chapitre 4), dont la présence a été suggérée dans ce type de régions.

1. PDR : Photo Dissociation Region

1.2 Les poussières interstellaires comme acteurs importants dans le MIS

Ce paragraphe débutera par une présentation rapide de la poussière interstellaire [2] qui gouverne de nombreux processus physico-chimiques du MIS, ce qui lui procure un rôle important dans la Galaxie. La deuxième sous-section sera consacrée à des effet très notables sur la distribution spectrale du champ de rayonnement sous l'effet de l'absorption et de la diffusion du rayonnement provenant des étoiles par les grains. L'énergie ainsi absorbée peut éventuellement être ré-émise à plus grandes longueurs d'onde, fournissant alors différentes signatures spectrales caractéristiques du matériau responsable, ouvrant ainsi la voie à une identification de ce dernier.

1.2.1 Les poussières interstellaires

Même si la composante importante du MIS est gazeuse, les poussières interstellaires qui y sont mélangées y jouent un rôle majeur d'un point de vue physique et chimique. D'où l'on peut dire que cette poussière est omni-présente. Elle a été observée dans une grande variété d'environnements astrophysiques, allant des enveloppes circumstellaires, autour des supernovae froides jusqu'aux éjecta de supernovae, du milieu diffus aux nuages denses et des régions de formation d'étoiles aux disques de débris autour des étoiles de la séquence principale, des comètes à l'espace interplanétaire, aux Galaxies distantes et aux quasars.
L'existence de la poussière interstellaire a été révélée progresivement. Dès 1785 William Hershell a remarqué des espaces dénués d'étoiles dans le ciel et conclu qu'il s'agissait juste d'une zone vide (qu'il a décrit comme "des trous dans le ciel", comme celle de la figure 1.3) entre les étoiles [Herschel, 1785]. Au milieu du XIXième siècle, un travail de comptage d'étoiles mené par Struve (1847) l'a amené à conclure que la densité des étoiles diminue avec l'augmentation de la distance

2. Une description détaillée de la poussière interstellaire peut être trouvée dans les deux liens suivants : [Dwek, 2005; Draine, 2003], les résumés de la conférence Astrophysics of Dust (2004) [Witt et al., 2004], ainsi que dans le livre [Swamy, 2005]

au Soleil : d'où cet effet est du à l'absorption interstellaire [Barnard, 1919]. Il nous a fallu attendre encore jusqu'à 1930 afin de prouver l'existence d'une extinction interstellaire. Alors Trumpler, suite à une comparaison entre les distances photométriques et géométriques d'environ 100 étoiles appartenant à des amas ouverts, a trouvé que les distances photométriques étaient systématiquement plus élevées que les distances géométriques. Il a également observé un excès de couleur qui ne pouvait être expliqué que par la présence de petites particules solides [Li, 2005].

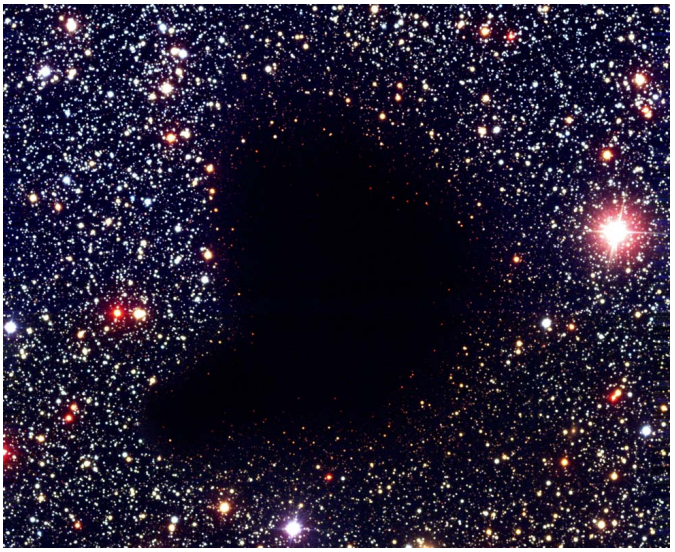


FIGURE 1.3: Le nuage de Barnard : image composite en lumière visible réalisée au Very Large Telescope (VLT) :*Source* :http://www.cidehom.com/apod.php?_date=090623.

La composante de poussières interstellaires réfractaires formées à haute température et hautes densités dans les enveloppes d'étoiles évoluées, bien qu'elle ne représente qu'environ 1% de la masse de la Galaxie, joue un rôle extrêmement important dans les processus physico-chimiques qui gouvernent le MIS.
Elles sont liées à l'évolution de ces milieux aussi bien d'un point de vue thermodynamique, que chimique, et que dynamique.
Ces poussières contiennent la majorité des éléments lourds du MIS. En effet l'abondance en éléments lourds dans la phase gazeuse des nuages interstellaires est beaucoup plus faible que dans les atmosphères stellaires, lieux de formation des étoiles [Lequeux, 2002]. Cette déplétion des éléments lourds s'explique par le fait que ces éléments sont plutôt piégés en phase solide, c'est-à-dire dans les grains.

La reproduction de la distribution spectrale de l'émission IR proche à l'IR lointain (voir section 1.3.2) et aussi l'extinction interstellaire (voir section 1.3.1) nécessitent de faire appel à trois populations de grains de tailles décroissantes. Les poussières que l'on appelle BG [3] (de taille > à 15 nm) sont celles utilisées pour rendre compte de l'extinction dans le domaine visible et IR (à travers la courbe d'extinction du milieu diffus de [Désert et al., 1990]) et aussi de l'émission du corps noir à des longueurs d'ondes supérieures (> 60 μm et de 100 μm à 1 mm). Les poussières silicatées forment une partie de la phase réfractaire. Elles sont formées principalement à partir d'atomes de Silicium (Si), de Magnésium (Mg), de Fer (Fe) et d'oxygène et sont des solides qui semblent majoritairement amorphes dans le milieu interstellaire diffus. Leurs bandes d'absorption (à 9.7 et 18 μm) indiquent que moins de 5% des silicates sont cristallins [Demyk et al., 1999; Li and Draine, 2001b; Kemper et al., 2004] et que tout le Si, Mg et le Fe est condensé dans ces grains de silicates amorphes et que ces grains aient une structure poreuse [Mathis, 1998]. Alors que dans les environnements circumstellaires, les silicates sont observées sous forme cristalline.

Une population de petits grains carbonés avec de tailles de l'ordre de 12 à 150 Å [Désert et al., 1990] appelées VSG [4] à été proposée comme possible porteur du Bump et de l'émission du corps gris entre 20 et 100 μm. Ces particules sont assez petites pour subir beaucoup de fluctuations (de température après absorption de photons UV). En particulier, l'émission de cette population présente une certaine ressemblance dans des environnements soumis à un champs de rayonnement intenses avec celles de particules carbonées. Ceci suggère alors qu'elle peut être l'origine de la formation des "PAHs interstellaire" et qu'elle est constituée d'agrégats de PAH. Cependant, la nature de ces VSG n'est pas bien connue en raison du manque d'observations spectroscopiques entre 20 et 80 μm.

3. Big Grains
4. Very Small Grains

1.2.2 Pourquoi est-il essentiel d'étudier ces grains ?

Les interactions grains-gaz sont essentielles dans le MIS. En premier lieu elles permettent l'explication de la formation de la molécule la plus abondante dans l'Univers, la molécule H_2, et celle de plusieurs molécules qui "résistent" aux modèles de chimie en phase gazeuse. Ce type d'interaction est à l'origine de plusieurs phénomènes (physisorption, chimisorption, réactions en surface, ... ce qui nous permet de dire que ces grains jouent le rôle de catalyseurs de nombreuses réactions chimiques et sont des vecteurs de recyclage de la matière stellaire [Hollenbach and Salpeter, 1971; Hollenbach and McKee, 1979; Duley and Williams, 1986]. D'autre part, la transmission d'énergie des photons UV au gaz ne serait aussi efficace sans ces grains qui, sous l'action de photons UV des étoiles, émettent des électrons chauds par effet photoélectrique, lesquels chauffent le gaz environnant par collisions.

1.3 Les signatures spectrales dans le milieu interstellaire ; vers l'hypothèse PAHs

Avertissement : On ne commentera pas ici les signatures, le plus souvent sous très haute résolution (notamment dans le domaine radio), ayant conduit à l'identification des très nombreuses molécules listées plus haut. On ne reviendra pas non plus sur les signatures (essentiellement infrarouges) des grains silicatés et des glaces moléculaires.

Les différentes informations que l'on peut obtenir sur les grains proviennent de leur signatures spectrales détectées dans le MIS grâce aux télescopes au sol ou spatiaux. Ces signatures traduisent tout simplement leur interaction avec le rayonnement qui consistent en des indices permettant d'en savoir plus sur leur nature, leur composition, et surtout leur comportement dans les différents environnements astrophysiques.

1.3.1 Extinction interstellaire

L'extinction interstellaire dont l'existence a été proposée par Trumpler [Trumpler, 1930] résulte de l'effet cumulé de l'absorption et de la diffusion des photons UV par les grains de poussière et le gaz interstellaire situés sur la ligne de visée entre la source et l'observateur, définit aussi comme étant l'atténuation du rayonnement qui nous provient des étoiles. Ces deux phénomènes sont deux mécanismes d'interaction du champs électromagnétique avec les grains. La dépendance en longueur d'onde de l'extinction interstellaire est déterminée par la méthode des paires [5] [Huffman, 1977], plus on se rapproche du bleu vers l'UV, la dépendance augmente et c'est ce qui induit un effet très notable ; le rougissement des étoiles situées à grande distance. Contrairement à la la lumière diffusée par les nébuleuses par réflexion, elle nous paraît plus bleue que les étoiles illuminantes.

La courbe dite "d'extinction interstellaire" (figure 1.4) représente la dépendance spectrale de cette grandeur en fonction de l'inverse de la longueur d'onde du rayonnement. Elle nous renseigne non seulement sur la composition des poussières, mais aussi sur leur distribution de taille. La forte augmentation de cette extinction depuis le visible vers l'UV implique qu'une quantité significative de petits grains est présente. Cette dépendance est utilisée comme traceur des propriétés des grains sur une ligne de visée donnée. La première caractéristique de cette courbe est de présenter une montée linéaire dans la région infrarouge (faibles valeurs de $1/\lambda$). Une autre caractéristique notable de cette courbe est la "bosse" autour de $\lambda = 217nm$ ($h\nu \backsimeq 5.7eV$), souvent appelée "UV Bump". L'origine de cette signature n'est pas toujours résolue. Elle est aujourd'hui attribuée par la plupart des astrophysiciens concernés à l'excitation $\pi - \pi^*$ de composés aromatiques carbonés mais la structure précise du (ou des) porteur(s) de cette signature est mal définie. En particulier, les PAH ont été proposés comme possibles porteurs [Joblin et al., 1992; Cecchi-Pestellini et al., 2008; Malloci et al., 2008; Antonia Iatì et al., 2008; Steglich et al., 2010; Mulas et al., 2011; Xiang et al., 2011; Steglich

5. La dépendance en longueur d'onde de l'extinction interstellaire dans cette méthode est obtenue en comparant le spectre de deux étoiles de même type spectral, de même classe de luminosité et dont l'une des deux étoiles est rougie par l'extinction et l'autre non.

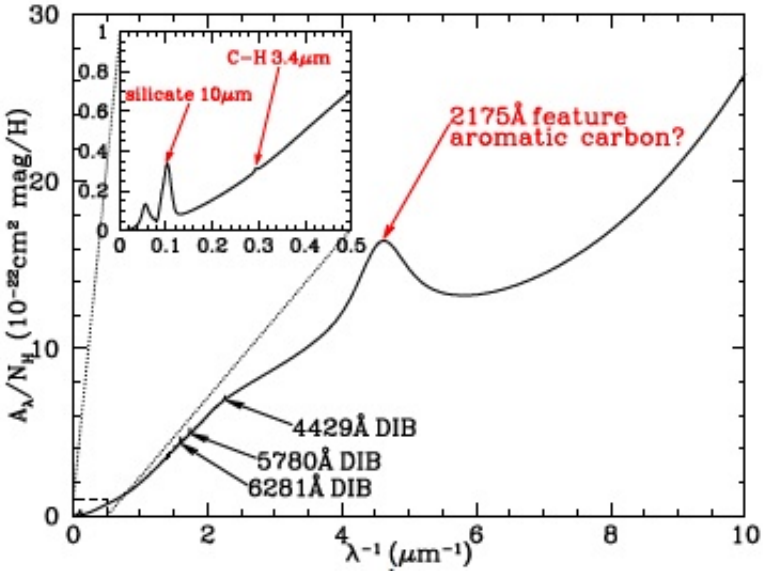


FIGURE 1.4: Extinction moyenne dues aux poussières interstellaires présentes dans les nuages diffus en fonction de $1/\lambda$. Trois DIBs parmi les plus intenses sont étiquetées, ainsi que la signature remarquable à 2175 Å [Draine, 2009].

et al., 2011, 2012]. La transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ dans les carbones aromatiques produit une bosse à 750 nm dont l'aile pourrait correspondre avec la remontée non linéaire de l'extinction dans la zone de l'UV lointain [Jäger et al., 2009].

Notons aussi que plus de 300 bandes d'absorption [Jenniskens and Désert, 1994; Hobbs et al., 2008, 2009; McCall and Griffin, 2013], de largeurs variables, situées dans le domaine visible et proche infrarouge [Sarre, 2006; Geballe et al., 2011], entre 4000 Å et 13200 Å s'inscrivent également sur la partie linéaire de la courbe. Ce sont les fameuses **bandes diffuses interstellaires** ou DIBs (voir figure 1.5). Le terme "*diffus*" provient du fait que la largeur de ces bandes est plus importante que celle due à un élargissement Doppler. Les DIBs ont une largeur à mi-hauteur qui varie d'une bande à une autre, mais reste voisine de 1 Å. Les premières observations de ces bandes remontent à 1921 [Heger, 1922] et leur nature interstellaire a été mise en évidence par Merrill [Merrill, 1934]. Malgré que les premières observations de ces bandes remontent à la première moitié du $20^{ième}$ siècle, leur origine reste toujours un mystère [Herbig, 1995; McCall and Griffin, 2013] pour l'essentiel.

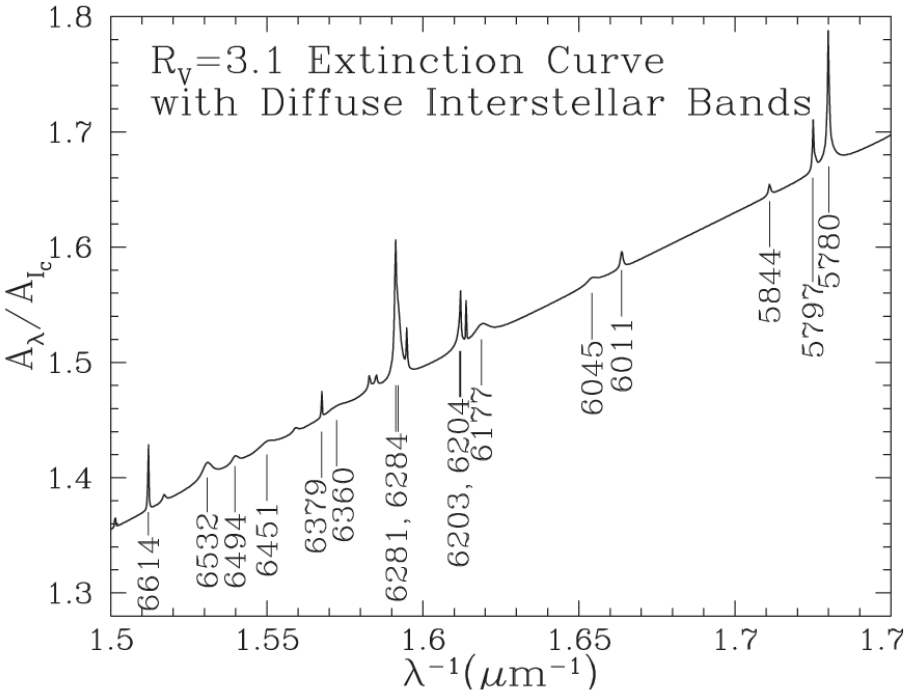


FIGURE 1.5: Portion de la courbe d'extinction dans le domaine visible : on voit très bien l'absorption dans les DIBs se superposer au fond continu d'extinction [Draine, 2003] en se basant sur le travail de [Jenniskens and Désert, 1994].

Un certain nombre d'entre elles ont une largeur nettement supérieure à 1 Å, ce qui exclut les petites molécules comme étant de possibles porteurs. Elles pourraient donc être dues à des transitions électroniques dans des grosses molécules ou des petits grains : fullerènes [Foing and Ehrenfreund, 1994; Herbig, 2000; Iglesias-Groth, 2007; García-Hernández and Díaz-Luis, 2013], ou des molécules complexes contenant du carbone [Herbig, 1995; Snow and McCall, 2006; Cox, 2011] comme les chaines carbonées C_n [Maier et al., 2001a,b, 2004, 2006]. En particulier, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) font partie des candidats possibles, à l'état neutre [Salama et al., 1996] (si leur taille est suffisante pour créer des transitions dans le visible), à l'état ionisé [Van der Zwet and Allamandola, 1985; Léger and d'Hendecourt, 1985; Crawford et al., 1985; Salama and Allamandola, 1992a; Salama et al., 1995; Snow et al., 1998; Bréchignac and Pino, 1999; Iglesias-Groth et al., 2010], en particulier, le cation Naphtalène [Salama and Allamandola, 1992b; Snow, 1992; Salama and Allamandola, 1995; Bréchignac and Pino, 1999; Krełowski et al., 2001; Iglesias-Groth et al., 2008; Xiang et al., 2011]. Malgré que cette hypothèse a été rejetée par Searles selon les lignes de visée rouges [Searles

et al., 2011], une attribution précise récemment apparue concerne justement ce cation [Iglesias-Groth et al., 2012] pour les DIBs à 5780 Å et 5797 Å. Une recherche spécifique sur la possible concordance de la bande DIBs à 7084.94 Å avec celle du cation Anthracène a éliminé l'hypothèse de la possible présence de ce cation dans les nuages translucides interstellaire [Galazutdinov et al., 2011]. D'autres attributions ont été proposées par Maier pour les deux bandes d'absorption à 4881 Å et 5450 Å comme venant de la chaîne H_2CCC [Maier et al., 2011b] et aussi l'élimination de l'idée proposée par [Krełowski et al., 2010] pour la chaîne HC_4H^+ qui reste très peu probable [Maier et al., 2011a].

1.3.2 Emission de la poussière interstellaire

Les processus radiatifs dans le milieu interstellaire diffus gouvernent en grande partie les échanges énergétiques impliquant les grains (poussière intrestellaire). En particulier, les grains absorbent efficacement le rayonnement émis par les étoiles dans les courtes longueurs d'onde, ce qui contribue au chauffage du milieu. L'énergie est ensuite ré-émise dans l'infrarouge à grande longueur d'onde. Différents modèles de distribution en taille des grains [Boulanger et al., 1996] permettent de rendre compte de la plupart des observations au delà de 30 μm de longueur d'ondes. Par contre ils ne permettent pas d'expliquer les émissions très intenses recueillies dans l'infrarouge moyen. Ces dernières font l'objet de la section qui suit.

1.3.3 Bandes d'émission Infrarouge non identifiées (UIB) et PAHs

Depuis 1973, où les premières bandes d'émission entre 8 et 13 μm ont été observées pour la première fois par [Gillett et al., 1973] dans la nébuleuse par réflexion NGC 7027, un ensemble de bandes d'émission Infrarouge ont été découvertes dans de nombreux objets astronomiques. Les signatures les plus intenses se trouvent à 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 et 12.7 μm (figure 1.6).

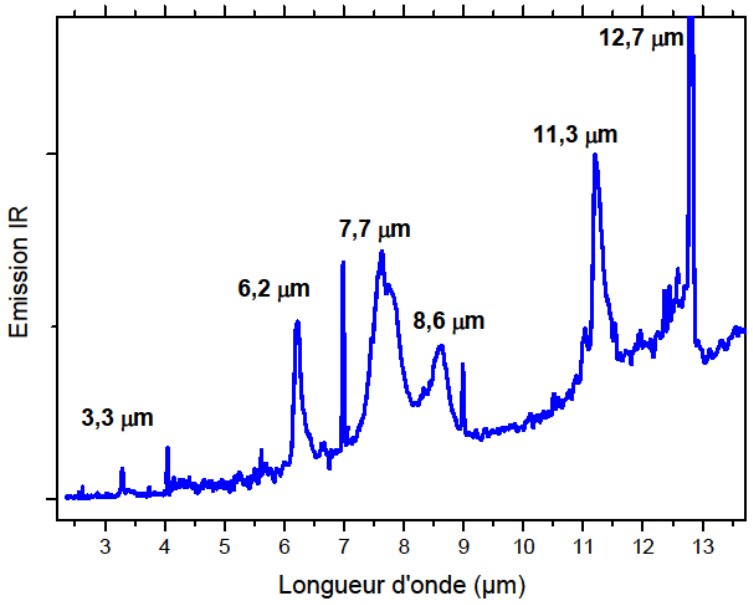


FIGURE 1.6: Spectre d'émission des principales AIB dans la région spectrale de 2.5 à 13.5 μm de la région HII de l'objet IRAS 23133+6050. Source : communication privée d'E. Dartois, 2011.

Grâce aux spectromètres embarqués à bord du satellite ISO, puis de Spitzer, elles ont été détectées dans une grande diversité d'environnements du MIS (Cirrus, régions de photodissociation, nébuleuses par réflexion, régions HII, nébuleuses planétaires [Boulanger et al., 1998; Uchida et al., 2008]), notamment dans des objets excités par des étoiles chaudes et brillantes. Les sources les plus notables où ces signatures sont observées sont des régions H_{II}, telles que celles de la nébuleuse d'Orion, les nébuleuses planétaires, BD30° 3639 et NGC 7027, HD 44179. Des émissions dans ce domaine spectral sont incompatibles avec toutes les estimations de température des grains. Malgré des variations considérables (facteur 10^4) dans les valeurs de l'intensité des flux de photons irradiant ces diverses régions, les différences entre la structure des spectres observés restent minimes [Boulanger et al., 1998]. C'est ainsi qu'est née l'hypothèse d'un chauffage transitoire (ou stochastique) de très petits grains, qui sera précisée plus loin. Au départ, la première appellation de cet ensemble de bandes était Unidentified Infrared Bands (UIB) ou Infrared Emission Features (IEF). Plus tard, ces bandes ont été associées aux modes de vibration des liaisons caractéristiques d'hydrocarbures aromatiques

[Duley and Williams, 1981; Léger and Puget, 1984; Allamandola et al., 1985] d'ou provient la nouvelle appellation AIBs [6]. A partir de ce moment là, on a commencé à entendre parler de molécules PAHs dans le milieu interstellaire. La présence de molécules de type PAHs est devenue progressivement une évidence vu que des émetteurs possibles de ces bandes sont de grosses molécules ou de très petits grains formés de cycles aromatiques, excités suite à l'absorption de photons UV et visible [Allamandola et al., 1989]. Malgré que cette proposition ait engendré de très nombreux travaux, tant dans les laboratoires de physique moléculaire et de chimie physique que dans la communauté astrophysique, la forme exacte de ces émetteurs reste mal connue jusqu'ici [Joblin and Tielens, 2011].

1.3.4 L'émission rouge étendue : ERE

L'émission rouge étendue (ERE) correspond à une très large bande d'émission s'étendant de 540 à 900 nm environ avec un maximum d'intensité compris entre 600 nm et 800 nm [Smith and Witt, 2008] dans la partie rouge du spectre visible. Elle a été découverte en premier lieu dans la nébuleuse du Rectangle Rouge [Cohen et al., 1975; Schmidt et al., 1980], puis dans des environnements astrophysiques variés [Witt et al., 2006; Rhee et al., 2007; Berné et al., 2008; Witt et al., 2008] tels que : régions HII [Perrin and Sivan, 1992; Sivan and Perrin, 1993; Darbon et al., 1998, 2000], nébuleuses par réflexion, nébuleuses planétaires riches en carbone, nébuleuses sombres et Galaxies externes (NGC 3034 [Perrin et al., 1995] et NGC 4826 par [Pierini et al., 2001]) et même dans le milieu interstellaire diffus [Szomoru and Guhathakurta, 2009; Gordon, 1997; Witt et al., 2008]. Cette bande d'émission très large apparait à des longueurs d'onde situées entre 500 et 950 nm.

Le lien possible avec les porteurs des bandes aromatiques infrarouges (AIBs) a été discuté par plusieurs auteurs. En effet les deux types d'émission caractéristiques, ERE et AIB, ont été trouvés dans des mêmes régions. Cependant leur co-spatialité semble difficile à affirmer [Furton and Witt, 1990], ce qui pointe vers des porteurs faits de matériaux différents, mais connexes [Furton and Witt, 1992].

6. Aromatic Infrared Bands

Récemment, une étude détaillée de la répartition spatiale de l'ERE dans NGC 7023 a été effectuée par [Witt et al., 2006] ; il en a conclu que le mécanisme ERE est un processus à deux étapes impliquant d'abord la formation du porteur, puis l'excitation de sa luminescence. Il suggère dans ce travail les $PAHs$ doublement ionisées en tant que porteurs plausibles.

1.3.5 Le fond continu sous les AIBs : agrégats de PAHs ?

Les bandes AIBs apparaissent en superposition sur une large plage spectrale d'émission parfois appelée " plateau " par la communauté astrophysique . L'intensité de ce "plateau" varie indépendamment de celles des bandes AIBs [Bregman et al., 1989; Boersma et al., 2009; Tielens, 2008]. L'attribution de ce "plateau" aux agrégats de PAHs a été suggérée par [Series, 2004] et aussi [Kimura et al., 2007] en se basant sur l'étude effectuée sur les agrégats d'anthracène. La nature précise de ce paquet d'agrégats reste très incertaine ; c'est une des raisons pour lesquelles on a besoin de données expérimentales sur les agrégats de PAHs. En astrochimie, la composition, la structure et l'état de charge des molécules entrant dans la composition de ces porteurs reste l'un des plus importants défis actuels. Les progrès dans ce domaine exige une analyse plus détaillée des signatures spectrales des diverses régions du MIS. En particulier les observations récentes de l'ERE (voir section 1.3.4) suggèrent qu'elle pourrait être due à la photo-luminescence de macromolécules carbonées ou nanograins exposés aux photons UV [Witt et al., 2006, 2008], présents dans les régions de photodissociation (PDR) dans le milieu interstellaire diffus, les nébuleuses par réflexion, les nébuleuses planétaires ....

2 La physique des PAHs

2.1 Origine de la candidature PAHs

L'hypothèse PAHs remonte aux années 80. Dès 1981 Duley et Williams [Duley and Williams, 1981] remarquent la concordance des longueurs d'onde de certaines bandes d'émission avec celles des modes vibrationnels actifs en infrarouge des liaisons C-H et C-C des matériaux aromatiques (voir figure 1.7 et la Table 1.1).

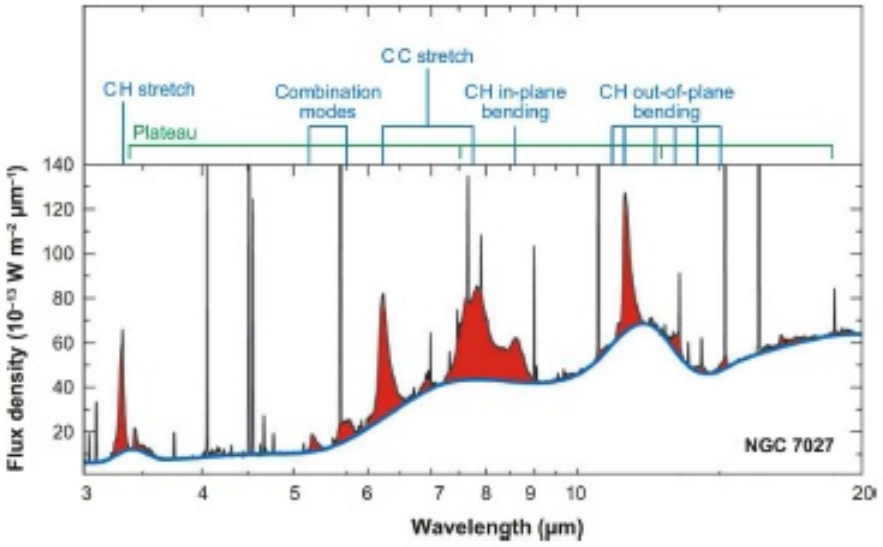


FIGURE 1.7: Spectre d'émission dans l'infrarouge moyen de la source NGC 7027. Les AIBs, renforcées en rouge, s'inscrivent sur un continuum dû à la phase solide (grains). L'identification des modes aromatiques est indiquée dans la partie supérieure de la figure [Tielens, 2008].

Ultérieurement, Léger et Puget en 1984 [Léger and Puget, 1984] et [Allamandola et al., 1985] proposent que ces bandes sont émises par des PAHs. Avec les années le vocable des AIBs, pour *Aromatic Infrared Bands*, a progressivement supplanté celui des UIBs, apportant ainsi une identification (à confirmer néanmoins puisqu'aucun PAH spécifique n'a à ce jour été identifié dans le MIS de façon incontestable). Les bandes d'émissions infrarouge (AIB) sont observées dans de nombreux milieux galactiques et extragalactiques. Il y a près de 30 ans, elles ont été associées aux modes de vibration des liaisons caractéristiques des molécules PAHs [Léger and Puget, 1984; Allamandola et al., 1985], la nature exacte de ces émetteurs n'étant toutefois pas encore bien établie jusqu'à ce jour. Il est cependant admis qu'ils sont

Position		Vibration	symbole
λ (μ m)	$\nu(cm^{-1})$		
3.3	3030	étirement C-H	ν_{CH}
6.2	1612	étirement C-C	ν_{CC}
7.7	1298	étirement C-C	ν_{CC}
8.6	1163	pliage C-H dans le plan	δ_{CH}
11.3	885	pliage C-H hors plan *solo*	γ_{CH}
12.7	787	pliage C-H hors plan *duo-trio-quartet*	γ_{CH}

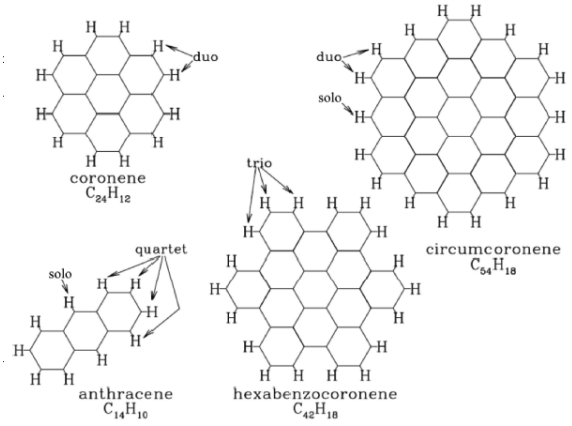


TABLE 1.1: Principales bandes d'émission infrarouges aromatiques (AIBs) et les liaisons qui leur sont associées. En bas de ce tableau, nous retrouvons une illustration des différents sites de liaisons C-H (solo, duo, trio, quartet) [Draine, 2003].

constitués, au moins en partie, de cycles aromatiques.

D'après [Léger et al., 1995], les PAHs sont très abondants dans le milieu interstellaire. Ils présentent une grande stabilité face aux radiations UV. En effet, à partir des mesures effectuées sur les intensités des flux émis par les bandes UIBs, ces PAHs contiennent environ 15% de l'abondance totale du carbone cosmique.

Cette hypothèse repose d'une part sur le bon accord spectroscopique entre les positions des bandes IR des PAHs et celles détectées dans le MIS, d'autre part sur le mécanisme de chauffage transitoire (et aléatoire) proposé peu de temps auparavant par [Sellgren, 1984] qui permet d'expliquer que des températures voisines de 1000 K soient atteintes suite à l'absorption d'un seul photon UV, et aussi sur les propriétés réfractaires de ces composés. Ainsi, dès la première formulation de

l'hypothèse PAHs, les axes principaux de toute étude spectroscopique étaient assez clairs : au départ, une étude spectroscopique détaillée est indispensable afin de tirer toute l'information potentiellement disponible dans les AIBs ; ensuite, une bonne compréhension de la photophysique des PAHs est nécessaire afin de caractériser leur stabilité lorsqu'ils sont exposés à un champ de rayonnement UV intense. Puisque ces molécules PAHs émettent de l'énergie en infrarouge (ce qui se traduit par les AIBs), cette énergie doit provenir du champ de rayonnement interstellaire et être injectée par absorption de photons plus durs. Ceci amène à s'interroger sur le rôle éventuel des PAHs en tant que porteurs des DIBs. Dans un tel cas, pour que les transitions dans le visible soient intenses, il faut que les PAHs soient ou bien neutres et de grande taille, ou bien chargées positivement ou négativement.

Les très nombreux travaux réalisés durant les 25 dernières années sur les propriétés spectroscopiques et physico-chimiques de PAHs neutres et cations, de différentes tailles, allant jusqu'au coronène ($C_{24}H_{12}$) et au-delà (spectres IR en laboratoire, soit en matrice de gaz rare, soit en phase gazeuse, ainsi que de nombreux travaux théoriques pertinents [Joblin and Tielens, 2011]) ont permis de corroborer cette hypothèse. Le rapport d'intensité entres les différentes bandes d'émission infrarouge, ainsi que la position spectrale des bandes caractéristiques dépendent forcément des propriétés microscopiques (état de charge [Pauzat et al., 1992; DeFrees et al., 1993; Langhoff, 1996; Pauzat et al., 1997; Le Page et al., 2001; Pathak and Rastogi, 2005; Jolibois et al., 2005; Malloci et al., 2007], taille [Verstraete et al., 2001] et degré d'hydrogénation [Joblin et al., 1994, 1995a; Pauzat et al., 1995; Bauschlicher and Langhoff, 1998, 1999; Pauzat et al., 1999; Pauzat and Ellinger, 2001; Hudgins et al., 2001; Le Page et al., 2003]) de ces émetteurs, propriétés microscopiques qui dépendent fortement des paramètres macroscopiques (température, densité, conditions de rayonnement...) du milieu interstellaire observé [Joblin et al., 1994, 1995a].
Comme la distribution de taille, la charge (neutre, cation, anion), la surhydrogénation ou déshydrogénation des PAHs dans le milieu interstellaire n'est pas encore bien établie [Pathak and Rastogi, 2007], et doit dépendre des conditions locales de

la région observée, il est indispensable de connaître avec précision les propriétés intrinsèques d'émission de chacune de ces espèces moléculaires afin de remonter à la composition chimique du milieu.

2.2 La famille des PAHs

Les PAHs constituent donc une importante composante de la poussière interstellaire. On en retrouve dans des météorites et dans des particules collectées de poussière interplanétaire. La formation de ces espèces dans le contexte astrophysique n'est pas encore bien comprise alors que de nombreux modèles basés sur la chimie des combustions tentent d'en expliquer les mécanismes. L'on désigne sous le vocable PAHs une famille de composés chimiques formés essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et dont l'élément de base est un cycle benzénique, les cycles étant unis les uns aux autres par le partage de liaisons C-C de type sp^2. Sur la figure 1.8 ci-dessous, on a représenté les structures de quelques PAHs étudiés en laboratoire. On distingue différentes classes de PAHs selon la compacité de la structure aromatique (les chiffres entre parenthèses se réfèrent aux structures de la figure 1.8) :

- Les molécules PAHs ayant une structure compacte : Elles contiennent des atomes de carbone appartenant à trois cycles aromatiques différents comme le pyrène (5), le coronène (13), l'ovalène (17), ...
- Les molécules PAHs ayant une structure non compacte : Dans cette famille de composés, on trouve les *acènes* dont les cycles aromatiques sont arrangés linéairement comme le naphtalène (1), l'anthracène (3)... et les *phènes* dont la succession de ces cycles forme une ligne disloquée comme le phénantrène (4).

Par extension on inclut souvent dans la "famille" des PAHs tous leurs dérivés chargés, déshydrogénés, et même substitués par des chaînes aliphatiques.

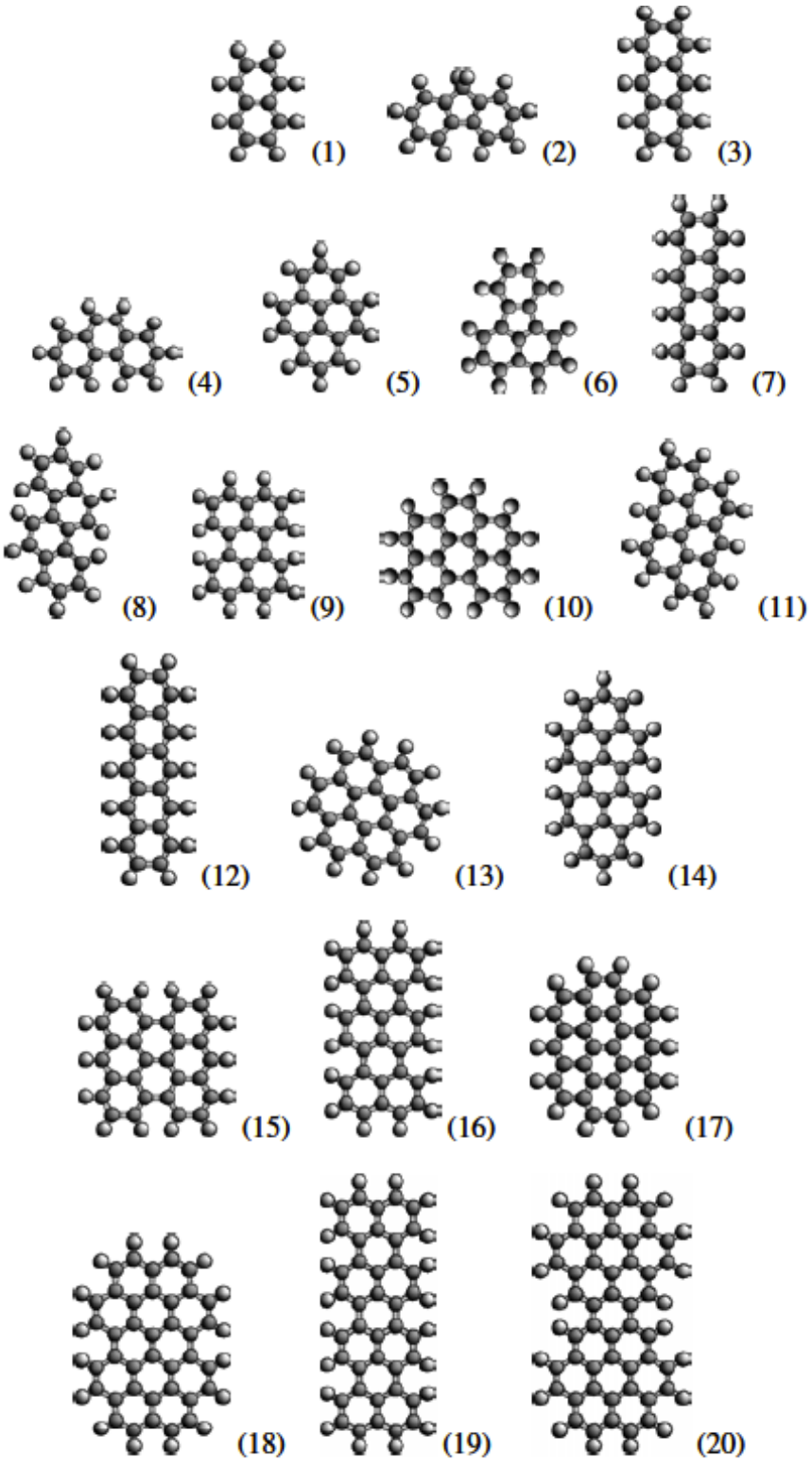


FIGURE 1.8: Squelettes carbonés de quelques molécules PAHs susceptibles d'exister dans le milieu interstellaire :(1) naphtalène ($C_{10}H_8$) ; (2) fluorène ($C_{13}H_{10}$) ; (3) anthracène ($C_{14}H_{10}$) ; (4) phénantrène ($C_{14}H_{10}$) ; (5) pyrène ($C_{16}H_{10}$) ; (6) fluoranthène ($C_{16}H_{10}$) ; (7) tetracène ($C_{18}H_{12}$) ; (8) chrysène ($C_{18}H_{12}$) ; (9) perylène ($C_{20}H_{12}$) ; (10) benzo[g,h,i]perylène ($C_{22}H_{12}$) ; (11) anthanthrène ($C_{22}H_{12}$) ; (12) pentacène ($C_{22}H_{14}$) ; (13) coronène ($C_{24}H_{12}$) ; (14) dibenzo[cd,lm]perylène ($C_{26}H_{14}$) ; (15) bisanthène ($C_{28}H_{14}$) ; (16) terrylène ($C_{30}H_{16}$) ; (17) ovalène ($C_{32}H_{14}$) ; (18) circumbiphenyl ($C_{38}H_{16}$) ; (19) quaterrylène ($C_{40}H_{20}$) ; (20) dicoronylène ($C_{48}H_{20}$) [Malloci et al., 2004].

2.3 Etat de charge des PAHs : DIBs, PDR et agrégats

Les molécules PAHs ont naturellement tendance à acquérir de la charge positive dans de nombreux objets interstellaires car leurs potentiels d'ionisation sont inférieurs à 13.6 eV (coupure de l'hydrogène atomique) [Hudgins and Allamandola, 2008; Allamandola et al., 1989].
D'autre part, le récent travail observationnel et interprétatif de [Rapacioli et al., 2005b] a révélé que les différentes populations des petites particules des poussières sont spatialement décorrélées dans certaines régions de photodissociation PDRs (NGC7023 et ρ-Oph-SR3). En fonction de la distance à l'étoile qui active la PDR, les émissions dans l'IR moyen sont dominées d'abord par des PAHs ionisés, puis en second rang par des PAHs neutres, et finalement par de très petits grains (VSG). Ces résultats ont conduit à proposer que ces VSGs pourraient être des agrégats de PAHs, ou - au moins - que ces agrégats pourraient servir de modèles de VSGs. Ces agrégats peuvent dans ces conditions acquérir une charge comme les monomères ; la charge majoritaire sera probablement positive, vu que la durée de vie des anions sera limitée par le processus de photodétachement, facile dans ce type de régions riches en rayonnement UV.

Malgré les progrès considérables réalisés durant ces dernières dizaines d'années, que ce soit au niveau des observations ou des travaux au laboratoire, beaucoup de questions subsistent (candidature des PAHs comme porteurs des DIBs, nature de ces espèces, propriétés ...) pour expliquer la présence de l'espèce générique "PAH" dans certaines régions du MIS (voir section 1 de ce chapitre). En particulier, l'analyse des DIBs ainsi que les propriétés des milieux dans lesquelles elles se trouvent révèlent un certain nombre de contraintes. En effet, les porteurs des DIBs doivent avoir des transitions électroniques intenses dans le domaine du visible et du proche IR ce qui est le cas pour les cations PAHs ; une hypothèse reposant sur la candidature PAH^+ à l'identification des DIBs a été soumise simultanément vers les années 80 par [Van der Zwet and Allamandola, 1985; Léger and d'Hendecourt, 1985; Crawford et al., 1985]. Les transitions entre états électroniques de ces cations PAHs, de type $\pi - \pi$ et $\pi - \pi^*$, ont effectivement lieu dans le domaine du

proche IR, du visible, et même de l'UV, et certaines de ces transitions sont intenses dans les deux premières régions.

L'étude de la photostablité des PAHs porteurs d'un substituant -CH_3 (Méthyle-PAH) a reçu une attention particulière de la communauté astrophysique, à partir du moment où ils ont été proposés dans les années 90 comme étant potentiellement responsables d'un certain nombre d'AIB en particulier la bande à 3.4 μ m observée dans de nombreuses sources par [Jourdain de Muizon et al., 1990b; Joblin et al., 1996; Beintema et al., 1996]. Ces observations ont été comparées aux données obtenues en laboratoire [Joblin et al., 1995b; Jochims et al., 1999] et par modélisation [Bakes et al., 2001] afin de comprendre la nature de ces porteurs. Des molécules PAH ainsi que leurs dérivés Méthylés sont des composés détectés dans les météorites comme Murchison, Orgueil, Murray, Allende,...[Studier et al., 1968, 1972; Pering and Ponnamperuma, 1971; Hahn et al., 1988; Zenobi et al., 1989], les micrométéorites carbonées [Clemett et al., 1998] et dans les particules présentes dans les disques interplanétaires (IDP [7]) principalement dans les particules enrichies en deutérium [Allamandola et al., 1987; Clemett et al., 1993; Thomas et al., 1995].

Parmi les possibles voies de formation de ces espèces on peut citer : une aromatisation par voie thermique d'un hydrocarbure aliphatique synthétisé préalablement au cours de réactions cosmiques [Studier et al., 1968, 1972], des réactions dans les enveloppes stellaires carbonées [Allain et al., 1997], ou d'autres réactions entre les grains interstellaires.

A travers l'étude spectroscopique réalisée par Clairemidi et collaborateurs sur les PAHs [Moreels et al., 1994; Clairemidi et al., 2004] et d'autres exploitations sur leurs dérivés alkyles [Knacke et al., 1988; Colangeli et al., 1989], l'hypothèse que ce type d'espèces soient présentes au sein de la matière cométaire s'est renforcée. C'est dans ce contexte que se placera notre étude spectroscopique sur quelques monomères cations de PAHs Méthylés à savoir le 1- et le 2-$MeNp^+$ (voir chapitre 4).

7. IDP : Interplanetry dust particules

Malgré que le mécanisme de formation des PAHs interstellaires reste mal connu jusqu'à présent, il est communément admis que ces PAHs sont majoritairement formés dans les enveloppes circumstellaires des étoiles évoluées [Kwok, 2004; Cherchneff, 2011]. Une des voies de formation de ces PAHs est la photodestruction de très petits grains carbonés (VSG). Malgré que de nombreuses études observationnellles semblent valider cette voie [Cesarsky et al., 2000; Rapacioli et al., 2005b; Berné et al., 2007], la nature de ces grains ainsi que le processus mis en oeuvre restent incertains. L'analyse de l'émission des bandes AIBs de quatre régions PDR différentes (Ced 201, NCG 7023 East, North-West et ρOphiuchi West filament) par [Rapacioli et al., 2005b] puis [Berné et al., 2007] a fourni un résultat très intéressant, à savoir : les trois composantes, PAH^+, PAH et VSG, ne sont pas distribuées uniformément au sein des quatre PDR, comme on le voit sur la figure 1.9. Celle-ci

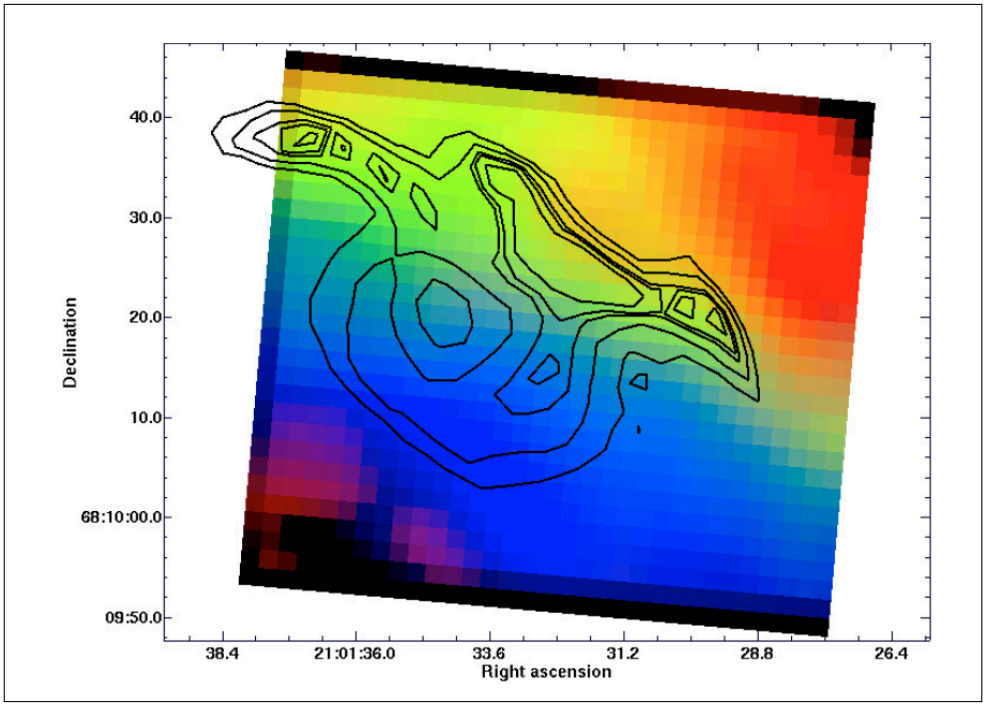


FIGURE 1.9: Carte de l'object NGC 7023-North West : les spectres attribués aux PAH^+ (en bleu), PAH (en vert) et VSG (en rouge) se succèdent sans coincider [Berné et al., 2007].

correspond à la région PDR NGC 7023-NW, elle montre que la population PAH^+ gouverne l'émission des AIB dans les régions les plus proches de l'étoile, correspondant à la cavité de la nébuleuse, alors que la population des PAH neutres gouverne plus loin, dans l'interface entre la cavité et le filament de la PDR. Les VSG sont

plutôt présents à partir du niveau du filament. Ceci nous laisse imaginer que les VSG pourraient se fragmenter en PAH sous l'effet du rayonnement UV environnant, ils seront photoionisés ou peut être les deux processus peuvent avoir lieu en même temps. Rapacioli et collaborateurs [Rapacioli et al., 2005b] proposent que les agrégats de PAHs peuvent servir de modèle pour ces très petits grains (VSG). L'étude menée sur le coronène dans des conditions proches de celles régnant dans les PDR a montré que ces espèces s'évaporent de façon plus rapide qu'elles ne sont formées. Une idée renforcée plus tard par les observations de Berné [Berné et al., 2008] qui suggèrent que ça peut être dû à des dimères cations de PAHs. D'un point de vue astrophysique, les agrégats neutres seraient détruits efficacement dans les régions PDR sans pouvoir être reformés. Par contre une fois ionisés ces agrégats gagnent en stabilité et peuvent survivre plus longtemps sur les bords des nuages, ainsi la formation de ces agrégats peut se faire dans les PDR. Ceci a été commenté dans le travail effectué par [Bakes et al., 2001] puis par [Li and Draine, 2001a]. Le manque crucial d'informations spectroscopiques précises sur ces espèces laisse un sujet très vaste et très peu étudié. C'est dans ce contexte que se situera notre étude spectroscopique sur les dimères de Naphtalène et de Méthyle-Naphtalène (voir chapitre 4).

3 Les PAHs au laboratoire

La candidature de molécules PAHs à l'identification des porteurs des DIBs date de la fin des années 80. Plusieurs équipes se sont focalisées sur ces espèces en utilisant différentes techniques de laboratoire permettant la production, dans des conditions proches de celles du milieu interstellaire, d'analogues terrestres de ces composés. La question du lien entre les PAHs et les poussières carbonées interstellaires est reliée à des scénarios de formation de ces poussières dans les éjectats des étoiles carbonées en fin de vie, de type "géante rouge". Bien que des études en laboratoire soient actuellement en cours sur ce thème, elle reste aujourd'hui une question ouverte. Le lien entre le milieu interstellaire et le laboratoire est évidemment la question de l'identification des signatures spectrales. C'est donc

principalement sur les aspects spectroscopiques que nous mettrons l'accent dans l'ensemble de ce travail. Il existe néaumoins d'autres études en laboratoire sur la stabilité et la réactivité de ces espèces [Joblin and Tielens, 2011]. Nous allons présenter ici quelques unes des techniques mises en oeuvre ayant permis d'obtenir des spectres qui peuvent se comparer aux observations astronomiques.

Il existe plusieurs approches pour caractériser et étudier des analogues terrestres de PAHs interstellaires au laboratoire. Ces expériences au laboratoire visent à reproduire au mieux les conditions physico-chimiques du laboratoire : milieu froid (10 - 50 K), basse pression (densité de 50 à 10^6 molécules /cm^3) et surtout l'interaction avec le rayonnement UV (h $\nu \leq$ 13.6 eV). On distingue deux grands types d'études : la spectroscopie et la photophysique, chacune susceptible de mettre en oeuvre une variété de techniques expérimentales.

3.1 Travaux de spectroscopie en matrice

A partir de 1985, un grand nombre d'études spectroscopiques effectuées sur les molécules PAHs ont été réalisées dans l'infrarouge moyen par les techniques d'isolation en matrice à basse température. En effet, la faible tension de vapeur de ces composés limite fortement la résolution possible en phase gazeuse car il faut chauffer fortement les échantillons. C'est pourquoi les premières études spectroscopiques effectuées pour simuler au laboratoire les conditions de basse température du MIS ont consisté à utiliser la technique d'isolation en matrice de gaz rare[8]. Les spectres infrarouges des cations perylène [Szczepanski et al., 1993a], le cation anthracène [Szczepanski et al., 1993b], puis d'autres cations PAHs incluant un plus grand nombre de cycles benzèniques [Hudgins and Sandford, 1998a,c,b], ont été étudiés toujours en matrice de gaz rare.

La même technique a été aussi utilisée dans les autres régions spectrales, visible et UV. Le domaine visible présente un intérêt important en vue d'une identification éventuelle de DIBs, bien que les déplacements spectraux résultant de l'interaction

8. La technique d'isolation en matrice de gaz rare permet d'isoler l'espèce étudiée et d'atteindre des densités de PAHs suffisantes pour compenser la faiblesse des intensités infrarouges

de molécules PAHs avec celles de la matrice soient plus importants qu'en infrarouge. Les spectres de nombreux cations PAH^+ en matrice de gaz rare ont ainsi été caractérisés [Salama and Allamandola, 1991, 1992b; Salama et al., 1994; Joblin et al., 1999; Salama et al., 1999; Salama, 2001].

3.2 Travaux de spectroscopie en phase gazeuse

Le plus grand challenge pour étudier les molécules au laboratoire est de faire face aux différents facteurs qui peuvent perturber les spectres. Pour cela, plusieurs équipes se sont engagées dans la mise en place d'expériences en phase gazeuse pour lesquelles les spectres observés peuvent être comparés à ceux obtenus dans le MIS. Nous citons brièvement ci dessous les principales techniques utilisées ou mises en place spécifiquement.

3.2.1 Sur les PAH neutres :

Malgré la difficulté pour obtenir des épaisseurs optiques suffisantes dans l'infrarouge en raison du caractère réfractaire des composés PAHs, quelques travaux ont été réalisés en phase gazeuse dans cette région spectrale grâce à des cellules d'absorption chauffées, notamment sur le pyrène, le coronène et l'ovalène [Joblin et al., 1994, 1995a]. L'exploitation des performances en haute résolution des spectromètres TF (par Transformée de Fourier) ont également permis plus récemment d'explorer la région des basses fréquences vibrationnelles sur des PAHs ou dérivés de taille modeste (jusqu'au pyrène) [Pirali et al., 2006; Pirali and Vervloet, 2006; Pirali et al., 2009; Martin-Drumel et al., 2012], ouvrant un nouvel accès au rôle de l'anharmonicité de la surface de potentiel de l'état fondamental. En parallèle de nombreux modèles théoriques ont été développés, orientés soit sur l'aspect structure et fréquences par des méthodes de chimie quantique [Pauzat et al., 1999; Langhoff et al., 1998; Bauschlicher and Langhoff, 1999; Pauzat and Ellinger, 2001], soit sur l'aspect dynamique interne [Pino et al., 2007; Basire et al., 2008, 2009]. D'autres travaux ont exploré les sections efficaces d'absorption dans l'UV et le

VUV, y compris au delà des premiers seuils d'ionisation [Verstraete et al., 1990; Verstraete and Léger, 1992], en vue d'évaluer la contribution des PAHs à l'extinction interstellaire [Draine, 1988].

3.2.2 Sur les cations PAH^+ :

- **La spectroscopie de photoélectrons (PES)** : C'est l'une des premières techniques ayant permis de récupérer des informations sur les cations PAH^+. Dès les années 70, c'est à dire bien avant l'hypothèse PAH, [Boschi et al., 1974; Clar and Schmidt, 1975, 1976] ont pu enregistrer les spectres PES d'un très grand nombre de molécules, et en interpréter une bonne partie grâce à des modèles théoriques simples [Dewar and Goodman, 1972; Maier and Turner, 1972; Maier, 1974; Eilfeld and Schmidt, 1981]. L'inconvénient de cette technique est la faiblesse de la résolution en énergie, de l'ordre de la centaine de cm^{-1}, ce qui est très insuffisant dans notre contexte puisque cela correspond à l'écart moyen entre deux DIBs. Une variante de cette technique consiste à ioniser la molécule par absorption résonnante à deux photons. Elle a été appliquée dans un premier temps au naphtalène par l'équipe [Hiraya et al., 1985], et a permis de sonder la structure vibrationnelle du cation.
- **La technique d'excitation par impact électronique** a été utilisée sur des dérivés substitués de benzène [Maier and Thommen, 1981] et qui a conduit à la conclusion que le rendement quantique de fluorescence des cations polyatomiques est trop faible.
- **La technique ZEKE**[9] dont le principe consiste à détecter les électrons d'énergie cinétique quasi-nulle et qui a été appliquée aussi sur le naphtalène jusqu'à 2500 cm^{-1} c.à.d. au dessus du premier seuil d'ionisation [Cockett et al., 1993], ainsi qu'au phénanthrène [Thantu and Weber, 1993].
- **La technique REMPDS** (spectroscopie de photodissociation résonnante), qui a été introduite par Syage et Wessel en 1987 [Syage and Wessel, 1987], a permis de réaliser le spectre de photodissociation visible du cation naphtalène$^+$

9. ZEKE : Zero Kinetic energy

et de son dérivé 2-Méthyle naphtalène$^+$. Cette méthode consiste en la fragmentation du cation par absorption multiphotonique. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne donne pas de résultats résolus en fréquence pour les grosses molécules.

- **Spectroscopie de photodissociation** des complexes de VdW aromatique$^+$-gaz rare$_{1,2}$. Pour les cations aromatiques froids et totalement isolés en phase gazeuse, une méthode a été développée qui est la spectroscopie de photodissociation des agrégats Van der Waals aromatique$^+$-gaz rare$_{1,2}$. Cette spectroscopie a été appliquée aux états prédissociatifs d'agrégats. Cette méthode développée à l'ISMO [Bréchignac and Pino, 1999; Pino et al., 1999, 2001; Brechignac et al., 2001], cette méthode développée a permis de reproduire valablement par détente supersonique les conditions physiques du milieu interstellaire (basse température, absence de collisions). Elle consiste en la fabrication de complexes de Van der Waals de $PAH^+ - Ar$ froids à l'état gazeux en attachant un atome d'Argon, ou plusieurs, à un PAH. Une légère perturbation suffit alors à casser cette liaison faible (de l'ordre de 400 $cm^{-1)}$. Deux lasers pulsés de couleurs différentes sont utilisés pour l'ionisation au seuil des espèces formées. Puis l'impulsion, retardée, d'un troisième laser travaillant dans la gamme du visible est utilisée pour la fragmentation de ces espèces. Après l'éjection d'un atome d'Argon, un fragment PAH^+ est détecté avec un spectromètre de masse à temps de vol (TOF). Le temps de vol du fragment est décalé par rapport au temps de vol des autres PAHs$^+$ de même masse. De même pour les PAH$^+$-Ar$_2$. La comparaison des deux spectres d'absorption permet de calculer le petit décalage spectral entre les deux, résultat de l'adsorption de l'atome d'Argon.

3.2.3 Les agrégats de PAHs neutres

L'étude des agrégats de Van Der Waals des petits PAHs comme le benzène, le Naphtalène, anthracène et pyrène a reçu une attention particulière sur le plan théorique [Walsh, 2002; Gonzalez and Lim, 2002; Podeszwa and Szalewicz, 2008]

ainsi qu'expérimental [Piuzzi, 1993; Schaeffer et al., 1995; Benharash et al., 1999; Gilliéron et al., 2007; Roser and Allamandola, 2010; Kusaka et al., 2012]. En particulier, les dimères, trimères de naphtalène et benzène ainsi que les agrégats mixtes des deux espèces [Lee et al., 2002]. Ces études ont pour objectif principal d'explorer les structures et de déterminer l'énergie de liaison de ce type de systèmes ; mais aussi, l'effet du nombre de cycles benzéniques présents dans la molécule sur l'énergie d'interaction qui reste encore pas bien connue, malgré les études théoriques. Notons que les interactions entre ce type de système sont faibles mais responsable de la formation des agrégats. Ce type d'études permet de conclure sur les configurations des agrégats, en particulier la stabilité de la structure en "T" ou structure en "sandwich" [10] dans les trimères, ou les tétramères. La faiblesse des interactions d'une part et la différence des techniques expérimentales adoptées laisse le sujet difficilement exploitable et délicat à interpréter.

3.3 Propriétés des agrégats cations PAH_n^+ : délocalisation de la charge

Les agrégats cationiques de PAHs suscitent depuis peu un grand intérêt dans la communauté astrophysique, depuis que leur présence a été suggérée dans certaines régions interstellaires (PDR, et nébuleuses émettrices de l'ERE, ...). Le manque crucial d'informations de nature spectroscopique sur ces espèces laisse un champ très vaste à étudier.

Les agrégats moléculaires et en particulier les agrégats cationiques sont des systèmes modèles utiles pour l'étude des interactions intermoléculaires à l'échelle microscopique. En effet, l'interaction entre deux espèces moléculaires dont l'une est neutre et l'autre ionisée joue un rôle important dans les études spectroscopiques de photodissociation des systèmes moléculaires aromatiques, et en particulier les PAHs dans des régions de longueurs d'onde allant de l'UV jusqu'au proche infrarouge.

10. L'appellation sandwich traduit la géométrie à laquelle se trouvent deux molécules de PAHs dans un agrégat, en particulier dans un dimère ; il existe d'autres géométries comme la forme en T telle que l'une des molécules se place perpendiculairement à l'autre.

Le phénomène de délocalisation de la charge, en particulier dans les dimères, est très intéressant et reste jusqu'à présent peu étudié en spectroscopie électronique. Il peut avoir lieu dès que l'on enlève un électron à deux molécules PAHs agrégées (le plus souvent en forme "sandwich"), formant ainsi un dimère $(PAH)_2^+$ ionisé. Son effet se manifeste par une stabilisation de l'état électronique fondamental de cette espèce. En effet dans ce cas, de manière instantanée, la charge se situe sur l'une ou l'autre des deux molécules identiques. Désignons arbitrairement l'une d'entre elles par M_1 et l'autre par M_2. En l'absence d'interaction entre les deux, la fonction d'onde totale (équation 1.1) du dimère neutre peut se factoriser :

$$\Phi_{1,2} = \phi_1\phi_2 = \phi_2\phi_1 \tag{1.1}$$

Dans le cas du dimère cation, la charge peut être portée par M_1, donnant M_1^+ de fonction d'onde ϕ_1^+, ou par M_2, donnant M_2^+ de fonction d'onde ϕ_2^+. Deux configurations sont donc possibles et **équivalentes** :

$$M_1^+M_2 \qquad \text{et} \qquad M_1M_2^+.$$

La différence majeure avec le neutre est que la charge de l'une crée un dipôle induit dans l'autre, provoquant une interaction attractive du type charge - dipôle induit où ce dernier est $\mu = \alpha q$, α étant la polarisabilité d'un monomère. En conséquence, la fonction d'onde totale factorisée n'est plus solution de l'équation de Schrödinger. Le Hamiltonien global prend la forme suivante (équation 1.2) :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & V \\ V & E_0 \end{pmatrix} \tag{1.2}$$

sur la base des fonctions factorisables $\{\phi_1^+\phi_2,\ \phi_1\phi_2^+\}$. Les éléments diagonaux E_0 représentent la somme des énergies des monomères, neutre et cation :

$$E_0 = E(S_0) + E(D_0) \tag{1.3}$$

où S_0 est l'état fondamental du neutre et D_0 est l'état fondamental du cation. Les solutions stationnaires s'écrivent :

$$\Psi\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_{1,2}(M_1^+, M_2) \pm \Phi_{1,2}(M_1, M_2^+)] \tag{1.4}$$

L'élément de matrice d'interaction qui peut s'écrire

$$V = \langle \Phi_{1,2}(M_1^+, M_2)|H|\Phi_{1,2}(M_1, M_2^+)\rangle \tag{1.5}$$

représente l'intégrale de saut pour la charge qui passe de M_1 à M_2.
Les nouvelles valeurs propres sont :

$$E\pm = E_0 \pm V \tag{1.6}$$

La transition entre les deux nouveaux états est optiquement permise (voir figure 1.10), son écart énergétique vaut :

$$E_+ - E_- = 2V \tag{1.7}$$

L'ordre de grandeur de l'énergie impliquée est l'électron-Volt, on la désigne généralement par le sigle CR (*charge résonance*). En conséquence de ce phénomène, les agrégats PAH_n apparaissent plus stables à l'état cation qu'à l'état neutre comme cela a été confirmé théoriquement. Parmi les études théoriques effectuées sur les agrégats cationiques de PAHs comme ceux de benzène et de Naphtalène mentionnons les travaux récents de [Bouvier et al., 2002; Rapacioli et al., 2005a, 2010, 2012]. De plus, les transitions électroniques entre l'état fondamental et les états électroniques localement excités (LE) sont déplacées vers le bleu, comme on le voit sur la figure 1.10.

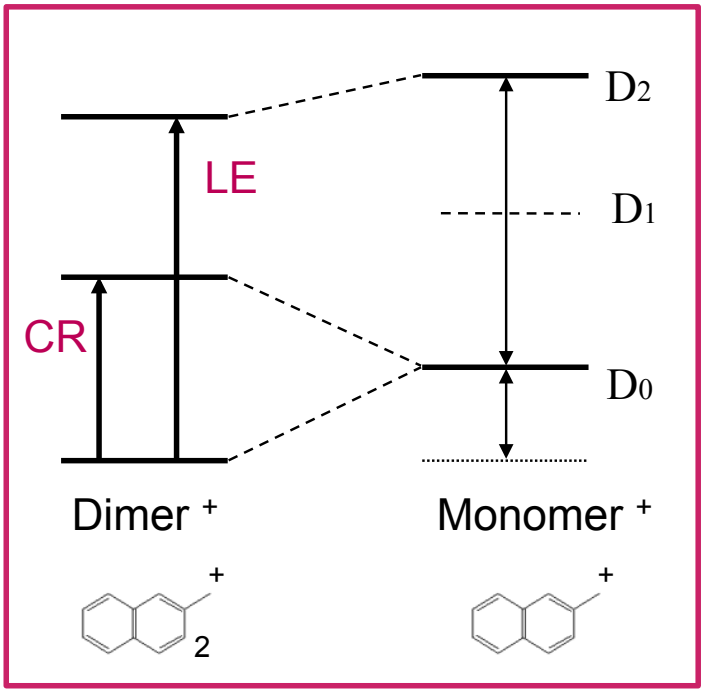


FIGURE 1.10: Schéma de niveaux qualitatif des premiers états électroniques d'un cation PAH^+ et du dimère cation $(PAH)_2^+$ correspondant.

3.4 Contenu des études réalisées

C'est dans ce contexte général de la matière carbonée du MIS que nous nous sommes intéressés aux propriétés vibrationnelles de molécules PAHs déshydrogénées à partir de méthodes de chimie quantique. En particulier, l'étude présentée dans le chapitre 2 s'est focalisée sur l'effet de la simple, double et triple déshydrogénation de la molécule Naphtalène (neutre et cation) en effectuant des études d'optimisation de géométrie et des calculs de fréquences vibrationnelles sur deux états de multiplicités différentes pour chaque isomère à l'aide de la méthode DFT. Ce travail sur les dérivés radicalaires permet de sonder les structures les plus probables, étape préliminaire à une étude de leur spectre vibrationnel ou électronique. En effet, bien que l'état d'hydrogénation des PAHs astrophysiques ne soit pas connu, leur contribution au spectre des DIBS a régulièrement été envisagée.

C'est également dans ce contexte que nous nous sommes orientés vers une étude spectroscopique expérimentale des états électroniques de ces espèces ionisées (cations PAHs) afin d'obtenir des informations supplémentaires concernant ces espèces. Cette étude, qui fait l'objet des chapitres 3 et 4, a été réalisée à l'aide

d'un laser accordable de type OPO [11] afin de balayer des longueurs d'ondes du domaine du visible ou du proche infrarouge. Pour ceci, on avait besoin de préparer des cations aromatiques isolés, froids et en phase gazeuse.

La motivation principale pour mener cette étude spectroscopique est d'intérêt astrophysique. Mais un autre critère qui nous a amené à effectuer cette étude était de mettre au point une méthode de formation des complexes cations à moindre coût, afin de pouvoir sonder plus facilement leurs spectres de photodissociation. Nous avons donc débuté ce travail en étudiant la molécule de Naphtalène, car le spectre de sa transition électronique $D_2 \leftarrow D_0$ a été bien étudié. En particulier la méthode de préparation du cation froid, par photoionisation résonnante à deux couleurs, a permis de mettre en évidence un élargissement intrinsèque de 20 cm^{-1} par dynamique intramoléculaire de conversion interne. La comparaison positive des résultats à obtenir avec les résultats antérieurs nous permettra de valider la nouvelle méthode, afin de pouvoir continuer sur d'autre cations, ainsi que leurs agrégats homogènes.
Sur le plan pratique, nous avons focalisé notre attention sur :

- Les trois cations monomères PAHs : Naphtalène, 2-Méthyle-Naphtalène et 1-Méthyle-Naphtalène dans le domaine du visible (transitions $D_2 \leftarrow D_0$).
- Les cations dimères homogènes des deux premières espèces dans la région visible et le proche infrarouge.

11. Oscillateur Paramétrique Optique

Chapitre 2

Calcul de structure du naphtalène neutre et cation ainsi que leurs dérivés déshydrogénés

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre d'introduction 1, les bandes d'émission IR (AIBs) sont associées aux molécules PAH chauffées sous l'effet du rayonnement stellaire par absorption de photons UV/visible.
Afin d'identifier la nature de ces porteurs PAH, il convient de faire appel à la théorie qui permet de prédire des spectres d'émission IR dans les conditions de très grandes dilution qui sont celles du milieu interstellaire et qui restent très difficilement accessibles par l'expérience jusqu'à présent. Nous savons que les positions et les rapports d'intensité de ces bandes varient beaucoup suivant l'objet observé. Ceci est interprété par la variété des conditions locales du milieu observé (flux de rayonnement, densité, température) qui, de plus, influent également de ces porteurs des AIBs :

- Distribution de taille des PAH
- **Etat de charge** des PAH
- **Etat d'hydrogénation** des PAH

En particulier, au cours de cette étude théorique nous allons nous intéresser à la plus petite molécule PAH ; le naphtalène, son cation et ses dérivés déshydrogénés.

L'étude théorique réalisée au cours de ma thèse a consisté en des calculs de chimie quantique en utilisant la méthode DFT [1] afin de déterminer les géomètries d'équilibre, les fréquences harmoniques et les spectres d'absorption IR correspondant pour chaque espèce. Ces données vibrationnelles issues des Calculs DFT ont ensuite servi d'entrée pour des simulations numériques, par une procédure Monte Carlo cinétique (kMC) qui a permis la détermination du spectre d'émission IR de la molécule naphtalène chauffée par des photons de 6.4 eV. Le présent chapitre s'articule comme suit :

- La première section dresse un état des lieux des connaissances autour de la méthode de chimie quantique utilisée pour mener cette étude, à savoir la méthode de la fonctionnelle de la densité.
- Dans la deuxième section, nous nous proposons de présenter les structures et les spectres infrarouges du naphtalène neutre et cation ainsi que leurs dérivés déshydrogénés.
- La dernière section sera consacrée à l'application de la méthode permettant de simuler le spectre d'émission IR du naphtalène par une procédure kMC.

1 Approche théorique

1.1 Introduction

La détermination des propriétés moléculaires structurales, électroniques (moment dipolaire, polarisabilité, potentiel d'ionisation, affinité électronique...) et vibrationnelles,..., passe par le biais des calculs de la chimie quantique. Pour les molécules dépassant les quatre atomes, la résolution de l'équation de Schrödinger par utilisation des méthodes ab initio poussées devient impossible et nécessite des temps de calculs énormes et des machines très performantes. Dans ce cas, on a recours aux méthodes du type fonctionnelle de la densité (DFT) qui donnent des

1. Density Functional Theory

résultats appréciables et rendent ainsi possible l'interprétation qualitative des propriétés moléculaires qui peuvent aider chimistes ou physiciens à comprendre et à interpréter les résultats expérimentaux.

1.2 Méthode de la fonctionnelle densité

Toute étude théorique atomique ou moléculaire passe par la résolution de l'équation de Schrödinger 2.1 :

$$H\Psi_i = E\Psi_i \tag{2.1}$$

Les fonctions d'onde Ψ_i solutions de cette équation sont appelées états propres du système et sont associés aux énergies E_i. Nous nous intéressons à une molécule contenant N noyaux et n électrons. Nous nous proposons de résoudre cette dernière équation afin de trouver les différents états possibles Ψ_i de la molécule et les énergies correspondantes. L'hamiltonien 2.3 non relativiste du système représentant les différentes interactions s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\nu}^{N}\frac{1}{M_\nu}\nabla_\nu^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i}^{n}\sum_{\nu}^{N}\frac{Z_\nu e^2}{4\Pi\varepsilon_0 r_{i\nu}} + \tag{2.2}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{i}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{e^2}{4\Pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2}\sum_{\nu}^{N}\sum_{\mu}^{N}\frac{Z_\nu Z_\mu e^2}{4\Pi\varepsilon_0 R_{\nu\mu}} \tag{2.3}$$

$$H = T_N + T_n + V_{Nn} + V_{nn} + V_{NN} \tag{2.4}$$

Avec :

T_N : Énergie cinétique des noyaux.

T_n : Énergie cinétique des électrons.

V_{Nn} : Énergie potentielle d'attraction noyaux électrons.

V_{nn} : Énergie potentielle de répulsion électrons - électrons.

V_{NN} : Énergie potentielle de répulsion noyaux - noyaux.

M_ν masse $\nu^{ième}$ noyau et Z_νe est sa charge.

$r_{i\nu}$ est la distance séparant l'électron i du noyau ν.

r_{ij} est la distance séparant l'électron i de l'électron j.

$R_{\nu\mu}$ est la distance séparant le noyau ν du noyau μ.

m_e est la masse de l'électron.

m_ν est la masse du noyau ν.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour ce système moléculaire est impossible et nécessite des approximations.

1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Les mouvements nucléaires sont très lents comparés à ceux aux mouvements électroniques ($\frac{m_p}{m_e}$ ≈1 836 où m_p est la masse d'un proton et m_e est la masse d'un électron). Il est donc possible de découpler ces deux mouvements en supposant que les électrons s'adaptent adiabatiquement aux mouvements des noyaux [Born and Oppenheimer, 1954]. Cela signifie que les noyaux vont être supposés fixes (dans des positions pas forcément celles de leur équilibre) au cours des mouvements électroniques. Cette approximation va permettre alors de décomposer l'hamiltonien 2.5 comme suit :

$$H = H_{el} + H_{nucl} \tag{2.5}$$

Avec :

$H_{el} = T_n + V_{nn} + V_{Nn}$

et $H_{nucl} = T_N + V_{NN}$

La résolution de l'équation de Schrödinger va se faire pour des positions figées des noyaux en utilisant uniquement l'hamiltonien électronique 2.6 :

$$H_{el}(r, R)\Psi_{n\prime,el}(r, R) = E_{n\prime}(R)\Psi_{n\prime,el}(r, R) \tag{2.6}$$

$E_{n\prime}$(R) est l'énergie associée à l'un des états électroniques de la molécule représenté par le nombre quantique $n\prime$; elle dépend paramétriquement des positions nucléaires

R et l'ensemble des énergies $E_{n\prime}$(R) (pour les différentes positions nucléaires) définit une hyper-surface dont la recherche des minima détermine la géométrie de la molécule. Pour le mouvement nucléaire la résolution de l'équation de Schrödinger se limite à 2.7 :

$$H_{nucl}(R)\Psi_{nucl}(R) = E_{n\prime,\nu}\Psi_{nucl}(R) \tag{2.7}$$

où ν représente le nombre quantique de vibration et $E_{n\prime\nu}$ l'énergie de vibration associée à l'état électronique $n\prime$.

1.2.2 Choix de la fonction d'onde électronique

Une deuxième approximation se fait au niveau de la fonction d'onde électronique. En effet pour un système à plusieurs électrons, elle consiste à écrire la fonction d'onde 2.8 comme un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques c'est-à-dire à considérer, dans un premier temps, que les électrons sont indépendants les uns des autres, cette approximation est dite orbitalaire [Fock, 1930; Rivail, 1994].

$$\Psi_{el}(1,2,3,.....n) = \Phi_1(1)\Phi_2(2)\Phi_3(3).....\Phi_n(n) \tag{2.8}$$

Dans le cas des molécules, les fonctions d'onde monoélectroniques Φ sont appelées Orbitales Moléculaires (O.M.), chaque O.M. est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

En tenant compte du spin des électrons, on utilise les spin-orbitales χ qui sont le produit des fonctions d'onde spatiales ϕ par les fonctions de spin σ (α ou β). La fonction d'onde électronique totale s'écrit alors sous la forme d'un produit de spin-orbitales.

En 1924 Slater proposa d'écrire la fonction d'onde totale électronique Ψ sous la forme d'un déterminant normalisé 2.9 [Slater, 1929, 1930a], en tenant compte du fait que les électrons, particules indiscernables à caractère fermioniques, obéissent au principe d'exclusion de Pauli [Pauli, 1925].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) & ... & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) & ... & \chi_n(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) & ... & \chi_n(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \chi_3(n) & ... & \chi_n(n) \end{pmatrix} \tag{2.9}$$

En effet, le déterminant change de signe par simple échange de deux colonnes (antisymétrie des fonctions d'ondes fermioniques, il s'annule si deux lignes sont identiques ce qui reflète le principe de Pauli (interdiction du même jeu de nombres quantiques).

1.2.3 Approximation Hartree-Fock – Self Consistent field (HF-SCF)

Dans l'approximation de Hartree Fock [Hartree, 1928; Slater, 1930b; Fock, 1930] on ramène aussi le problème d'un système à n électrons à celui de n électrons indépendants, décrits par un déterminant de Slater (que nous noterons $|\Psi_{HF}\rangle$) sans négliger totalement leur interaction instantanée, et ce, en la remplaçant par un effet moyen ressenti par chaque électron de la part de tout le reste des électrons.

Dans la méthode **HF-SCF**, la résolution de l'équation de Schrödinger se fait par un procédé variationnel et itératif comportant les étapes suivantes :

① Choix d'un ensemble d'OMs (combinaisons linéaires d'orbitales atomiques) de départ ou d'essai.

② Minimisation de l'énergie $E_{HF} = \frac{\langle \Psi_{HF}|H_e|\Psi_{HF}\rangle}{\langle \Psi_{HF}|\Psi_{HF}\rangle}$.

③ Obtention d'un nouveau jeu d'OMs.

④ Répétition du processus de minimisation de l'énergie jusqu'à la convergence, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'un jeu d'OMs reproduise (à un seuil de précision fixé) l'énergie obtenue à partir des OMs de l'itération précédente.

A cause du son caractère variationnel, la méthode HF-SCF fait que l'on ne peut atteindre que l'état correspondant à l'énergie la plus basse, c'est-à-dire l'état fondamental (ou l'état le plus bas dans une symétrie donnée si le système étudié présente une certaine symétrie). Elle ne peut donc pas être utilisée dans tous les problèmes concernant les états électroniques excités. Notons que la prise en compte de la corrélation électronique permet de remédier à ce problème.
Cependant, dans le cas de l'état fondamental, la méthode de la fonctionnelle densité (DFT) permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en transformant le problème quantique à 3n variables précédent en un problème mono-corps, et ce à l'aide de la densité électronique ρ(r).

1.2.4 Principe de la méthode de la fonctionnelle densité

La DFT est basée sur deux théorèmes. Le premier est un théorème d'existence établi par Kohn et Hohenberg [Hohenberg and Kohn, 1964] qui montre que l'énergie d'un système dans son état fondamental non dégénéré est une fonctionnelle de la densité électronique 2.10 :

$$E = F[\rho] \tag{2.10}$$

Le deuxième théorème est celui de Kohn et Shan [Khon and Sham, 1965], il montre que cette densité électronique obéit comme les orbitales moléculaires à un principe variationnel : le minimum d'énergie d'un système à n électrons dont la densité est ρ(r) vérifie la condition 2.11 :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial[\rho]} = 0 \tag{2.11}$$

Kohn et Sham proposent de séparer l'énergie cinétique en deux parties. L'une appelée T_S, qui correspond à l'énergie cinétique d'un système de particules sans interactions, ce qui simplifie énormément les calculs. Elle s'exprime en fonction de la densité électronique et contient la plus grande contribution à l'énergie cinétique et se calcule de façon exacte. L'autre T_c, tient compte de l'interaction réelle des

particules et représente la corrélation 2.12 :

$$T = T_s + T_c \tag{2.12}$$

La partie T_c va être regroupée avec l'énergie d'échange (correspondant à la contribution non classique à l'interaction électron-électron) et va former avec elle une fonctionnelle qui tient compte de l'échange et de la corrélation et qui est inconnue. Notons bien que toutes les plus grandes contributions à l'énergie seront calculées de façon exacte à part la fonctionnelle d'échange corrélation qui sera approximée. Nous remarquons ainsi que la seule défaillance de la théorie DFT vient de la fonctionnelle d'échange corrélation E_{XC}, et le jour où l'on connaîtra la forme exacte de cette fonctionnelle, la DFT deviendra exacte.

1.2.5 Fonctionnelle B3LYP

La fonctionnelle d'échange corrélation B3LYP que nous avons utilisée dans ce travail fait partie de ces fonctionnelles hybrides, elle a été mise au point en 1993 [Stephens et al., 1994; Becke, 1993a,b]. Le chiffre 3 indique qu'elle contient 3 paramètres, ces paramètres tiennent le contrôle des parties échange et corrélation introduites dans son expression. Le LYP indique que la fonctionnelle de corrélation est celle proposée par Lee-Yang and Parr [Lee et al., 1988].

2 Etat des lieux : Travaux antérieurs

Avant de présenter la procédure adoptée pour réaliser ces calculs DFT, nous nous proposons de présenter quelques travaux antérieurs théoriques sur les espèces déshydrogénées.

Afin de répondre aux diverses questions posées par l'observation des spectres d'AIB, et en particulier les rapports d'intensités entre différentes bandes et en l'absence quasi totale de travaux expérimentaux sur les cations PAH (à part [Szczepanski et al., 1992; Salama and Allamandola, 1991]), plusieurs études théoriques

ont été réalisées afin de comprendre l'effet de la charge sur les spectres IR et en particulier sur la bande à 3.3 μm, les études existantes sur les neutres ne permettant pas de justifier la faible intensité de cette signature.

En prenant en compte le fait que cette signature correspond à la vibration d'étirement CH, la première idée était de discuter l'éventuelle contribution des PAH déshydrogénés. Toutefois, aucun spectre d'un PAH déshydrogéné n'existait et aucune donnée n'a pu soutenir une telle hypothèse, même si elle semblait raisonnable.

A partir des premières simulations de théorie quantique [DeFrees, 1989], une différence est apparue sur les spectres IR du naphtalène neutre et cation et en particulier en intensité pour la signature à 3.3 μm. Cette idée a été confirmée en 1992 sur la même molécule par des calculs ab initio en utilisant une méthode de résolution approchée de l' équation de Schrödinger : la méthode de Hartree-Fock (HF) [Pauzat et al., 1992; DeFrees et al., 1993] qui fourni un argument de plus pour justifier la présence de PAH ionisés dans le MIS.

A partir de la suggestion sur la possible présence de PAH déshydrogéné [Jourdain de Muizon et al., 1990a; Joblin et al., 1994], il était nécessaire de calculer les spectres IR des dérivés déshydrogénés du naphtalène neutre et cation [Pauzat et al., 1995; Pauzat and Ellinger, 2001]. La conséquence marquante de ces deux dernières études est que les vibrations CH sont les plus affectées par l'ionisation et la déshydrogénation en particulier les étirements CH, les pliages CH dans le plan et hors du plan.

L'article de Stephen Langhoff [Langhoff, 1996] (extrêmement cité depuis sa parution), marque le début d'utilisation de la méthode DFT [Malloci et al., 2007; Srivastava and Singh, 2007] sur le naphtalène neutre et cation qui va s'étendre également aux espèces déshydrogénées [Bauschlicher and Langhoff, 1998; Jolibois et al., 2005; Pathak and Rastogi, 2005].

3 Protocole - Méthodologie

L'étude théorique réalisée avec la méthode DFT a consisté en une optimisation des géométries d'équilibre d'une part et un calcul des fréquences vibrationnelles

d'autre part.

Géométries d'équilibre

La première étape de l'étude théorique d'une molécule consiste en l'optimisation de sa géométrie d'équilibre. Cette opération vise à déterminer les minima locaux de la surface d'énergie potentielle afin de prédire les structures d'équilibre. Pour cette raison, l'optimisation de la géométrie d'un système consiste en une minimisation de l'énergie électronique E par rapport aux coordonnées nucléaires q_i avec i=1 à N. La notation q_i englobe les coordonnées cartésiennes x_i, y_i et z_i pour le noyau i. La géométrie d'équilibre satisfait la relation suivante 2.13 :

$$\vec{\nabla}_{\{q\}} E = \vec{0} \tag{2.13}$$

avec $\{q\} \equiv (q_1, q_2, ..., q_N)$. Pour cette géométrie d'équilibre, on calcule la matrice Hessienne pondérée par les masses, notée $\tilde{H}$, dont les éléments de matrice sont donnés par 2.14 :

$$H_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \frac{1}{\sqrt{m_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \tag{2.14}$$

avec $\alpha = 3(i-1) + \gamma$ et $\beta = 3(j-1) + \gamma$, γ étant égal à 1, 2 ou 3 pour les coordonnées cartésiennes x, y ou z. La diagonalisation de cette matrice $(3N \times 3N)$ permet d'obtenir les pulsations propres ω_i (i=1 à $3N$) du système moléculaire et les modes normaux Q_i associés. On a $\omega_i^2 = \frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2}$. Si $\omega_i^2 \geq 0$, $\forall\ i$, la structure d'équilibre correspondra à un minimum local de la surface d'énergie potentielle. Dans le cas contraire, l'une des pulsations de vibration est imaginaire pure et la structure d'équilibre ne correspond pas à un minimum local mais à un point selle, appelé aussi **état de transition**.

Fréquences de vibration

Pour une molécule possédant N atomes, on a 3N degrés de liberté. Comme 3 degrés de liberté correspondent à la translation globale de la molécule et 3 autres à sa rotation globale, on obtient alors (3N – 6) degrés de liberté correspondant aux vibrations de la molécule, donc 3N-6 modes normaux de vibration et aussi 3N - 6 fréquences de vibration caractérisées par $\omega_i^2 > 0$ (avec i=1 à 3N-6).

La fréquence de vibration ν_i, associée à une coordonnée normale Q_i est simplement donnée par 2.15 :

$$\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi} \tag{2.15}$$

L'énergie vibrationnelle quantique de la molécule, notée E_{vib}, est donnée par 2.16 :

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i(n_i + \frac{1}{2}) \tag{2.16}$$

avec n_i (entier positif ou nul) le nombre de quanta vibrationnel dans le mode i. Donc, même à température nulle où $n_i = 0 \; \forall \; i$, il existe une énergie de vibration non nulle. La correction d'énergie vibrationnelle, appelée correction d'énergie de point-zéro, s'écrit alors 2.17 :

$$\Delta E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \tag{2.17}$$

Ces calculs DFT ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian03 [Frisch et al., 2003, 2004]. La prise en main d'un tel logiciel n'est pas très difficile. Tout l'art réside dans le choix du jeu de bases atomiques et de la fonctionnelle et bien évidemment dans l'interprétation des résultats.
Nous avons utilisé la fonctionnelle hybride B3LYP et la base cc-pvdz. Il est d'ailleurs

intéressant de noter que la fonctionnelle B3LYP est la plupart du temps utilisée pour les études portant sur les PAH, comme en témoigne la littérature [Martin et al., 1996; Langhoff, 1996; Wiberg, 1997; Bauschlicher and Langhoff, 1997, 1998, 1999; Kato et al., 1999; Dessent, 2000; Bauschlicher Jr and Bakes, 2000, 2001; Schroder et al., 2001; Rienstra-Kiracofe et al., 2001; Kato and Yamabe, 2002; Parac and Grimme, 2003; Hirata et al., 2003; Deleuze et al., 2003; Rosi et al., 2004; Jolibois et al., 2005; Srivastava and Singh, 2007; Malloci et al., 2007; Bauschlicher Jr, 2008]...

Au cours de cette étude, nous avons choisi de travailler avec la base cc-pvdz [2] [Dunning, 1989; Woon and Dunning Jr, 1993]. Mais nous n'avons pas tenté de vérifier la convergence en augmentant la taille de l'ensemble de la base ni d'améliorer les valeurs obtenues.

Nous avons choisi de travailler avec une fonctionnelle couramment utilisée et une petite base car notre objectif à terme est d'étudier des molécules PAH de taille plus grande, et d'après les travaux antérieurs [Langhoff, 1996; Langhoff et al., 1998] il a été démontré qu'avec des petites bases on aura une description plus appropriée des spectres IR de ces molécules PAH.

Avant de présenter les résultats obtenus via cette étude, je tiens à préciser les

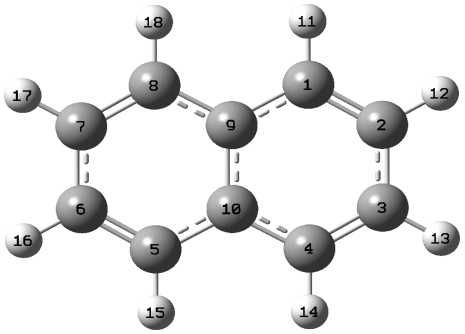


FIGURE 2.1: Structure du naphtalène et numérotation de ses sites atomiques.

étapes suivies pour effectuer ces calculs :

- Nous avons cherché les minima locaux de la surface de l'énergie potentielle pour le naphtalène neutre et cation avant déshydrogénation.

2. correlation-consistent polarized valence double-zeta

- Les géométries d'équilibre précédentes sont prises comme point de départ pour les différentes étapes de déshydrogénation (-1H, -2H, -3H). En ce qui concerne la simple, double et triple déshydrogénation, on enlève les atomes d'hydrogène en des positions bien déterminées qui correspondent chacune au numéro du carbone comme indiqué sur la figure 2.1. Nous avons pris en compte pour cette étude un grand nombre d'isomères pour les espèces simplement, doublement et triplement déshydrogénées tout en gardant la symétrie D_{2h} de la molécule naphtalène.
- Pour chaque isomère et pour les deux multiplicités de spin différentes, nous avons placé initialement un des atomes de carbone hors du plan afin d'explorer la courbe d'énergie potentielle et surtout de ne pas rater les structures isomériques hors-plan, quand elles existent.

4 Structures et spectres infrarouges du naphtalène neutre et cation et de leurs dérivés déshydrogénés

L'étude théorique d'un PAH modèle comme le naphtalène, son cation et leurs déshydrogénations successives est d'une importance capitale dans la compréhension des processus physico-chimiques liés à la fragmentation des PAH.
Dans ce travail, le naphtalène neutre, ses dérivés déshydrogénés (-1 H, -2 H, -3 H), son cation et ses dérivés déshydrogénés (-1 H, -2 H, -3 H) sont étudiés en utilisant la méthode de la fonctionnelle densité au niveau B3LYP/cc-pvdz. Toutes les structures calculées correspondent à des minima dans la surface d'énergie potentielle. Tous les calculs sont effectués en utilisant le logiciel de chimie quantique Gaussian 03, le logiciel GaussView a permis de visualiser les structures et les spectres infrarouges.

4.1 Etude structurale et énergétique

4.1.1 Le Naphtalène neutre et son cation

La structure optimisée de la molécule de naphtalène ($C_{10}H_8$) ainsi que la numérotation adoptée pour ses différents sites atomiques sont représentées sur la figure 2.1.

Nous avons déterminé les structures stables du naphtalène dans les deux états de multiplicité singulet S et triplet T. Nous avons également calculé les structures stables relatives au cation du naphtalène ($C_{10}H_8^+$) dans les deux états de multiplicité doublet D et quartet Q.

Les énergies électroniques corrigées de l'énergie de point zéro, E_{ZPE}, de ces différentes structures sont listées dans le tableau 2.1.

Energie électronique corrigée au point zéro : E_{ZPE}	
Neutre	Cation
S :-385.658	D : -385,484
T : -385.563	Q :-385,361

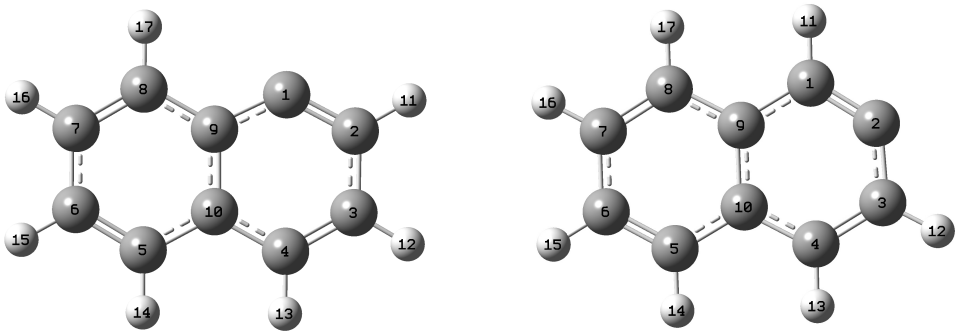
TABLE 2.1: Energies électroniques du naphtalène neutre (S et T) et de son cation (D et Q) (exprimées en Hartree).

L'état électronique le plus stable est un état singulet pour le naphtalène neutre et un doublet pour son cation. Les écarts énergétiques entre niveaux électroniques de multiplicités différentes $\Delta E_{S/T}$ pour le naphtalène et $\Delta E_{D/Q}$ pour son cation sont respectivement 2.58 eV et 3.35 eV.

4.1.2 Le Naphtalène simplement déshydrogéné et son cation

Deux isomères du naphtalène une fois déshydrogéné ($C_{10}H_7$) sont étudiés dans cette partie (figure 2.2) :

- isomère 1 : l'hydrogène est enlevé de la position 1, cet isomère est noté H_1.
- isomère 2 : l'hydrogène est enlevé de la position 2, cet isomère est noté H_2.



isomère 1 (H_1) **isomère 2 (H_2)**

FIGURE 2.2: Structures des isomères H_1 et H_2 du naphtalène une fois déshydrogéné.

Les énergies électroniques des états doublets et quartets des deux isomères H_1 et H_2 du naphtalène une fois déshydrogéné sont reportées dans le tableau 2.2. Tous

Neutre -H	Doublet		Quartet	
	E_{ZPE} (hartree)	ΔE (eV)	E_{ZPE} (hartree)	ΔE (eV)
H_1	-385.0946	0,004	-385.0032	2,49
H_2	-385,2288	0	-385,0019	2,53

TABLE 2.2: Energies électroniques des états doublets et quartets et écarts énergétiques des isomères H_1 et H_2 du naphtalène déshydrogéné.

les écarts énergétiques ΔE sont calculés par rapport à l'isomère le plus stable H_2 ; nous remarquons que les états doublets des deux isomères sont les plus stables et que les états de même multiplicité pour le naphtalène déshydrogéné sont très proches énergétiquement.

Nous avons également étudié le cation naphtalène une fois déshydrogéné ($C_{10}H_7^+$), les quatre structures calculées pour les états singulets (H_1S et H_2S) et triplets (H_1T et H_2T) des deux isomères sont représentées ci-dessous (figure 2.3). Sur le tableau 2.3, on représente les paramètres structuraux pour chaque isomère $C_{10}H_7^+$ et dans chaque état de multiplicité. Ces paramètres représentent les distances entre atomes de carbone en Å et les angles en degré. L'écart entre les distances d'un même isomère dans les deux états de multiplicité varient entre 0.003 et 0.08 Å. Cet écart augmente lorsqu'on se rapproche de la position où on a enlevé un hydrogène et diminue dans le sens contraire. En ce qui concerne les angles, l'écart varie entre

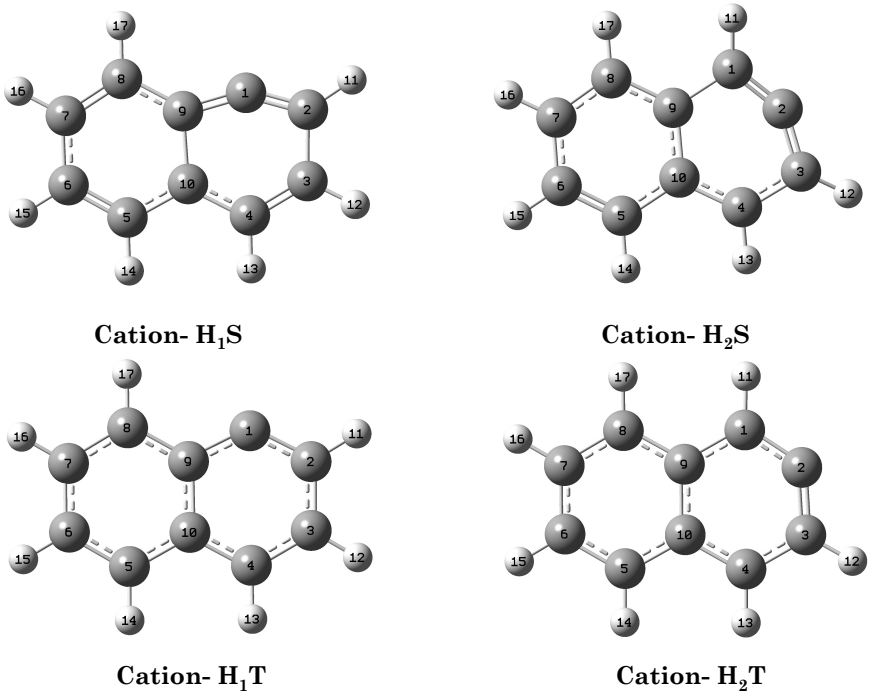


FIGURE 2.3: Structures des états de multiplicité S et T des isomères cation-H_1 et cation-H_2 du cation naphtalène une fois déshydrogéné.

0.2 et 21.8° pour un même isomère et dans les deux états de multiplicité.
Les énergies relatives à chacun des deux isomères (H_1 et H_2) du cation naphtalène une fois déshydrogéné pour les multiplicités S et T sont indiquées dans le tableau 2.4.

Les écarts énergétiques sont calculés par rapport à l'isomère le plus stable. Pour le cation naphtalène une fois déshydrogéné la stabilité s'inverse par rapport au neutre, en effet c'est l'isomère H_1 dans l'état triplet qui est le plus stable. Le tableau 2.4 montre également que les écarts énergétiques entre les isomères H_1 et H_2 (multiplicité S et T) pour le cation déshydrogéné sont très petits comparés à ceux du naphtalène neutre déshydrogéné.

Paramètre	cation-H_1S	cation-H_1T	cation-H_2S	cation-H_2T
Distances (Å)				
C1-C2	1.316	1.39	1.32	1.393
C2-C3	1.46	1.399	1.348	1.377
C3-C4	1.375	1.412	1.418	1.408
C4-C5	2.514	2.483	2.477	2.473
C5-C6	1.378	1.405	1.384	1.412
C6-C7	1.417	1.396	1.412	1.394
C7-C8	1.377	1.408	1.389	1.404
C8-C9	1.415	1.412	1.41	1.422
C9-C10	1.492	1.442	1.443	1.437
Angles(°)				
C3-C2-C1	104.8	116.6	143.7	126.6
C4-C3-C2	121.1	120.3	104.7	116.3
C5-C4-C3	150.3	150.5	153.1	150.2
C6-C5-C4	150.3	149.5	149.6	150.4
C7-C6-C5	120.9	120.4	120.6	120.4
C8-C7-C6	121	120.5	121.2	119.9
C9-C1-C2	148.6	126.8	108	117.4
C10-C5-C4	27.9	28.8	29.5	29.5

TABLE 2.3: Quelques paramètres structuraux (distances et angles) pour les quatre isomères du $C_{10}H_7^+$.

Cation-H	Singulet		Triplet	
	E_{ZPE} (hartree)	ΔE (eV)	E_{ZPE} (hartree)	ΔE (eV)
H_1	-384.8069	0,03	-384.8081	0
H_2	-384.8048	0,09	-384.8060	0,06

TABLE 2.4: Energies électroniques des états singulet et triplet et écarts énergétiques des isomères H_1 et H_2 du cation naphtalène déshydrogéné.

4.1.3 Le Naphtalène doublement déshydrogéné et son cation

Les écarts énergétiques des dix isomères les plus stables relatifs au naphtalène doublement déshydrogéné ($C_{10}H_6$), pour les deux états de multiplicité S et T sont représentés sur la figure 2.4. Pour simplifier la lecture de la figure 2.4, nous adoptons la notation (H_i, H_j) pour les différents isomères du naphtalène doublement déshydrogénés ; i et j sont les numéros des positions relatives à l'abstraction de chacun des atomes d'hydrogène. Nous remarquons que les trois isomères les plus stables sont relatifs aux états singulet et que l'isomère le plus stable est l'isomère

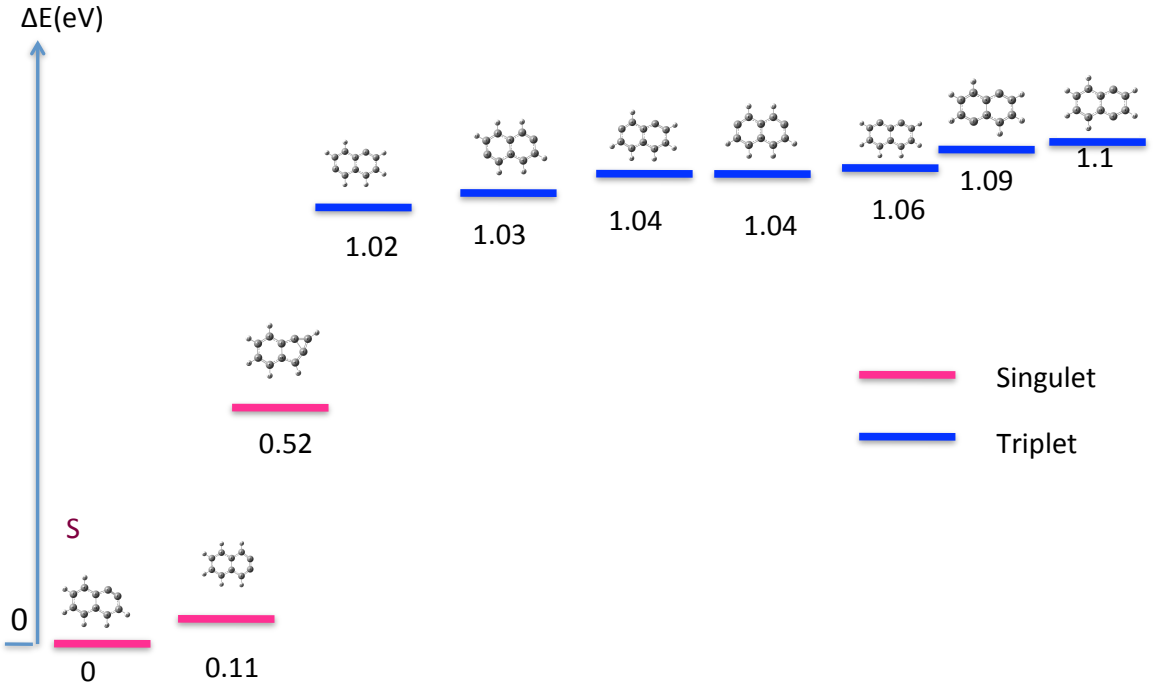


FIGURE 2.4: Structures des dix isomères les plus stables du naphtalène deux fois déshydrogéné et écarts énergétiques par rapport à l'isomère le plus stable.

(H_1, H_2). Nous remarquons également que les états triplet sont très proches énergétiquement entre eux et que les isomères (H_1, H_7) et (H_2, H_7) sont quasiment dégénérés.

De la même manière, les structures calculées dans les états électroniques doublet et quartet pour le cation naphtalène deux fois déshydrogéné sont représentées ci-dessous (figure 2.5) :

Tous les isomères calculés pour le cation naphtalène deux fois déshydrogéné ont des structures planes à part l'isomère (H_2, H_6) à l'état doublet. Les trois structures les plus stables sont par ordre de stabilité décroissante :

(H_1,H_3)>(H_1,H_2)>(H_2,H_3)

L'ordre de stabilité étant différent de celui de la molécule neutre où l'isomère

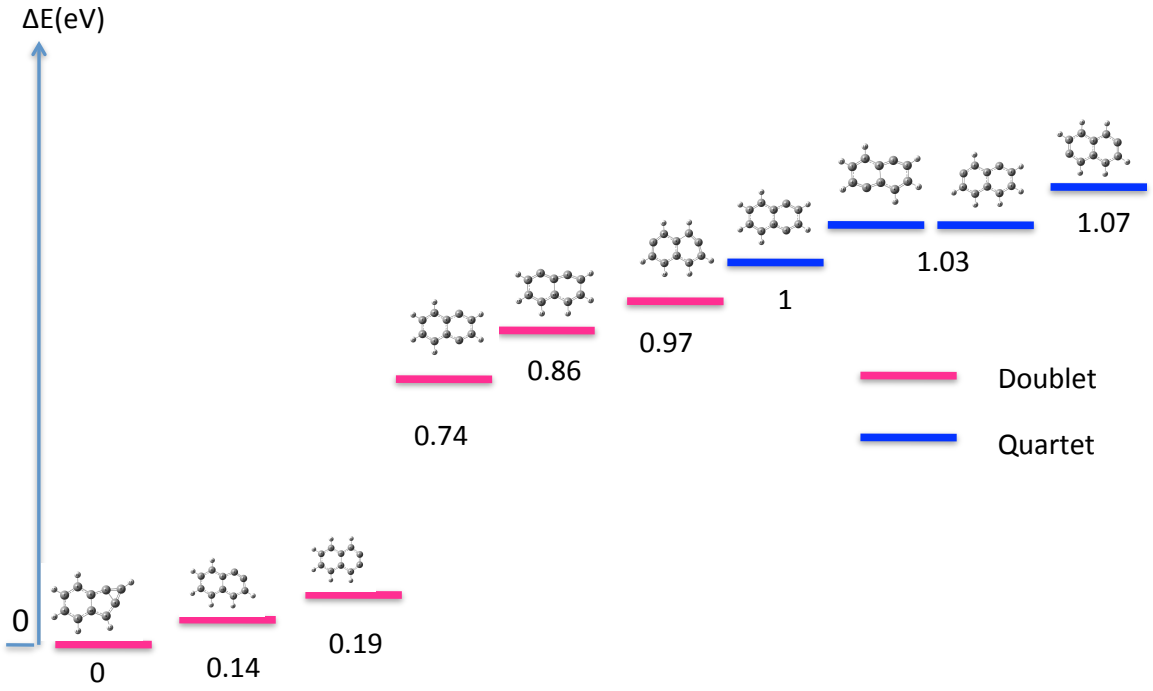


FIGURE 2.5: Structures optimisées des dix isomères les plus stables du cation naphtalène deux fois déshydrogéné et écarts énergétiques.

le plus stable était (H_1, H_2), nous pouvons conclure que l'état de charge de la molécule agit sur sa stabilité.

4.1.4 Le Naphtalène triplement déshydrogéné et son cation

Les notations adoptées pour les différents isomères du naphtalène triplement déshydrogénés ($C_{10}H_5$) et son cation ($C_{10}H_5^+$) sont (H_i,H_j,H_k) où i, j et k représentent les positions relatives à chacune des déshydrogénations.
Dans le cas de l'isomère ($C_{10}H_5$), chaque isomère est étudié dans les deux états de multiplicité doublet et quartet (tableau 2.5). Dans cette partie, nous avons reporté uniquement les énergies électroniques corrigées du point zéro des 13 isomères les plus stables de ($C_{10}H_5$) appartenant au groupe de symétrie D_{2h} ainsi que leurs écarts en énergie en prenant l'isomère le plus stable comme référence. Toutes

Neutre-3H	Doublet		Quartet	
	E_{ZPE} (hartree)	ΔE (eV)	E_{ZPE} (hartree)	ΔE (eV)
(H_1,H_2,H_3)	-383.7909	0	-383.7292	1,68
(H_1,H_2,H_4)	-383.7885	0,07	-383.7292	1,68
(H_1,H_2,H_5)	-383.7865	0,12	-383.7319	1,61
(H_1,H_2,H_6)	-383.7842	0,18	-383.734	1,55
(H_1,H_2,H_7)	-383.7844	0,18	-383.7331	1,57
(H_1,H_2,H_8)	-383.7832	0,21	-383.7326	1,59
(H_1,H_3,H_5)	-383.7636	0,74	-383.7397	1,4 1
(H_1,H_3,H_6)	-383.7666	0,66	-383.742	1,33
(H_1,H_3,H_7)	-383.7645	0,72	-383.7416	1,34
(H_1,H_3,H_8)	-383.764	1,03	-383.7407	1,37
(H_1,H_4,H_6)	-383.7266	1,75	-383.7439	1,28
(H_1,H_6,H_7)	-383.7801	0,3	-383.7368	1,47
(H_2,H_3,H_6)	-383.7802	0,29	-383.7365	1,48

TABLE 2.5: Energies électroniques des états doublet et quartet des isomères du naphtalène trois fois déshydrogéné et écarts énergétiques par rapport à l'isomère le plus stable.

les structures reportées dans ce tableau sont planes et les écarts énergétiques en eV par rapport à la configuration la plus stable indiquent que les trois isomères les plus stables pour le naphtalène trois fois déshydrogénés sont ceux relatifs aux états électroniques doublet et leur ordre de stabilité décroissante est :

(H_1,H_2,H_3)>(H_1,H_2,H_4)>(H_1,H_2,H_5)

Nous remarquons que les isomères les plus stables dans l'état quadruplet sont différents de ceux dans l'état doublet et l'ordre de stabilité de ces isomères est :

(H_1,H_4,H_6)>(H_1,H_3,H_6)>(H_1,H_3,H_7)

Les données relatives aux treize isomères les plus stables du cation naphtalène triplement déshydrogéné ($C_{10}H_5^+$) pour les deux états électroniques singulet et triplet sont reportées dans le tableau 2.6. Toutes les structures du cation naphtalène triplement déshydrogéné sont planes à part les structures à l'état triplet (H_1,H_2,H_6), (H_1,H_3,H_6), (H_1,H_3,H_7), (H_1,H_3,H_8) et (H_2,H_3,H_6). Les trois isomères les plus stables sont dans l'état singulet et leur ordre de stabilité est :

(H_1,H_2,H_3)>(H_1,H_4,H_5)>(H_1,H_2,H_4).

L'isomère le plus stable pour le neutre est le même que celui pour le cation mais

Cation-3H	Singulet		Triplet	
	E_{ZPE} (hartree)	ΔE (eV)	E_{ZPE} (hartree)	ΔE (eV)
(H_1,H_2,H_3)	-383.5186	0	-383.4929	0,7
(H_1,H_2,H_4)	-383.5006	0,49	-383.4913	0,74
(H_1,H_2,H_5)	-383.4946	0,65	-383.4881	0,83
(H_1,H_2,H_6)	-383.4852	0,91	-383.4841	0,94
(H_1,H_2,H_7)	-383.4891	0,8	-383.4840	0,94
(H_1,H_2,H_8)	-383.4849	0,92	-383.4847	0,92
(H_1,H_3,H_5)	-383.4789	1,08	-383.4907	0,76
(H_1,H_3,H_6)	-383.4795	1,06	-383.4886	0,82
(H_1,H_3,H_7)	-383.4741	1,21	-383.4909	0,75
(H_1,H_3,H_8)	-383.4758	1,17	-383.4882	0,83
(H_1,H_4,H_5)	-383.5081	0,28	-383.4644	1,47
(H_1,H_4,H_6)	-383.4282	2,46	-383.4521	1,81
(H_1,H_6,H_7)	-383.4837	0,95	-383.4846	0,92
(H_2,H_3,H_6)	-383.4833	0,96	-383.4823	0,99

TABLE 2.6: Energies électroniques des états singulets et triplets des isomères du cation naphtalène trois fois déshydrogéné et écarts énergétiques par rapport à l'isomère le plus stable.

l'ordre de stabilité change pour les isomères restants.

Les données structurales en coordonnées internes relatives aux structures les plus stables du naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés et cationiques sont reportées dans le tableau 2.7. Nous remarquons depuis ce tableau que la géométrie du naphtalène neutre est légèrement affectée par l'ionisation et que l'écart entre les distances varie entre 0.007 et 0.03Å. Les valeurs des distances du neutre et du cation ainsi que l'écart entre elles semblent en parfait accord avec ce qui a été obtenu avec la méthode DFT(4-31g/B3LYP) [Pathak and Rastogi, 2005; Srivastava and Singh, 2007] alors que pour les données structurales obtenues par la méthode HF et ROHF[3][Pauzat et al., 1992] l'écart devient 0.04 Å. En ce qui concerne les angles, l'écart entre les valeurs obtenues ici et ce qui a été obtenu auparavant [Pauzat et al., 1992; Pathak and Rastogi, 2005; Srivastava and Singh, 2007] reste faible (entre 0.5 et 2°).

3. Restricted Open-shell Hartree-Fock

Paramètre	$C_{10}H_8$S	$C_{10}H_8^+$ D	$C_{10}H_7$D	$C_{10}H_7^+$T
Distances (Å)				
C1-C2	1.379	1.408	1.361	1.39
C2-C3	1.419	1.3949	1.40	1.34
C3-C4	1.379	1.408	1.385	1.412
C4-C5	2.49	2.476	2.489	2.483
C5-C6	1.379	1.408	1.379	1.405
C6-C7	1.419	1.394	1.418	1.396
C7-C8	1.379	1.408	1.379	1.408
C8-C9	1.423	1.416	1.423	1.40
C9-C10	1.423	1.416	1.424	1.416
Angles(°)				
C3-C2-C1	120.3	120.2	126.1	116.6
C4-C3-C2	120.3	120.2	116.8	120.3
C5-C4-C3	149.7	149.9	150.2	150.5
C6-C5-C4	149.7	149.9	150.1	149.5
C7-C6-C5	120.3	120.2	120.2	120.4
C8-C7-C6	120.3	120.2	120.4	120.5
C9-C1-C2	120.9	120.8	120.8	126.8
C10-C5-C4	28.9	27.7	29.1	28.7
Paramètre	$C_{10}H_6$S	$C_{10}H_6^+$D	$C_{10}H_5$D	$C_{10}H_5^+$S
Distances (Å)				
C1-C2	1.244	1.365	1.281	1.284
C2-C3	1.407	1.367	1.321	1.311
C3-C4	1.392	1.428	1.38	1.342
C4-C5	2.496	2.578	2.495	2.527
C5-C6	1.382	1.396	1.38	1.381
C6-C7	1.415	1.407	1.416	1.418
C7-C8	1.383	1.413	1.38	1.379
C8-C9	1.41	1.388	1.418	1.384
C9-C10	1.422	1.418	1.423	1.418
Angles(°)				
C3-C2-C1	128	64.	131.8	93.9
C4-C3-C2	110.6	167.7	116.7	146.3
C5-C4-C3	152.5	130.9	146.8	135.7
C6-C5-C4	150.5	143.4	151	148.7
C7-C6-C5	120.7	121.5	120.6	121.7
C8-C7-C6	120.5	121.5	120.4	121.1
C9-C1-C2	127.1	117.8	120.4	146.3
C10-C5-C4	29.3	25	29.7	28.7

TABLE 2.7: Paramètres structuraux du naphtalène neutre, cation et ses dérivées déshydrogénées ($C_{10}H_7$, $C_{10}H_7^+$, $C_{10}H_6$, $C_{10}H_6^+$, $C_{10}H_5$, $C_{10}H_5^+$) les plus stables.

L'étude structurale et énergétique du naphtalène, de ses déshydrogénations successives et de leurs dérivés cationiques dans deux états de multiplicité montre l'influence de la multiplicité électronique, des déshydrogénations et de la charge sur la stabilité de ces différentes espèces étudiées. Cette étude va être complétée dans la partie 4.2 de ce travail par l'étude des spectres infrarouges relatifs aux modes vibrationnels de ces différentes espèces.

4.2 Spectres Infrarouges

Cette partie s'intéresse à l'influence des déshydrogénations successives sur le naphtalène neutre et cation et à l'influence de la charge (dérivés cationiques) sur l'intensité des spectres infrarouges de ces différentes molécules qui couvrent l'infrarouge moyen allant de 400 à 3500 cm^{-1}. Cette région est importante dans la mesure où elle renseigne sur les modes caractéristiques de ces molécules polycycliques comme les vibrations relatives aux modes de vibration d'élongation CC et CH dans le plan ou les balancements CH hors du plan qui seraient des bons candidats pour l'étude des AIBs.

4.2.1 Influence des déshydrogénations sur le spectre infrarouge du naphtalène neutre

Les modes vibrationnels du naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés par soustraction d'un, de deux et de trois atomes d'hydrogène, ont été calculés en modélisant l'énergie, autour d'un minimum de la surface d'énergie potentielle, par un potentiel harmonique. Les modes de vibration sont relatifs aux 3N-6 oscillateurs couplés par ce potentiel harmonique. Pour s'assurer que l'extremum est un minimum énergétique sur la surface d'énergie potentielle il faut que toutes les fréquences vibrationnelles soient positives. Seuls les minima sont considérés dans cette étude.

Les nombres d'onde (en cm^{-1}) des modes de vibration les plus intenses ainsi que leurs intensités (en km/mol) sont représentés sur la figure 2.6 pour le naphtalène

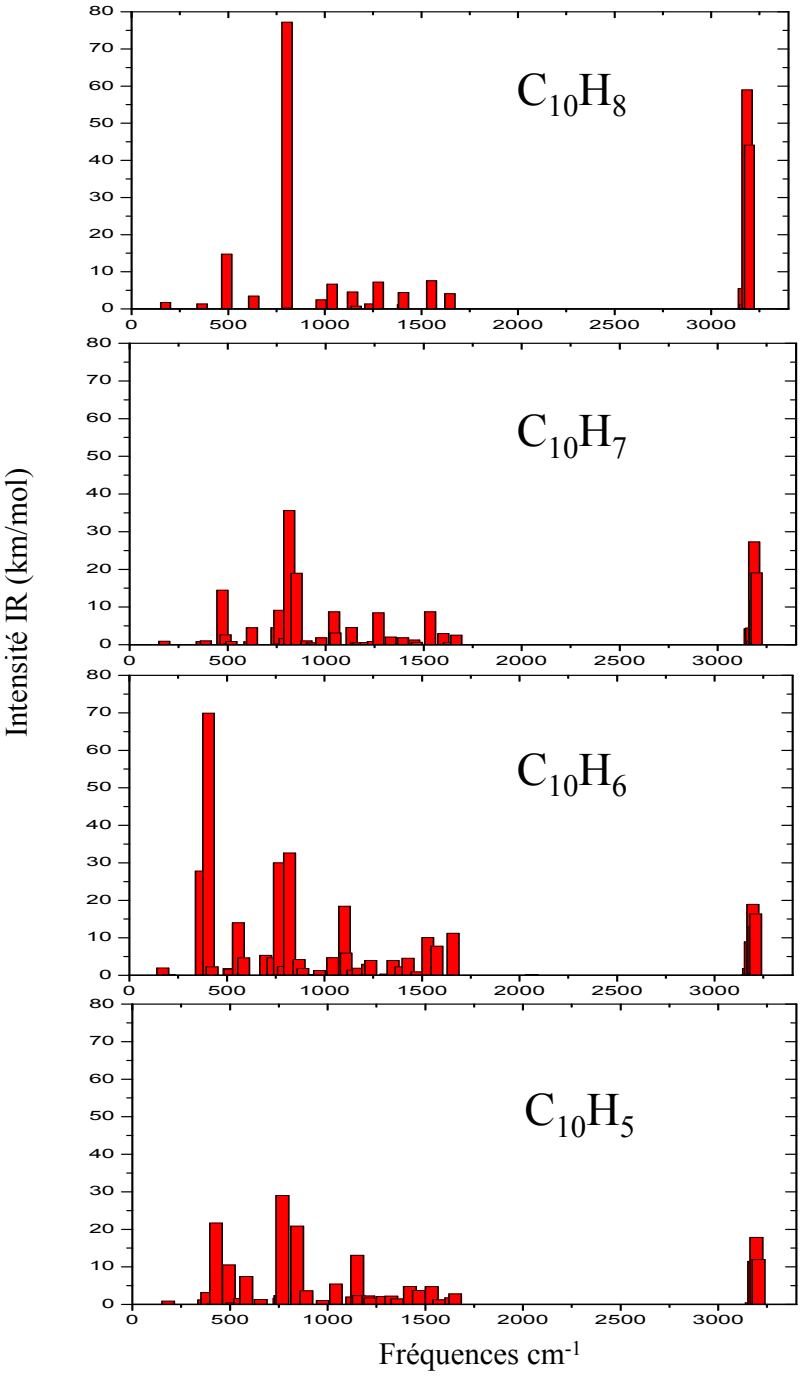


FIGURE 2.6: Comparaison des spectres IR obtenus par la méthode DFT (cc-pvdz/B3LYP) du naphtalène neutre et ses dérivés déshydrogénés.

et pour la configuration la plus stable de chacun de ses dérivés déshydrogénés. Les effets des déshydrogénations successives du naphtalène sur le spectre infrarouge sont clairement visibles, nous constatons une diminution globale de l'intensité et en particulier pour le mode autour de 3200 cm^{-1} relatif au mode de vibration CH dans le plan et celui autour de 800 cm^{-1} relatif à la vibration CH hors du plan.

Nous reportons dans le tableau 2.8 les configurations les plus stables du naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés, la multiplicité de ces configurations ainsi que la somme des intensités infrarouges pour chaque configuration sont indiquées. Nous remarquons que les dérivés déshydrogénés du naphtalène contribuent autant

Neutre	Neutre-H	Neutre-2H	Neutre-3H
	Isomère/Multiplicité :$\sum I_{IR}$		
S :248.7	(H_1)/D :256.8	(H_1,H_2)/S :346.2	(H_1,H_2,H_3)/D :200.5
	(H_2/D) :217.4	(H_2,H_3)/S :295.5	(H_1,H_2,H_4)/D : 295.4
		(H_1,H_3)/S :509.6	(H_1,H_2,H_5)/D :331.2
		(H_1,H_6)/T :187.3	(H_1,H_2,H_7)/D :347
		(H_2,H_6)/T :182.9	(H_1,H_2,H_6)/D :303.1
		(H_1,H_7)/T :182.9	(H_1,H_2,H_8)/D :317.9
		(H_2,H_7)/T :197.3	
		(H_1,H_8)/T :184.7	(H_2,H_3,H_6)/D :311.4
		(H_1,H_4)/T :173.2	(H_1,H_6,H_7)/D :106.1
		(H_1,H_3)/T :196.9	(H_1,H_3,H_6)/D :497.3
		(H_2,H_3)/T :187.4	(H_1,H_3,H_8)/D :264.9

TABLE 2.8: Intensités infrarouges pour les configurations les plus stables du naphtalène neutre et de ses dérivés déshydrogénés. Les valeurs en rouges correspondent à deux états dégénérés.

à l'intensité infrarouge que le naphtalène, la contribution de certains isomères des différents dérivés déshydrogénés est également non négligeable.

4.2.2 Influence de la charge sur le spectre infrarouge du naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés

Dans cette partie, nous souhaitons étudier l'influence de la charge sur les spectres infrarouges du naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés. Nous avons calculé les spectres infrarouges du naphtalène cation et de ses dérivés déshydrogénés ; la figure 2.7 montre ceux des modes vibrationnels les plus intenses dans la configuration la plus stable. Nous remarquons que nous gagnons un facteur deux sur les intensités en comparant les spectres des espèces cationiques à ceux des espèces neutres (figure 2.6).

D'après les deux spectres IR 2.7 et 2.6, on remarque que la déshydrogénation et la charge affectent beaucoup les vibrations CH :

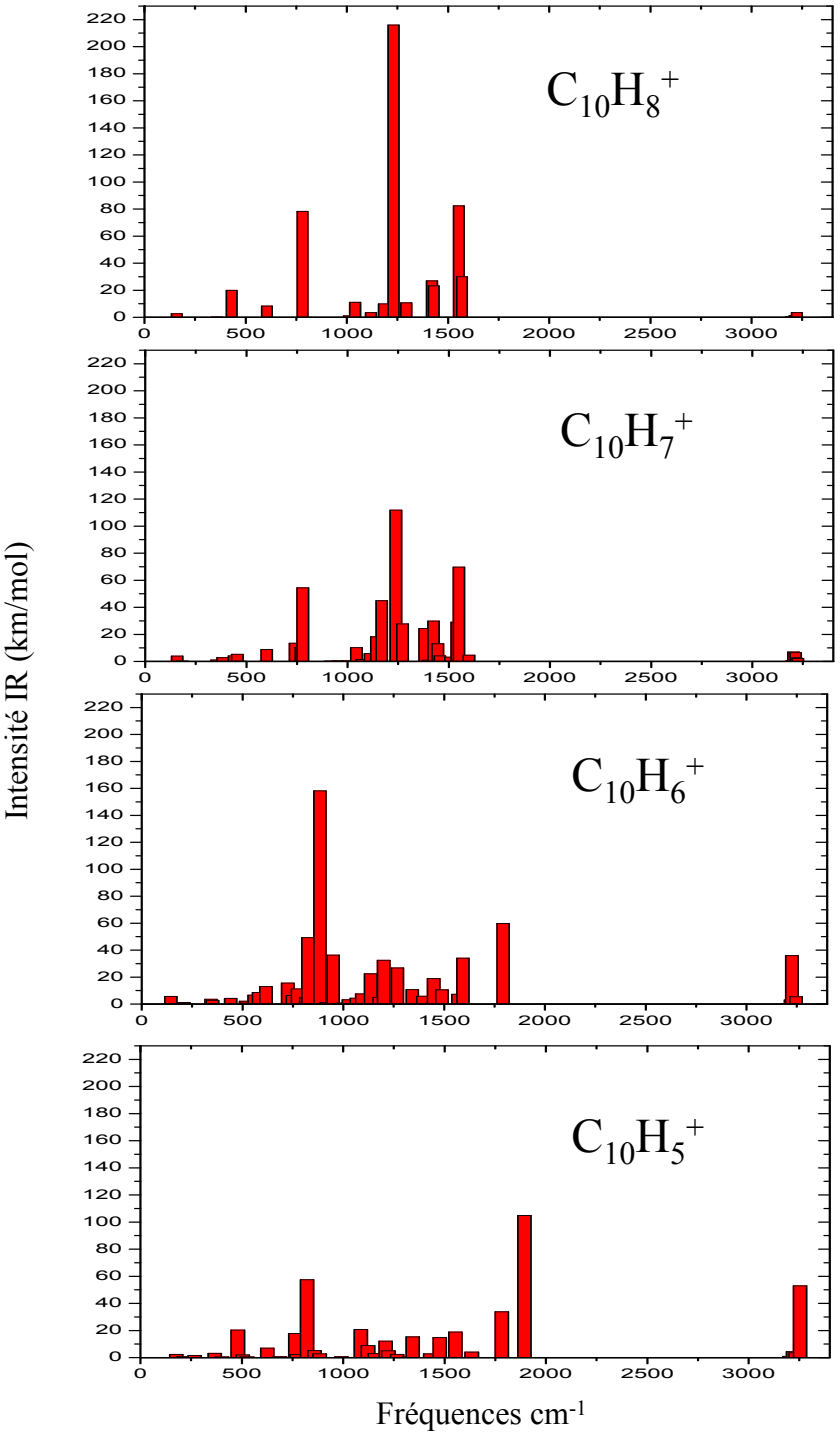


FIGURE 2.7: Comparaison des spectres IR obtenus par la méthode DFT (cc-pvdz/B3LYP) du naphtalène cation et ses dérivés déshydrogénés.

- Les vibrations d'élongations CH (entre 3100-3050 cm^{-1}) diminuent en fonction de la déshydrogénation dans le naphtalène neutre et augmentent dans le cation.

- Les vibrations CH dans le plan augmentent dans le neutre et diminuent dans le cation.
- Les vibrations CH hors du plan diminuent en fonction de la déshydrogénation dans le neutre et augmentent de 10% dans le cation

L'effet observé ici est en parfait accord avec les études antérieures sur les dérivées déshydrogénés neutre et cation du naphtalène [Pauzat et al., 1995].
La somme des intensités infrarouges du cation naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés est reportée dans le tableau 2.9 pour les configurations les plus stables. Nous remarquons que la contribution des différents isomères est considérable, elle

Cation	Cation-H	Cation-2H	Cation-3H
	Isomère/Multiplicité :$\sum I_{IR}$		
D :529.8	(H_1)/T :524.9	(H_1,H_3)/D :346.2	(H_1,H_2,H_3)/S :411.4
	(H_2)/T :522.6	(H_1,H_2)/D :581	(H_1,H_4,H_5)/S :694.4
		(H_2,H_3)/D :580.3	(H_1,H_2,H_4)/S :498.7
		(H_1,H_5)/D :1307.2	(H_1,H_2,H_5)/S :815.4
		(H_1,H_8)/D :1737.6	(H_1,H_2,H_3)/T :431.7
		(H_2,H_7)/D :2288.6	(H_1,H_2,H_4)/T :562.2
		(H_2,H_7)/T :197.3	
		(H_1,H_8)/Q :514.6	(H_1,H_3,H_7)/T :598.4
		(H_1,H_4)/D :892.1	(H_1,H_3,H_5)/T :617.7
		(H_1,H_6)/Q :521.1	(H_1,H_2,H_7)/S :1052.8
		(H_1,H_7)/Q :519.3	(H_1,H_2,H_7)/S :1052.8
		(H_1,H_5)/Q :524.9	(H_1,H_3,H_8)/T :641.6

TABLE 2.9: Intensités infrarouges pour les configurations les plus stables du cation naphtalène et de ses dérivés déshydrogénés.Les valeurs en rouges correspondent à deux états dégénérés.

va jusqu'à multiplier par deux la somme des intensités. Il est donc nécessaire d'introduire ces isomères dans le calcul des intensités des spectres infrarouges en tenant compte de leur poids statistiques afin de décrire correctement les processus de fragmentation.

5 Article : Effects of hydrogen dissociation on the infrared emission spectra of naphthalene : theoretical modeling

Soumis à Phys. Chem. Chem. Phys. le 29/12/2012 ; accepté le 15/03/2013 ; publié en ligne le 4/04/2013. (DOI : 10.1039/c3cp44703k) www.rsc.org/pccp.

Nous avons mentionné au début de ce chapitre que les données vibrationnelles issues des calculs DFT vont être utilisées pour simuler le spectre d'émission IR d'une molécule de naphtalène isolée consécutif à l'absorption d'un photon en prenant en compte les différentes voies de fragmentation possibles éventuelles ainsi que la contribution de ces fragments à l'émission IR. Ce processus d'émission stochastique a été envisagé au départ par Sellgren [Sellgren, 1984] puis appliqué aux molécules de type PAH par Léger et Puget [Léger and Puget, 1984] ; [Allamandola et al., 1985]. Le principe de ce mécanisme est représenté sur la figure 2.8. L'absorption d'un photon UV/visible fait passer une molécule PAH neutre de son

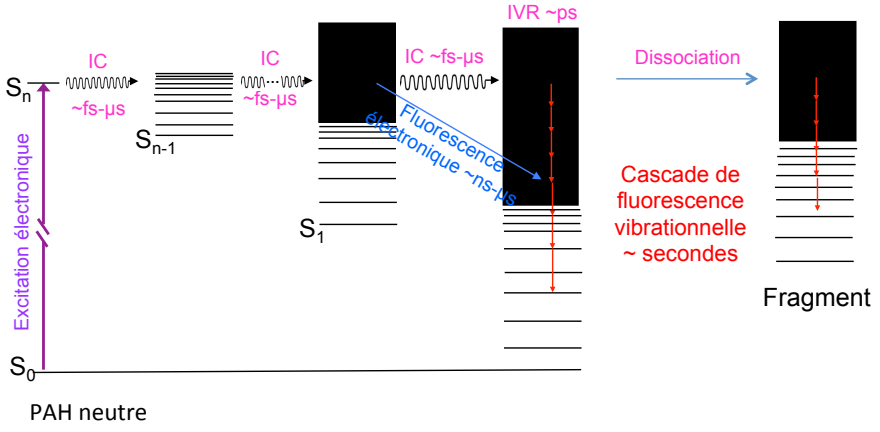


FIGURE 2.8: Représentation schématique des niveaux d'énergie d'une molécule neutre de type PAH et des mécanismes de désexcitations suite à l'absorption d'un photon UV/visible. Les abréviations utilisées sont les suivantes : IVR, redistribution vibrationnelle intramoléculaire ; CI, conversion interne ; IR, émission infrarouge.

état fondamental vers un état électronique excité (figure 2.8). Plusieurs processus photophysiques peuvent entrer en jeu après l'absorption qui lui a fourni une énergie

interne de quelques eV. Des transitions radiatives et/ou non radiatives peuvent se produire entre les différents niveaux électroniques et rovibrationnels à partir de cet état excité. Il y a aussi la possibilité de photodissociation (par perte d'hydrogène par exemple dans notre cas) si l'énergie du photon est suffisante.

- Les processus non radiatifs qui peuvent avoir lieu sont des processus de conversion d'énergie (à énergie constante) : la conversion interne (CI - iso-énergétique successive) qui correspond à une transition entre états électroniques de même multiplicité, le croisement intersystème (CIS), qui correspond à une transition entre états électroniques de multiplicité différentes. Par ailleurs, on a aussi la redistribution vibrationnelle intramoléculaire (IVR [4]) qui consiste en la redistribution de l'énergie d'excitation entre les divers niveaux vibrationnels d'une molécule au sein d'un même état électronique. Il ne pas faut pas oublier le quatrième processus qui consiste en un échange d'énergie entre les degrés de liberté de vibration et rotation d'une molécule (IVRET [5]).
- Les processus radiatifs en compétition, qui peuvent exister, consistent en l'émission de photons UV (fluorescence), visible (phosphorescence) et Infrarouge. Cette dernière correspond à des transitions radiatives entre deux états rovibrationnels d'un même niveau électronique. Ce processus d'émission IR devient dominant (très probable) si l'IVR et la conversion interne sont efficaces ce qui entraine la conversion de toute l'énergie du photon absorbé en énergie vibrationnelle.

C'est dans ce cadre que se place l'étude réalisée dans mon équipe d'accueil et exposée dans l'article ci après 5. Les processus d'émission et de redistribution d'énergie sont traités d'une façon purement statistique. Une méthode de simulation de type Monte Carlo cinétique a été construite afin de calculer le spectre d'émission du naphtalène. Les données issues des calculs DFT ont été utilisées pour prédire les spectres d'émission de radicaux produits par dissociation. L'effet de la simple et de la double déshydrogénation de la molécule neutre de naphtalène sur les spectres

4. IVR : Intramolecular Vibration energy Redistribution
5. IVRET : Intramolecular Vibration-Rotation Energy Transfer

d'émission infrarouge a ainsi pu être analysé. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article, publié à la revue Physical Chemistry and Chemical Physics.

PCCP

RSC Publishing

PAPER

View Article Online
View Journal

Effects of hydrogen dissociation on the infrared emission spectra of naphthalene: theoretical modeling†

Cite this: DOI: 10.1039/c3cp44703k

Cyril Falvo,*[a] Hela Friha,[a] Thomas Pino,[a] Zoubeida Dhaouadi,[b] Pascal Parneix,[a] Florent Calvo[c] and Philippe Bréchignac[a]

Received 29th December 2012,
Accepted 15th March 2013

DOI: 10.1039/c3cp44703k

www.rsc.org/pccp

The IR emission spectroscopy of naphthalene and its singly- and doubly-dehydrogenated radicals has been modeled using kinetic Monte Carlo simulations, taking into account the various relaxation pathways of radiative emission and hydrogen loss. Our modeling relies on quantum chemistry ingredients that were obtained from dedicated calculations based on density functional theory, including explicitly anharmonicity contributions. Our results show that the fragmentation products significantly contribute to the overall IR emission spectrum, especially to the intensity ratios between bands. Owing to the likely presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium, these findings are particularly relevant in the astrophysical context.

Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K
Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.

1 Introduction

The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the interstellar medium (ISM) was suggested nearly 30 years ago after the observation of the so-called unidentified infrared bands (UIB) in the emission spectra of a large variety of astronomical objects.[1–3] These bands located between 3.3 and 12.7 μm correspond to the typical C–C and C–H bands of aromatic hydrocarbons. In this PAH hypothesis, the main process responsible for the IR emission in the ISM corresponds to UV/visible excitation of a PAH followed by non-adiabatic intramolecular processes that leave the molecule in a vibrationally excited state. The molecule then cools down by radiative decay, with the emitted photons lying in the infrared (IR) range.

The spectral features observed in the mid-IR range at the origin of the PAH hypothesis originate from a family of molecules rather than a unique PAH, thus complicating the interpretation of the emission spectra and limiting our ability to obtain accurate chemical or physical knowledge on these molecules. Moreover, large fluctuations in the IR emission spectra (notably band intensities) between different astronomical objects have emphasized the heterogeneity in the astrophysical conditions of the PAHs, thus questioning the ionization, protonation or dehydrogenation state of PAH molecules.[4,5] In order to extract the contribution of a well-defined molecule to the observed IR emission spectra, laboratory studies have been carried out using a UV laser or an electron gun as the excitation source.[6–12] However, reproducing the true astrophysical conditions in laboratory is challenging, and additional effects interfere with the measurements. Therefore, numerical simulations are crucial to assist experiments and to get further insight into the nature and state of PAHs in the ISM.

Most early theoretical investigations of IR spectra of PAHs were based on the harmonic approximation in quantum chemistry.[13–20] For very large compounds, this method remains one of the very few tractable approaches.[21] In the recent years, an anharmonic model of emission spectroscopy has been proposed assuming a complete conversion of excitation energy into the electronic ground state potential energy surface, with energy levels described by second-order perturbation theory. This approach allowed a more accurate description of emission spectra for medium-sized molecules such as PAHs by including anharmonic vibrational couplings, high lying vibrational states and long relaxation time scales.[22–27] So far, the model only considers radiative emission as the only relaxation channel, and other processes are not accounted for. In the PAH hypothesis, the high energy flux absorbed by the molecules in the ISM would be sufficient to heat up the molecules well above their dissociation barrier, and possibly above isomerization barriers

[a] Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS, UMR 8214, Univ Paris Sud, Orsay, F-91405, France. E-mail: cyril.falvo@u-psud.fr
[b] Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications, Faculté des Sciences, Tunis, Tunisia
[c] Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, UMR CNRS 5579, Université Lyon I, 43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c3cp44703k

Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K
Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.

as well. Consequently, both processes are likely to happen in competition with radiation, in which case the emission spectrum will have contributions originating from other conformers or dissociation products. For PAHs, the lowest and most probable dissociation is the loss of hydrogen:[28]

$$C_nH_m + h\nu \rightarrow (C_nH_m)^* \rightarrow C_nH_{m-1} + H, \qquad (1)$$

where the asterisk denotes an energetically excited molecule.

It has been recognized that this process significantly impacts the spectroscopy of PAH molecules.[29] In a preliminary effort,[25] dissociation was already included in the simulation of emission spectra as a quenching process stopping the IR radiation, without taking into account the subsequent radiation of the dissociation product. The present paper aims to model the emission spectroscopy of isolated molecules in a more complete way by including explicitly the contribution of the dissociation product to the overall IR emission spectrum. This approach is applied to two model PAHs, namely naphthalene and its first dissociation product, dehydrogenated naphthalene, undergoing an additional hydrogen loss.

The paper is organized as follows. The computational method to calculate anharmonic infrared emission spectra in the presence of other relaxation pathways is briefly described in Section 2. Section 3 discusses our results for naphthalene and the naphthyl radicals. Some concluding remarks are finally given in Section 4.

2 Modeling IR emission spectra in competition with other relaxation pathways

The dynamical evolution of a photo-excited molecule involves a variety of processes, depicted in Fig. 1, that include internal conversion, IR radiation and, if the system has sufficient energy, dissociation or isomerization. The infrared emission spectrum should take all these processes into account, especially the contribution of the dissociation products. However, the exhaustive dynamical modeling of all these various processes would in principle require the description of several complex potential energy surfaces (PES) coupled to each other through non-adiabatic processes, whereas isomerization and dissociation act as rare events. Such a modeling task is tremendously challenging, and the explicit dynamical simulation can be carried only for very small systems and over short time scales. The present work relies on a model in which the contributions of all relevant structures are incorporated with a proper account of the dissociation propensity.

The main idea of our model is that the effective emission spectrum recorded for some molecules having possibly different isomers and likely to dissociate into one or several products is the statistically weighted average of the individual spectra of all species involved (parents and products). By accumulating the emission spectra under the assumption of a complete radiation cascade, the individual spectrum for each molecule solely depends on its internal energy. Dissociation events affect the spectrum through some energy-dependent probability of dissociation.

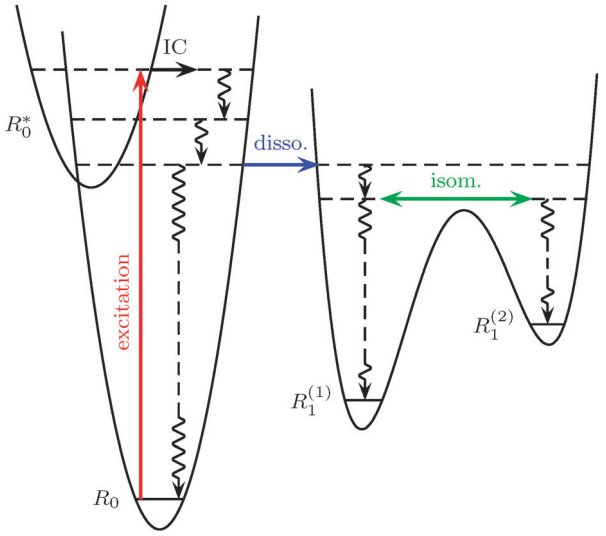


Fig. 1 Main relaxation processes occurring upon photo-excitation of a polyatomic molecule. Wavy lines correspond to IR emission, and the various arrows denote excitation (red), internal conversion (IC, black), dissociation (blue) and isomerization (green).

More precisely, we denote by $\{\alpha\}$ a set of initial parents or possible dissociation products with geometries R_α and ground state energies E_α. Note that geometrical constraints may relate specific products to specific parents, and forbid other relations, because the didehydrogenated naphthalene radicals cannot be produced by hydrogen emission from arbitrary naphthyl radicals (*vide infra*). The global IR emission spectrum of the system at excess energy E^* is thus written as

$$\mathcal{I}_{\rm tot}(\omega, E^*) = \sum_{\alpha\in{\rm parents}} P_\alpha \times [\mathcal{I}_\alpha(\omega, E^* - E_\alpha) + \sum_{\alpha'\in{\rm products}} \int_{E_{\alpha'}}^{E^*} {\rm d}E f_{\alpha\rightarrow\alpha'}(E, E^*)\mathcal{I}_{\alpha'}(\omega, E - E_{\alpha'})], \qquad (2)$$

where $\mathcal{I}_\alpha(\omega, E)$ is the energy-resolved emission intensity of conformer α at frequency ω, P_α is the probability of starting from parent α and E_α is the reference energy (including zero-point contribution) of configuration α. $f_{\alpha\rightarrow\alpha'}(E,E^*){\rm d}E$ is the probability density distribution that parent α with an initial energy E^* dissociates during the IR cascade into product α' with energy E within dE. Note that we assume here that all dissociation processes leave a negligible kinetic energy in the released hydrogen. The difference between E and E^* originates from possible IR photon emission occurring between the initial excitation at energy E^* and the dissociation process at energy E.

The problem then amounts to evaluating the individual IR spectra $\mathcal{I}_\alpha$ associated with each conformer, and the dissociation probabilities $f_{\alpha\rightarrow\alpha'}$ for all relevant channels.

2.1 Individual IR emission spectra

The determination of the anharmonic IR emission spectrum of a specific molecule or dissociation product relies on a quartic potential energy surface that derives from second order vibrational

This journal is © the Owner Societies 2013

Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K
Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.

perturbation theory, using an explicit description of electronic structure based on DFT. Such a description captures both anharmonicities and nuclear delocalization. The spectrum at a given excitation energy is calculated by a kinetic Monte Carlo (kMC) simulation assuming complete energy redistribution between two successive photon emissions,[30] and the spectral intensity is accumulated along the entire cascade leaving the molecule in its vibrational ground state. Note that we are not interested here in the time scales associated with this relaxation, only the energetic aspects being taken into account in our modeling.

The method to calculate the IR emission spectrum has been described in detail previously,[25] and we give only the main features here. A Dunham expansion of the energy levels of structure α is written as a function of κ vibrational modes with occupation numbers $\{n_1,\ldots,n_k\}$ as

$$E_{n_1,n_2,\ldots,n_k} = \chi_0 + \sum_{i=1}^{\kappa} \hbar\omega_i (n_i + 1/2) + \sum_{i\leq j} \chi_{ij} (n_i + 1/2)(n_j + 1/2), \quad (3)$$

with ω_i the harmonic frequency of mode i at the minimum configuration R_α, χ_0 and χ_{ij} the anharmonic constants that are functions of the third and fourth potential derivatives.[31–33] All these parameters are specific to each configuration α, although the explicit dependence on α has been omitted from the equation above. Being based on second-order perturbation theory, Fermi resonances are ignored in this expansion. In practice, those resonances were excluded for states located within 200 cm^{-1} from each other, using the same criteria as in ref. 34.

The IR emission spectrum of configuration α is obtained from a two-dimensional histogram $\mathcal{I}_e(\omega, E)$ resolved in IR frequency ω and internal energy E. We use a multicanonical approach to cover a broad range of energy,[23] the space of quantum numbers being sampled by a Monte Carlo procedure governed by a biasing function $W(E)$. Flat histogram sampling is achieved by choosing for W an accurate approximation to the microcanonical density of states Ω, which we obtain through a preliminary dedicated Monte Carlo simulation with the Wang–Landau algorithm.[22,35]

The two-dimensional emission histogram $\mathcal{I}_e(\omega, E)$ is then estimated from the second, multicanonical simulation as

$$\mathcal{I}_e(\omega, E) = \frac{1}{\mathcal{N}(E)} \sum_{\text{MC steps}} \sum_k n_k A_k \delta(\hbar\omega - \Delta E_k), \quad (4)$$

where $\mathcal{N}(E)$ is the normalization factor, ΔE_k is the transition energy associated with the emission of a single photon of mode k leading to level $n_k - 1$ from n_k, and $n_k A_k$ is the Einstein spontaneous emission coefficient for the corresponding transition, using here the harmonic approximation. Again, the factors ΔE_k, A_k, and the resulting spectrum $\mathcal{I}_e$ all depend on the configuration R_α considered.

The IR emission spectrum of configuration α is finally obtained from a series of kMC simulations, in which the system is initially given some internal energy $E^\star$ resulting from the superposition of a thermal energy taken from a Boltzmann distribution, and a high vertical excitation in the UV range. We assume complete intramolecular vibrational relaxation, and the vibrational energy is randomized into population numbers $\{n_i\}$ between two successive emissions. At each step of the kMC trajectory all possible emission events are enumerated, and the rate corresponding to the emission of a photon $\hbar\omega$ is equal to the microcanonical intensity $\mathcal{I}_e(\omega, E)$. One emission event is then randomly drawn proportionally to its rate, the internal energy being updated. The IR emission spectrum is finally averaged over the entire trajectory, and trajectories are repeated until the overall spectrum converges.

2.2 Role of dissociation and contribution of dissociation products

The excitation energies considered in the present work are sufficiently high to allow for relaxation pathways other than IR photon emission, and in particular dissociation by hydrogen emission. Dissociation from naphthalene was modeled from the previous evaluation based on phase space theory[29] of the rate constant $k_{\text{diss.}}(E)$. In ref. 29, the dissociation rate was evaluated for cationic species. However, it is known that dissociation energies of neutral and cationic PAHs are very close.[15] Therefore no strong differences between cationic and neutral PAHs should be expected. In the kMC scheme, dissociation is added as a possible event and its occurrence stops the accumulation of the IR spectrum.

When both parents and products contribute to the spectrum, we must determine the function $f_{\alpha\to\alpha'}(E,E^\star)$. We will assume that the various product isomers cannot interconvert. This is justified in the case of naphthalene, because the excitation energy lies below the transition state between the two naphthyl radicals. In the case of the formation of didehydronaphthalene radicals, higher internal energies remain in the products. However, we will still assume that isomer interconvertion is negligible.

The relative weights $P_{\alpha\to\alpha'}$ of the dissociation products are determined assuming a simple statistical argument. In this approach $P_{\alpha\to\alpha'}(E)$ is taken as the microcanonical equilibrium probability, which is proportional to the density of states $\Omega_{\alpha'}(E)$ and a factor $o_{\alpha'}$ accounting for the number of equivalent radicals that can be formed by hydrogen emission. We write in general

$$p_{\alpha\to\alpha'}(E) = \frac{o_{\alpha'}\Omega_{\alpha'}(E - E_{\alpha'})}{\sum'_\gamma o_\gamma \Omega_\gamma (E - E_\gamma)}, \quad (5)$$

where $\sum'$ denotes a sum over configurations that is possibly restricted due to geometrical constraints connecting parents and products, and o_α accounts for degeneracy due to permutation–inversion symmetry.

The probability density of forming product α' with energy E from the parent α with energy $E^\star$ thus reads

$$f_{\alpha\to\alpha'}(E, E^*) = \frac{o_{\alpha'}\Omega_{\alpha'}(E - E_{\alpha'})}{\sum'_\gamma o_\gamma \Omega_\gamma (E - E_\gamma)} \times \mathcal{P}_{\text{diss.}}(E, E^*) \quad (6)$$

where $\mathcal{P}_{\text{diss.}}(E, E^*)$ is the dissociation probability leaving the products with energy E, starting from a parent at energy $E^\star$.

Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K
Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.

For naphthalene dissociating into the naphthyl radicals, this function is readily obtained from the kMC trajectories. Dissociation from the naphthyl radicals into didehydrogenated products was also investigated, but due to their much lower dissociation energies the dissociation was considered to be very fast,

$$\mathcal{P}_{\text{diss.}}(E, E^*) = \delta(E - E^*). \quad (7)$$

Under such circumstances, only the products contribute to the emission spectrum, and the problem then amounts to enumerating the possible product isomers, their relative weights and their internal energy before they start radiating. Eqn (2) can then be rewritten as

$$\mathcal{I}^{(\text{tot})}(\omega, E^*) = \sum_{\alpha \to \alpha'} P_\alpha p_{\alpha \to \alpha'}(E^*) \mathcal{I}_{\alpha'}(\omega, E^* - E_{\alpha'}) \quad (8)$$

where the sum is over all possible dissociation events leading from parent α to product α'.

2.3 Computational details

All ingredients needed for the Dunham expansion and the IR intensities were obtained from dedicated quantum chemistry calculations, using the standard density-functional theory approach. The hybrid functional B3LYP[36,37] and the basis set cc-pVDZ were first used for geometry optimization and harmonic vibrational analysis. Cubic and quartic normal-mode derivatives of the potential energy surface around the minimum were obtained using numerical differentiation of the analytical Hessian matrix, using a displacement step of 0.01 Å amu$^{1/2}$. The anharmonic coefficients were then obtained from these derivatives, and fundamental frequencies could be deduced. All electronic structure calculations were performed using the Gaussian09 suite of programs.[38]

The molecules studied in this work are depicted in Fig. 2. The figure highlights the labeling of hydrogen atoms in the parent naphthalene used to distinguish the doubly dehydrogenated radical products. From this figure, the geometrical constraints connecting the naphthyl radical to the didehydronaphthalene products clearly appear, because some diradicals can only originate from the hydrogen loss of a single parent, whereas others products can be produced by both. This explains the need for the restricted sum $\sum'_\gamma$ in eqn (5).

The kMC simulations performed to compute the IR emission spectrum over an entire radiative cascade used 10^7 trajectories for each molecule.

3 Results and discussion

We now discuss the IR emission spectra of naphthalene or its dehydrogenated products upon a UV excitation at 193 nm, and the contribution of their dissociation products to the spectrum.

3.1 Naphthalene and its dehydrogenation products

3.1.1 Quantum chemical data. Naphthalene is most stable in its singlet electronic state (S_0) and its equilibrium geometry belongs to the D_{2h} point group. The total electronic energy, harmonic and anharmonic zero-point energies obtained at the present DFT level of theory are given in Table 1.

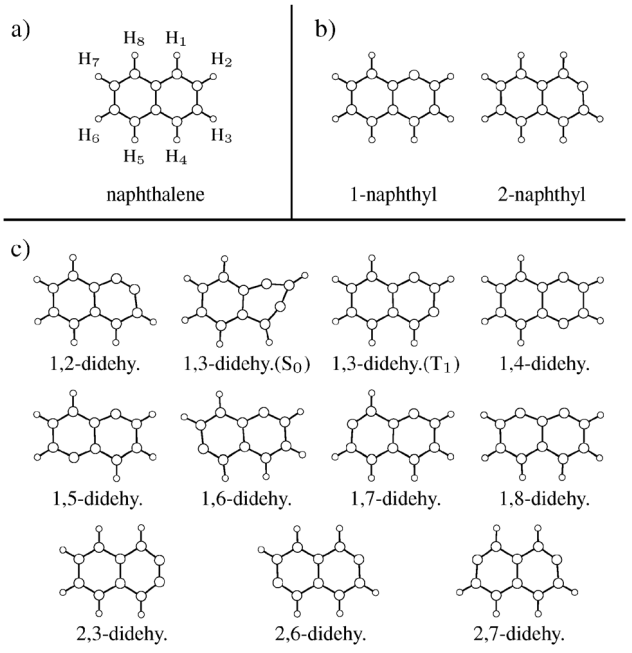


Fig. 2 Molecules studied in the present work. (a) Naphthalene parent, with labelled hydrogens; (b) naphthyl radicals in the D_0 state; (c) didehydronaphthalene radicals, which have similar geometries in both singlet and triplet spin states except for the 1,3-didehydronaphthalene radical.

The dehydrogenated naphthalene radicals are generated by removing one hydrogen atom from naphthalene at one of the two non-equivalent sites denoted H_1 and H_2 in Fig. 2(a). Both naphthyl isomers optimized geometries are planar (symmetry group C_s) and most stable in their doublet state (D_0). The total electronic energies, the zero-point energies in the harmonic and anharmonic approximations and the corresponding dissociation energies of these two isomers in the D_0 electronic states are also given in Table 1.

The most stable radical is 2-naphthyl, although only by a minor difference of 2 meV with respect to 1-naphthyl. These dissociation energies are in agreement with previous DFT calculations of Bauschlicher using the B3LYP/4-31G method.[15] The computed dissociation energies are in rather good agreement with experiment,[39] the relative error being 2.8% and 2.6% for 1-naphthyl and 2-naphthyl, respectively.

The total IR harmonic intensity $\mathcal{I}_{\text{tot}}$ is reported in Table 1 for the two isomers. In agreement with previous studies,[14,17] this quantity shows only a minor dependence on the isomer. At this stage, the effects of anharmonicities can be quantified by considering the fundamental frequencies obtained from eqn (3) for $n_i = 1$ and all other $n_{j \neq i} = 0$, after removal of the ground state energy. The harmonic and fundamental vibrational frequencies are given in Table 2, restricting the data for modes having an intensity higher than 1.5 km mol^{-1}. As found by Pauzat and coworkers, the active IR bands for the two naphthyl radicals are very similar to each other and also rather close to the active IR bands of naphthalene.[17] Therefore only

 This journal is © the Owner Societies 2013

Table 1 Total electronic energy (in Hartree), harmonic and anharmonic zero-point energy (in eV), total IR intensities (in km mol^{-1}) for naphthalene in the S_0 state and naphthyl radicals in the D_0 state. For naphthyl radicals the theoretical and experimental dissociation energies (in eV) are reported

Config.	$E_{elec.}$	$E_{ZPE}^{(harm.)}$	$E_{ZPE}^{(anh.)}$	$\mathcal{I}_{tot}$	$E_{disso.}^{(harm.)}$	$E_{disso.}^{(anh.)}$	$E_{disso.}^{(exp.)*}$
Naphthalene (S_0)	−385.915872	4.006	3.958	248.6	—	—	—
1-Naphthyl (D_0)	−385.228868	3.653	3.608	210.8	4.736	4.739	4.87 ± 0.06
2-Naphthyl (D_0)	−385.228815	3.648	3.605	217.4	4.732	4.737	4.86 ± 0.06

Table 2 Harmonic and fundamental frequencies and harmonic intensities for IR active modes (with $I \geq 1.5$ km mol^{-1}) for the 1-naphthyl and 2-naphthyl radicals in the D_0 electronic state, calculated at the DFT/B3LYP/cc-pVDZ level of theory and grouped according to their symmetry. All frequencies are in cm^{-1} and intensities in km mol^{-1}

	1-Naphthyl (D_0)			2-Naphthyl (D_0)		
Sym.	Harmonic frequency	Fundamental frequency	Harmonic intensity	Harmonic frequency	Fundamental frequency	Harmonic intensity
A	360.2	357.3	2.33	623.5	616.8	4.50
	626.5	619.7	3.77	791.2	780.3	1.61
	1036.9	1018.3	6.20	1042.4	1023.6	8.74
	1132.4	1114.1	4.28	1049.7	1034.9	3.10
	1261.3	1238.6	2.91	1132.5	1113.1	4.58
	1368.2	1338.2	5.86	1268.8	1249.2	8.45
	1380.1	1347.6	1.78	1332.6	1306.9	2.02
	1523.9	1488.7	6.71	1394.9	1369.1	1.84
	1643.8	1606.8	2.55	1533.4	1498.3	8.73
	3165.7	3027.5	2.07	1601.0	1563.7	2.92
	3179.0	3038.5	12.89	1665.9	1625.1	2.53
	3190.4	3055.6	17.50	3162.6	3026.5	4.23
	3191.2	3055.5	22.27	3166.8	3036.5	2.20
	3201.8	3061.3	16.63	3168.4	3030.7	4.80
				3185.2	3049.8	27.16
				3188.2	3052.1	11.51
				3197.9	3063.5	19.07
A″	170.9	166.5	2.63	473.5	462.9	15.13
	401.4	392.6	1.97	488.9	477.1	2.06
	509.0	498.0	5.21	749.2	731.9	4.40
	612.8	597.6	1.89	763.8	739.2	9.05
	736.5	714.9	1.91	813.8	789.2	35.39
	782.0	756.0	46.40	850.7	826.4	19.40
	798.4	770.0	30.18	976.2	946.5	1.69
	982.9	947.9	1.75			

Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K
Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.

minor differences are anticipated in their contribution to the IR emission spectrum.

3.1.2 Emission spectra. A photon excitation of naphthalene at λ = 193 nm is sufficient to enable dehydrogenation in competition with radiation. The two naphthyl radicals can then be formed, but the transition state that connects them lies 2.56 eV above the ground state of the most stable 2-naphthyl isomer, a value exceeding the internal energy of these radicals. Hence, except for a negligible contribution of tunneling, the naphthyl radicals cannot interconvert once they are produced by dehydrogenation of naphthalene.

We show in Fig. 3(a) the branching ratio $p_\alpha(E)$ of the two dehydrogenation products as a function of internal energy, as obtained from eqn (5) using harmonic or anharmonic densities of states. The two isomers display very similar dissociation energies and vibrational frequencies, in addition to belonging to the same point group. Their zero-point energies, densities of states and microcanonical probabilities are thus similar as well, which explains why the branching ratios are close to 1/2. In the harmonic approximation, the dependence on internal energy is very weak, but the slightly lower energy of 2-naphthyl is sufficient to favor this isomer as the most likely product, due to its higher internal energy which entails higher density of states and probability. Anharmonic densities of states depend more strongly on the details of the system through the anharmonic couplings, hence the larger (but still modest) variations of the branching ratio in this case. Only at very low energy the probability of forming 2-naphthyl exceeds 1/2, as expected in this more harmonic regime. At energies close to the photon excitation, the two isomers contribute by 48% and 52%, which remains very close to equiprobability.

The IR emission spectrum in the presence of the dissociation products requires evaluating the dissociation probability $P_{diss.}$ as a function of internal energy E of the parent naphthalene. This probability was extracted from the kinetic Monte Carlo simulation also used to evaluate the 2D emission spectrum of naphthalene, and its variations with E are represented in Fig. 3(b). This probability is essentially nonzero in narrow ranges of internal energy. Near E = 6.4 eV, the molecule dissociates quickly after being excited, giving rise to the main peak at this value. The right shoulder on the higher energy side is due to the small but nonzero initial energy available in the

Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.
Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K

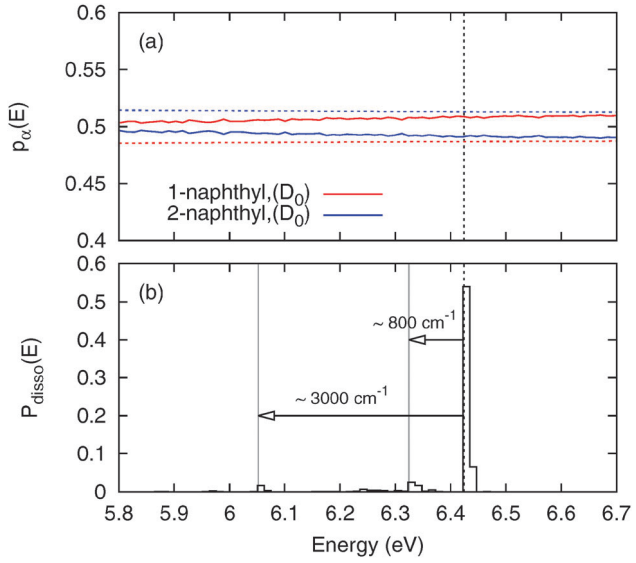


Fig. 3 (a) Probability to form 1-naphthyl and 2-naphyl radicals as a function of the naphthalene internal energy based on the harmonic approximation (dotted line) and the anharmonic perturbative approximation (solid line). (b) Probability density of dissociation of naphthalene as a function of internal energy. The energy corresponding to an initial excitation of 193 nm is highlighted by a black vertical dashed line.

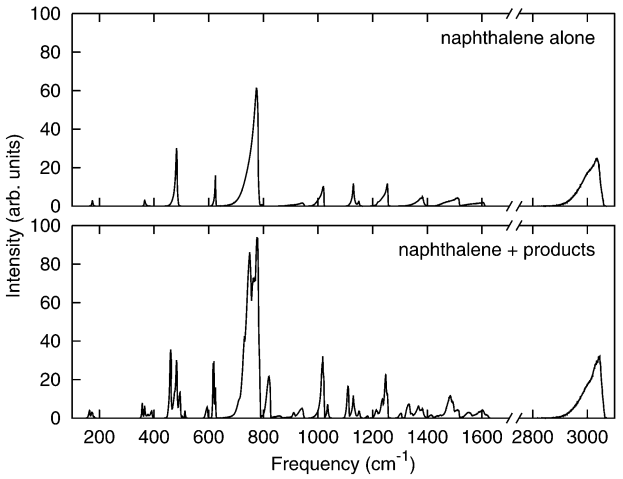


Fig. 4 Simulated IR emission spectra of naphthalene including (a) or discarding (b) the contribution of the two naphthyl products.

molecule at 50 K. But the molecule is also able to emit IR photons before dissociating, giving rise to peaks in $P_{diss.}$ at energies lower than 6.4 eV. Such events are most likely for IR-active modes, such as C–H out-of-plane bending modes ($\sim$800 cm^{-1}) or C–H stretching modes ($\sim$3000 cm^{-1}), as seen in Fig. 3(b). Evidence is also found for the emission of two 800 cm^{-1} photons before dissociation, although such events appear with a low probability.

The IR emission spectra of naphthalene, including or discarding the contribution of its two dissociation products, are represented in Fig. 4. Although shown in arbitrary units, these spectra share the same normalization factor and their intensities can be compared with each other.

As anticipated, the spectrum of pure naphthalene in Fig. 4(a) exhibits two main peaks near 800 and 3000 cm^{-1}, as well as other narrow lines. Anharmonicities are directly responsible for the broadening and asymmetry of these lines, as they result from the shift in vibrational frequencies each time internal energy varies upon emission of one photon.

Because the two dehydrogenation products show rather similar IR-active modes, no drastic change in the overall IR emission spectrum is expected, as confirmed by inspection of Fig. 4(b). The main change is the broader peaks exhibited in the presence of the dissociation products, and various small subpeaks indicative of specific conformers. One other interesting difference is the higher intensity for all bands except C–H stretchings. This higher intensity is a direct signature of the emission of the naphthyl products, which do not have enough internal energy when produced from naphthalene to emit in the region close to 3000 cm^{-1}. The intensity ratio between the bands at 3000 and 800 cm^{-1} can be estimated from the integrated spectra to be about 0.86 for bare naphthalene, and only 0.47 when dissociation products are taken into account. Band intensities play an important role in structural assignment by IR spectroscopy, hence this results should be kept in mind when attempting to elucidate the signature of specific molecules within a broader set.

3.2 Naphthyl radicals and their dehydrogenation products

3.2.1 Quantum chemical data. Ten didehydronaphthalene radical isomers can be generated by removing a second hydrogen atom from the naphthyl radicals. They are denoted 1,2-didehy., 1,3-didehy., 1,4-didehy., 1,5-didehy., 1,6-didehy., 1,7-didehy., 1,8-didehy., 2,3-didehy., 2,6-didehy. and 2,7-didehy, respectively. Although other isomeric forms of the $C_{10}H_6$ molecule do exist, such as carbene molecules,[40] they will be disregarded in this study. The didehydronaphthalene radicals are most stable in either their singlet (S_0) or triplet states (T_1). For each diradical, the DFT equilibrium geometries in the singlet and triplet state are very similar to each other and remain very close to the parent naphthalene backbone, with the exception of 1,3-didehy. in the S_0 state, which is more significantly altered (see Fig. 2c). All diradicals keep a planar equilibrium geometry, except 1,6-didehy. and 2,6-didehy., both in the S_0 state. For these two radicals the energy surface is locally very flat, and the vibrational perturbative theory can be questioned. Enforcing the C_s symmetry, the transition state between the equivalent nonplanar conformers was located by geometry optimization. For all real frequency modes, the fundamental frequencies were located using perturbation theory. For the imaginary frequency mode, a numerically exact solution of the 1D quantum problem was achieved using the discrete variable representation, providing us with an estimate of the zero-point energy. These calculations eventually indicated that these two isomers are the highest in energy among the diradicals.

The point group, electronic energy, harmonic and anharmonic zero-point energies of the ten diradicals are given in Table 3 for both spin multiplicity states, and the dissociation energies

 This journal is © the Owner Societies 2013

Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K
Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.

Table 3 Total electronic energy (in Hartree), harmonic and anharmonic zero-point energies (in eV), total IR intensities (in km mol^{-1}) for the ten didehydronaphthalene radicals in S_0 and T_1 states

		S_0				T_1			
Molecule	Sym.	$E_{elec.}$	$E_{ZPE}^{(harm.)}$	$E_{ZPE}^{(anh.)}$	$\mathcal{I}_{tot}$	$E_{elec.}$	$E_{ZPE}^{(harm.)}$	$E_{ZPE}^{(anh.)}$	$\mathcal{I}_{tot}$
1,2-Didehy.	C_s	−384.580471	3.322	3.284	346.2	−384.529827	3.307	3.269	157.5
1,3-Didehy.	C_s	−384.559955	3.282	3.243	509.6	−384.535588	3.296	3.258	196.9
1,4-Didehy.	C_{2v}	−384.520103	3.239	3.201	599.7	−384.539628	3.304	3.264	173.1
1,5-Didehy.	C_{2h}	−384.521802	3.251	3.213	711.2	−384.539530	3.302	3.262	180.4
1,6-Didehy.	C_s	−384.479320	—	3.174	1447.0	−384.541939	3.294	3.256	187.3
1,7-Didehy.	C_s	−384.491710	3.234	3.194	1189.7	−384.541302	3.295	3.256	182.8
1,8-Didehy.	C_{2v}	−384.504409	3.316	3.277	606.7	−384.540619	3.299	3.259	184.8
2,3-Didehy.	C_{2v}	−384.576077	3.246	3.205	338.9	−384.532412	3.293	3.253	187.3
2,6-Didehy.	C_{2h}	−384.478101	—	3.169	1674.2	−384.541304	3.290	3.251	182.8
2,7-Didehy.	C_{2v}	−384.497735	3.228	3.189	1337.9	−384.541131	3.290	3.251	197.3

Table 4 Dissociation energies (in eV) in the harmonic and anharmonic approximations for the ten didehydronaphthalene radicals computed from the ground state of the 2-naphthyl radicals, in the S_0 and T_1 spin multiplicity states

	S_0		T_1	
Molecule	$E_{disso.}^{(harm.)}$	$E_{disso.}^{(anh.)}$	$E_{disso.}^{(harm.)}$	$E_{disso.}^{(anh.)}$
1,2-Didehy.	3.711	3.716	5.074	5.079
1,3-Didehy.	4.230	4.233	4.851	4.857
1,4-Didehy.	5.271	5.275	4.804	4.807
1,5-Didehy.	5.236	5.242	4.805	4.808
1,6-Didehy.	6.342	6.361	4.732	4.736
1,7-Didehy.	6.038	6.041	4.750	4.753
1,8-Didehy.	5.704	5.706	4.772	4.775
2,3-Didehy.	3.824	3.828	4.990	4.993
2,6-Didehy.	6.365	6.388	4.745	4.748
2,7-Didehy.	5.868	5.872	4.749	4.753

relative to the ground state of the 2-naphthyl radical are given in Table 4. From these quantum chemical results, the 1,2-didehy., 1,3-didehy., and 2,3-didehy. radicals appear more stable in the singlet electronic state, whereas other isomers are more stable in the triplet state. The variations in electronic energy show a much larger amplitude in the S_0 state than in the T_1 state (about 2.7 eV *versus* 0.3 eV). Thus, if the T_1 conformers are to play a role in the emission spectrum, it is likely that they all contribute in comparable amounts. However, even the most stable T_1 conformer lies significantly higher than the most stable S_0 conformers, and this energy separation of approximately 1 eV should be sufficient to produce markedly different statistical weights. Therefore, the three most stable isomers are 1,2-didehy., 2,3-didehy. and 1,3-didehy. radicals. The 1,2-didehy. and 2,3-didehy. radicals were previously reported as the most stable isomers by Pauzat and coworkers based on Hartree–Fock calculations.[17]

Interestingly, the absorption intensities also vary quite differently among the S_0 isomers, where they show major fluctuations, relatively to the T_1 isomers where they all remain in the range of 150–200 km mol^{-1}. Among the S_0 isomers, the two most stable 1,2-didehy. and 2,3-didehy. radicals have the weakest absorption intensities (346.2 and 338.9 km mol^{-1}, respectively), while less stable isomers such as 1,3-didehy. have a much stronger absorption intensity (509.6 km mol^{-1}). The total emission spectra should naturally convey those effects of isomer population and IR emission activity.

At the DFT level, the 1,3-didehy. radical is more stable in the S_0 multiplicity state with a difference of energy between the singlet and triplet of 609 meV. In the S_0 state, a strong deformation of the aromatic ring occurs compared to other diradicals. This effect has been noticed before for similar benzenic radicals and has been attributed to the lack of accuracy at the DFT level.[41] For the present 1,3-didehy. radical, we have computed the electronic energies at the CCSD(T) level of theory using the S_0 and T_1 geometries from the DFT optimization. Our calculations show that the S_0 state remains more stable at the S_0 DFT geometry compared to the T_1 DFT geometry but with a difference of only 57 meV (compared to 732 meV for the DFT calculation), suggesting that the potential energy surface is flatter compared to the DFT surface.

3.2.2 Emission spectra. The IR emission spectrum of the naphthyl radicals was calculated with the same method previously used for naphthalene, taking into account the possible contribution of their diradical emission products. Again, we assume an initial thermalization at 50 K, and a vertical excitation provided by absorption of a photon at 193 nm, starting from the (most stable) D_0 state. In view of the near degeneracy of the two naphthyl radicals, we assume that they are initially present in equal amounts (P_α = 1/2 for each of them). We also assume that both singlet and triplet states can be produced after hydrogen emission.

As previously mentioned, and contrary to the naphthalene case, dissociation is expected to be much faster in the case of excitation of the naphthyl radicals, due to the lower dissociation energy. However, dissociation for a given naphthyl radical cannot produce any of the diradicals, because of the geometrical constraints associated with the specific locations of the remaining hydrogen atoms. Table 5 summarizes the connectivity between isomers, which enters eqn (5) through the restricted sum $\sum'_\gamma$. The energetics of the naphthyl radicals and the ten didehydronaphthalene products is sketched in Fig. 5. The most stable configurations noticed earlier, namely 1,2-didehy., 1,3-didehy., and 2,3-didehy. in the S_0 state, particularly stand out. The probabilities of dissociating into these three isomers, shown in Fig. 6, sum up to more than 99.98%,

Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.
Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K

Table 5 Didehydronaphthalene radical products that can be formed from the two naphthyl radicals by direct hydrogen emission

Molecule	From 1-naphthyl	From 2-naphthyl
1,2-Didehy.	✓	✓
1,3-Didehy.	✓	✓
1,4-Didehy.	✓	
1,5-Didehy.	✓	
1,6-Didehy.	✓	✓
1,7-Didehy.	✓	✓
1,8-Didehy.	✓	
2,3-Didehy.		✓
2,6-Didehy.		✓
2,7-Didehy.		✓

confirming that the remaining conformers should not play any significant role in the IR emission spectrum even if their individual IR emission activity is stronger. At the internal energy corresponding to 193 nm excitation, the 1,2-didehy. and 2,3-didehy. isomers in the S_0 state alone account for 84.4% and 14.5% of all ten products, respectively. The 1,3-didehy. radical, for which the present theoretical DFT description may be questionable, has a dissociation probability of less than 1%. Therefore, its contribution to the overall emission spectrum will be negligible.

The IR emission spectrum of the two naphthyl radicals, each counted with 50% probability and at an internal energy of 193 nm added to 50 K thermal energy and neglecting dissociation, is represented in Fig. 7(a). The IR emission spectrum displays one intense band at around 700 cm^{-1} (C–H out-of-plane bending modes), and a secondary peak near 3000 cm^{-1} (C–H stretchings).

As discussed earlier, at the photon excitation considered here dissociation is expected to be faster than radiation, hence the IR emission spectrum of the products lacks the contribution of the parents. This spectrum, represented in Fig. 7(b), is much less intense due to the low available energy remaining

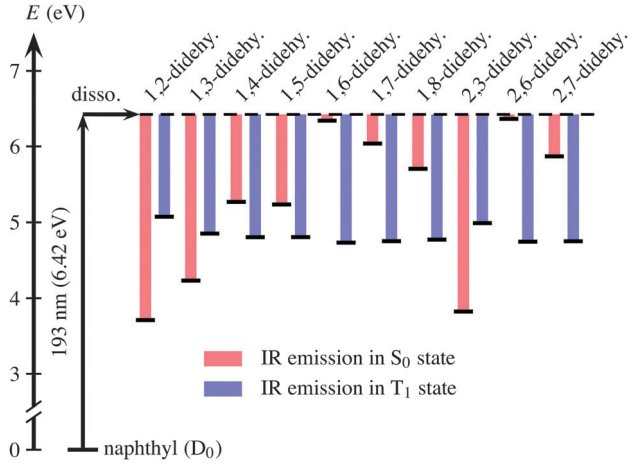


Fig. 5 Energy diagram connecting the naphthyl radicals to their didehydronaphthalene radical products. Isomers in the S_0 and T_1 states are indicated by red and blue vertical lines, respectively. The horizontal dashed line locates the approximate energy available after vertical excitation of the naphthyl radicals at λ = 193 nm.

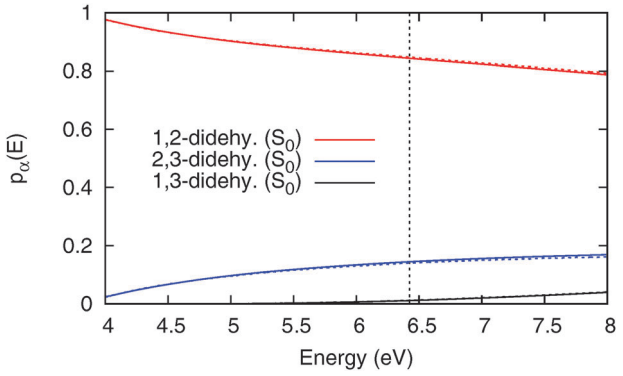


Fig. 6 Probability to form the three most stable didehydronaphthalene radicals as a function of internal energy of the naphthyl radical parents, as obtained from harmonic (dotted line) or anharmonic (solid line) densities of states.

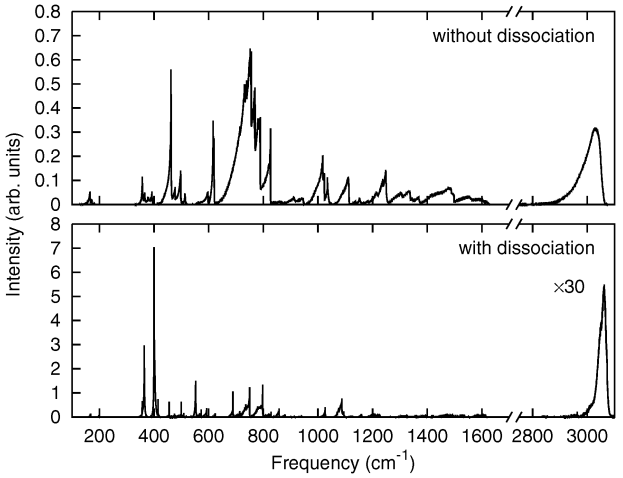


Fig. 7 (a) IR emission spectrum of the naphthyl radicals, each isomer accounting for 50%. (b) IR emission spectrum of the diradical products obtained by hydrogen dissociation from the naphthyl radicals.

after dissociation. Instead of the strong band at 700 cm^{-1}, a new stronger and narrower peak arises at 400 cm^{-1} indicative of C–C in-plane motions. Inspection of the spectral characteristics of the diradicals (see ESI†) shows that this band almost entirely originates from the specific 1,2-didehy. radical. We also notice that the C–H stretching band almost vanishes upon including the dissociation process. Two main factors are responsible for this strong decrease. The first one corresponds to the decrease in intensity of this band due to dehydrogenation, as discussed previously.[17] Secondly, after dissociation the products have significantly less internal energy, therefore high-energy photons are less likely to be emitted. This results in some additional decrease of the C–H stretching band.

The example of the naphthyl radicals highlights the importance of the dissociation kinetics in determining the IR emission spectrum of molecules that become metastable after excitation. Under astrophysical conditions, the time scales before detection are sufficiently long for dissociation to take place, and the IR spectrum recorded reflects the highly

This journal is © the Owner Societies 2013

Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.
Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K

metastable diradical products. Further hydrogen loss could then also take place if those diradicals themselves undergo some subsequent photon absorption followed by internal conversion. But the intrinsic electronic stability of such radicals would be even lower, and spontaneous decay could be anticipated at some stage, thus preventing the IR emission spectrum to be straightforwardly characterized.

4 Conclusions

The IR emission cascade following a UV/Vis excitation has been simulated for neutral naphthalene and the two naphthyl radicals. A general event-driven kinetic approach was developed to model the radiative decay in competition with dissociation over long time scales. The IR emission spectrum includes several contributions from the parent molecule, but also from the various dissociation products that could arise with some finite internal energy and lie in various isomeric forms and different spin multiplicities. In order to account for spectral features such as line shifts or broadenings, it was crucial to include anharmonicities on the potential energy surfaces. In the present work, anharmonicities were treated within second-order vibrational perturbation theory, the same treatment being granted for the dissociating molecules and all their products. Calculations at the density-functional theory level were carried out to produce the ingredients required by the model, including vibrational frequencies, anharmonic couplings, static intensities, and the dissociation rate constants which were evaluated using phase space theory.

The IR emission spectra calculated for a photon excitation at 193 nm indicate that the intensity ratio between the C–H stretching modes and lower frequency modes (in particular the C–H bendings and C–C stretchings) is strongly attenuated when dissociation of the parent molecule is accounted for. Because dissociation is statistically much more likely for a small molecule undergoing excitation at a fixed energy, the present results indicate that dissociation should not be neglected when modeling an emission cascade.

This work considered various isomers as possible dissociation products and, in the case of the IR spectrum of the naphthyl radicals, several parent conformers. However, the kinetics of isomerization was not included, the isomers formed being populated according to their probabilities at statistical equilibrium. In particular, the dissociation rate constant used within the model ignores the precise isomer in which the product is formed. It would be more realistic to evaluate the various rate constants associated with individual dissociation channels. For products or parents having the ability to isomerize, it would also be important to take such processes into account directly in the kinetics. In the presence of IR emission, it is not clear whether the various isomers would be produced exactly in proportion of their equilibrium probabilities at their initial energy. Incorporating isomerizations as additional processes in the model, *e.g.* using transition state theory to evaluate the associated rate constants, is relatively straightforward and will be considered in future efforts.

Acknowledgements

Financial support from the ANR (project ANR-10-BLAN-0501-GASPARIM) is gratefully acknowledged. The authors would also like to acknowledge the computing facility GMPCS of the LUMAT federation (FR LUMAT 2764).

References

1 A. Léger and J. L. Puget, *Astron. Astrophys.*, 1984, **137**, L5–L8.
2 L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens and J. R. Barker, *Astrophys. J.*, 1985, **290**, L25–L28.
3 L. J. Allamandola, D. M. Hudgins and S. A. Sandford, *Astrophys. J., Lett.*, 1999, **511**, L115–L119.
4 A. G. G. M. Tielens, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 2008, **46**, 289–337.
5 F. Pauzat, *EAS Publ. Ser.*, 2011, **46**, 75–93.
6 J. Brenner and J. R. Barker, *Astrophys. J.*, 1992, **388**, L39–L43.
7 I. Cherchneff and J. R. Barker, *Astrophys. J.*, 1989, **341**, L21–L24.
8 J. Shan, M. Suton and L. C. Lee, *Astrophys. J.*, 1991, **383**, 459–465.
9 D. J. Cook, S. Schlemmer, N. Balucani, D. R. Wagner, B. Steiner and R. J. Saykally, *Nature*, 1996, **380**, 227–229.
10 D. J. Cook, S. Schlemmer, N. Balucani, D. R. Wagner, J. A. Harrison, B. Steiner and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1465–1481.
11 H.-S. Kim, D. R. Wagner and R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 5691–5694.
12 H.-S. Kim and R. J. Saykally, *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, 2002, **143**, 455–467.
13 C. W. Bauschlicher and S. R. Langhoff, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1997, **53**, 1225–1240.
14 C. W. Bauschlicher, Jr. and S. R. Langhoff, *Chem. Phys.*, 1998, **234**, 79–86.
15 C. W. Bauschlicher, Jr. and S. R. Langhoff, *Mol. Phys.*, 1999, **96**, 471–476.
16 C. W. Bauschlicher and E. L. O. Bakes, *Chem. Phys.*, 2000, **262**, 285–291.
17 F. Pauzat, D. Talbi and Y. Ellinger, *Astron. Astrophys.*, 1995, **293**, 263.
18 F. Pauzat, D. Talbi, M. D. Miller, D. J. DeFrees and Y. Ellinger, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 7882–7886.
19 F. Pauzat, D. Talbi and Y. Ellinger, *Astron. Astrophys.*, 1997, **319**, 318–330.
20 F. Pauzat, J. Pilme, J. Toulouse and Y. Ellinger, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 054301.
21 A. Ricca, J. Charles, W. Bauschlicher, C. Boersma, A. G. G. M. Tielens and L. J. Allamandola, *Astrophys. J.*, 2012, **754**, 75.
22 M. Basire, P. Parneix and F. Calvo, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 081101.
23 M. Basire, P. Parneix and F. Calvo, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **114**, 3139–3146.
24 M. Basire, P. Parneix, F. Calvo, T. Pino and P. Bréchignac, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 6947–6954.
25 M. Basire, P. Parneix, T. Pino, P. Bréchignac and F. Calvo, *EAS Publ. Ser.*, 2011, **46**, 95–101.

Downloaded by UNIVERSITE PARIS SUD on 12/04/2013 14:42:16.
Published on 04 April 2013 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C3CP44703K

26 F. Calvo, M. Basire and P. Parneix, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **496**, 196–200.
27 F. Calvo, M. Basire and P. Parneix, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8845–8854.
28 H. W. Jochims, H. Baumgärtel and S. Leach, *Astrophys. J.*, 1999, **512**, 500.
29 T. Pino, P. Parneix, F. Calvo and P. Bréchignac, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4456–4463.
30 G. Mulas, *Astron. Astrophys.*, 1998, **338**, 243–261.
31 V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014108.
32 I. M. Mills, *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, New York, 1972, p. 115.
33 R. Herman and W. Shaffer, *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 453–465.
34 J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor and J.-P. Francois, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 2589–2602.
35 F. Wang and D. P. Landau, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2001, **64**, 056101.
36 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
37 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.
38 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT2009.
39 D. R. Reed and S. R. Kass, *J. Mass. Spectrom.*, 2000, **35**, 534–539.
40 J. Cioslowski, P. Piskorz and D. Moncrieff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1695–1700.
41 C. E. Smith, T. D. Crawford and D. Cremer, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 174309.

 This journal is © the Owner Societies 2013

Conclusion

En conclusion, les calculs DFT présentés ci-dessus nous ont permis d'identifier les structures les plus stables du naphtalène neutre, cation et de leurs dérivés simplement, doublement et triplement déshydrogénés. Tous les calculs sont faits pour deux états de multiplicité, les géométries des structures les plus stables ont été reportées et classées par ordre de stabilité. L'influence des déshydrogénations successives sur le spectre infrarouge du naphtalène neutre et de son cation a été mise en évidence ; l'influence de la charge sur le naphtalène et sur ses dérivés déshydrogénés est étudiée également. L'importance de tenir compte des isomères de ces différentes espèces est soulignée dans le but de décrire correctement et de façon théorique les processus de fragmentation des PAHs. Les calculs de structures et de fréquences ont permis de réaliser une simulation pertinente du spectre d'émission infrarouge dans des conditions interstellaires réalistes.

Chapitre 3

Instrumentation et technique expérimentale associée

"In the matter of physics, the first lessons should contain nothing but what is experimental and interesting to see. A pretty experiment is in itself often more valuable than twenty formulae extracted from our minds."

Albert Einstein

Les expériences réalisées au cours de cette thèse ont pour but de déterminer les spectres électroniques de cations PAH_n^+ isolés et froids, donc en phase gazeuse à basse densité, en raison de leur intérêt pour la physique du milieu interstellaire. Afin de simuler au mieux les conditions physiques (de basse température et de faible densité) régnant dans le MIS, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie de photodissociation des agrégats de Van der Waals du type PAH_m^+-Ar_n (connue sous le nom de spectroscopie d'action avec des atomes d'Argon "spectateurs" [Pino, 1999]).

Au cours de ce travail, les cations étudiés sont le monomère naphtalène (Np^+) et

son dérivé méthylé (2-$MeNp^+$), ainsi que les dimères homogènes associés.

Ce chapitre sera donc consacré dans un premier temps à **la description générale du montage ICARE**, grâce auquel les expériences décrites dans ce mémoire ont pu être réalisées. Il associe un jet supersonique pour préparer les espèces à étudier et un spectromètre de masse, tout en offrant des accès pour faisceaux laser. Puis, nous présenterons la procédure de **formation et de photodissociation des agrégats de** PAH_m^+-Ar_n.

1 Vue d'ensemble du dispositif expérimental ICARE

Ce dispositif ICARE a été construit au cours de la thèse de Stéphane Douin en 1994 [Douin, 1994] et a été baptisé ICARE. Il a subi des améliorations successives depuis lors [Pino, 1999; Van-Oanh, 2003]..., y compris durant cette thèse, en vue de mener à bien l'étude spectroscopique des PAH_m^+ ainsi que de leurs agrégats dans le cadre d'applications astrophysiques.

L'enceinte est constituée de plusieurs chambres à vide pompées différentiellement. La figure 3.1 montre une vue en coupe de l'ensemble du dispositif expérimental.

Le montage ICARE est constitué essentiellement de deux parties (figures 3.1 et 3.2) :

- **la chambre source** où sont formés les complexes de Van der Waals à l'aide d'un jet supersonique qui assure également le refroidissement des espèces ; certaines de ces espèces y sont aussi photoionisées à l'aide d'un laser UV ; et
- **la chambre d'analyse** qui abrite le faisceau moléculaire, lequel contient les ions à analyser grâce au spectromètre de masse à temps de vol (analyseur sélectif en masse) permettant la sélection des espèces étudiées selon leur masse.

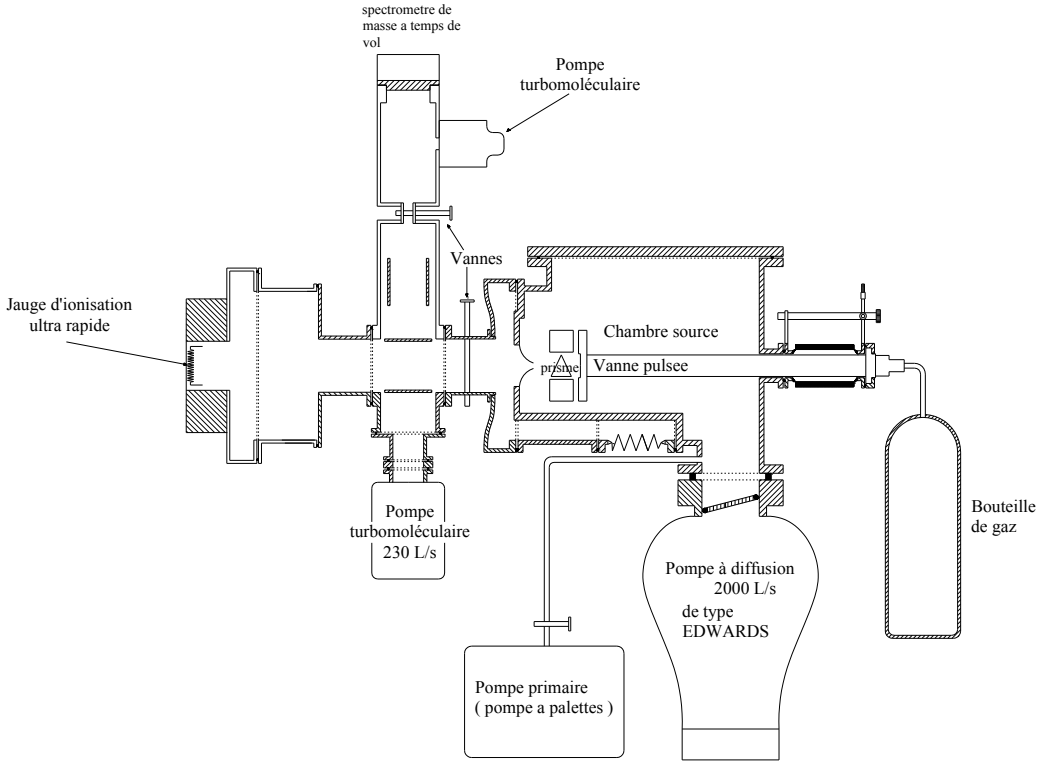


FIGURE 3.1: Vue en coupe de l'ensemble du dispositif ICARE.

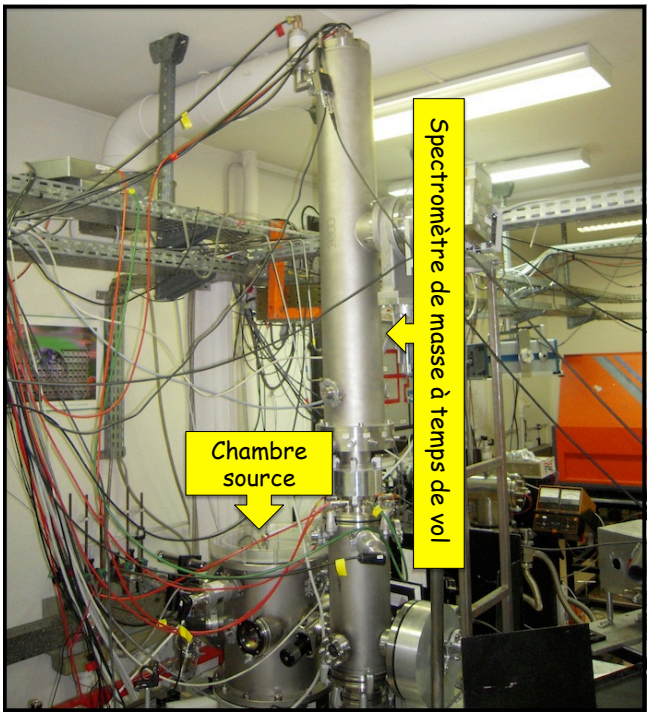


FIGURE 3.2: Photographie des deux composantes d'ICARE.

La communication entre les deux chambres est assurée par une pièce essentielle, l'écorceur (ou *skimmer*) qui permet d'extraire le faisceau moléculaire à partir du jet supersonique libre initial.

1.1 La chambre source

La chambre dite "source" est celle qui permet la préparation des molécules et agrégats ionisés refroidis par détente supersonique. Elle est constituée d'une cuve cylindrique fermée par un couvercle en Plexiglas transparent d'épaisseur 3.2 cm et de diamètre 33.5 cm. On peut contrôler ce qui se passe à l'intérieur de la chambre source grâce à ce couvercle transparent et les 2 hublots en verre de forme circulaire (de diamètre 7.4 cm), l'un à droite et l'autre à gauche de l'axe du jet supersonique.

Cette chambre source est mise sous vide secondaire à grâce à un groupe de pompage comprenant une pompe à diffusion de débit 2000 ls^{-1} de type Edwards 250/2000P qui permet d'atteindre un vide secondaire P_{II} de l'ordre de 10^{-7} mbar , dont le débit est évacué par une pompe à palettes (10^{-3} mbar $< P_I < 10^{-2}$ mbar).

On peut contrôler la pression dans la chambre à l'aide d'une jauge secondaire (de type Penning). Sa valeur est de l'ordre de 10^{-6} mbar quand la vanne pulsée d'entrée du gaz est fermée. Un système de sécurité sur le boîtier de cette jauge secondaire permet de couper l'alimentation de la vanne pulsée si la pression dépasse les 6.10^{-4} mbar. La chambre source peut être isolée du spectromètre de masse à temps de vol par une vanne à commande manuelle.

1.2 La chambre d'analyse

Cette chambre est maintenue en permanence sous vide secondaire, à l'aide d'une pompe turbomoléculaire de débit 330 $l.s^{-1}$ qui permet d'atteindre 7.10^{-7} mbar lorsque la vanne pulsée d'injection du gaz est fermée. Lorsque le jet est en

fonctionnement et la vanne d'isolement est ouverte la pression y est de l'ordre de 10^{-6} mbar. Elle abrite l'organe principal pour la réalisation des mesures : le spectromètre de masse à temps de vol.
Un spectromètre de masse à temps de vol est un analyseur sélectif en masse particulièrement adapté pour l'analyse des ions (atomes, molécules, agrégats...) en phase gazeuse produits en temps réel en fonction de leur rapport masse/charge. Son principal avantage est qu'il permet d'enregistrer pour une seule impulsion d'une source d'ions tout un spectre complet l'inverse des analyseurs de type filtre quadripolaire. De plus son facteur de transmission est très élevé ($\simeq$ 90 pour cent). Cette technique s'avère extrêmement standard pour mesurer une multitude de grandeurs (potentiel d'ionisation, rapport de branchement, constante de dissociation...).

Le spectromètre de masse à temps de vol utilisé pour effectuer la séparation et la détection des ions a été réalisé au laboratoire. Ce dernier a été configuré en se basant sur le modèle proposé par [Wiley and McLaren, 1955] et dont l'extraction et la détection se font perpendiculairement au faisceau moléculaire (selon l'axe du tube apparaissant sur la figure 3.3. Sa configuration consiste en une zone d'extraction, des zones d'accélération et une zone de vol libre, au bout de laquelle se trouve placé un détecteur comme représenté sur la partie droite de la figure 3.3.

Une vanne manuelle complémentaire permet d'isoler le détecteur pour le protéger en cas d'augmentation de pression accidentelle. Un pompage complémentaire, assuré par une pompe secondaire de débit 330 $l.s^{-1}$, permet de maintenir la pression de l'ordre de 10^{-6} mbar dans la zone aval où le faisceau moléculaire rencontre la paroi de la chambre.

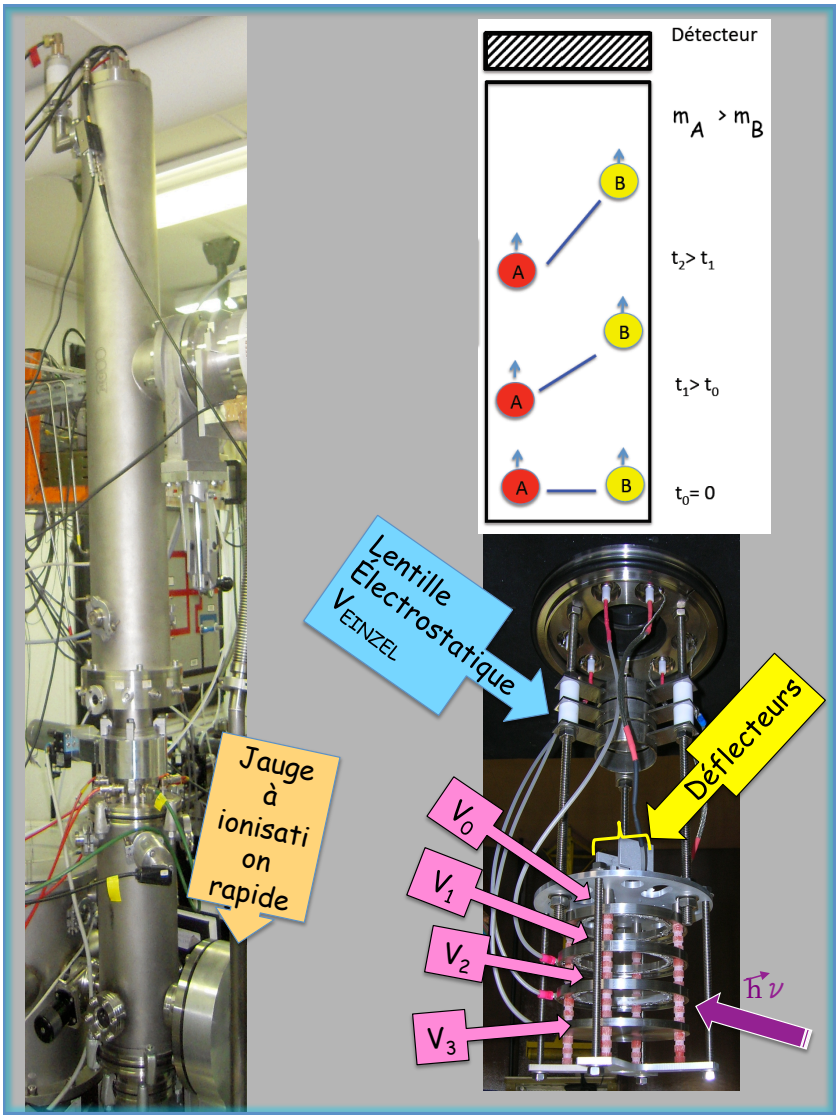


FIGURE 3.3: Détails de l'intérieur du spectromètre de masse à temps de vol.

2 Le reste des équipements utilisés

2.1 Le jet supersonique

Réaliser des expériences en phase gazeuse et reproduire au mieux les conditions physiques régnant dans le MIS où les molécules sont froides et isolées nécessitent la préparation de la source moléculaire en jet supersonique. A travers cette technique nous allons pouvoir préparer des échantillons gazeux à une température interne très basse qui varie forcément avec la composition du mélange gazeux et suivant l'espèce étudiée.

L'utilisation du jet supersonique est bien adaptée aux grosses molécules car il permet de réduire considérablement l'énergie interne vibrationnelle. On a alors un jet monocinétique, de divergence réduite et de débit important. Rappelons aussi que les conditions pour obtenir un jet supersonique, plutôt qu'effusif, dans une détente à travers un orifice est que le libre parcours moyen des molécules en amont soit plus petit que le diamètre de l'orifice.

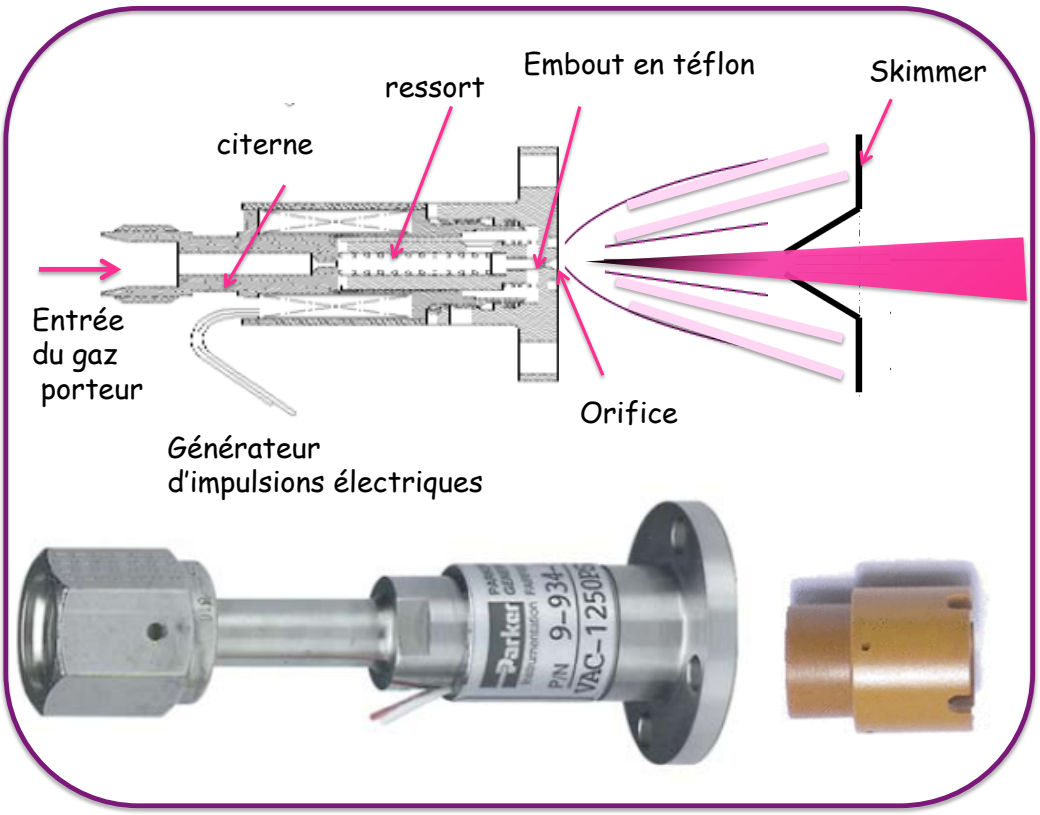


FIGURE 3.4: Représentation schématique du processus de la détente supersonique à partir d'une vanne pulsée commerciale "general valve".

Le jet supersonique utilisé sur ICARE est un jet pulsé à 10 Hz produits à l'aide d'une vanne pulsée commerciale "General valve". Comme le montre la figure 3.4, la vanne est constituée d'une petite citerne que traverse le gaz porteur à une pression de l'ordre de quelques bars, un générateur d'impulsions électriques qui fonctionne comme suit : les impulsions du courant électrique envoyées sur la bobine créent un champ magnétique pulsé ; ce dernier va entraîner un mécanisme mécanique d'ouverture et de fermeture, pulsé à une fréquence de 10 Hz permettant au gaz de passer durant quelques centaines de μs. Le passage et le blocage du gaz

est assuré grâce à un petit embout en Téflon introduit dans la férrite mobile. A travers cette détente, nous avons alors un jet supersonique monocinétique, de divergence réduite (très directionnel), de débit important refroidi rotationnellement et vibrationnellement. Les températures rotationnelles des molécules dans ce jet sont de l'ordre de la dizaine de Kelvin [Douin, 1994]. La vanne pulsée utilisée au cours de ce travail possède une embase démontable permettant de disposer de plusieurs diamètres de tuyère (voir figure 3.4) qui peuvent aller de 0.05 mm à 3 mm (l'orifice utilisé souvent était de 900 μm). Cette dernière est montée avec un système de positionnement micro contrôle « trois axes » de type MTE 3250 (Méca 2000) qui permet de positionner l'orifice de la tuyère dans les trois directions de l'espace. Ceci est essentiel pour un bon alignement du faisceau moléculaire. Un système mécanique de vissage/dévissage externe de la tuyère a été installé par le service mécanique du laboratoire afin de régler le serrage de la vanne sous vide. Au cours de ce travail, nous avons utilisé un mélange d'Hélium (90%) et d'Argon (10%) et aussi de l'hélium pur. L'utilité de choisir ce mélange de gaz porteur sera discutée dans la section 3.3.

2.2 Les sources lasers

Le laser est évidemment l'outil de base de cette étude spectroscopique. Son profil temporel, spectral, énergétique et spatial conditionne la formation de notre faisceau d'ions. La stabilité des paramètres du faisceau laser a des conséquences directes sur la production des cations PAH et sur l'analyse qui s'en suit. Il est donc très important de caractériser précisément l'influence des paramètres du laser et de minimiser leurs fluctuations.

Etant donné que nous cherchons à mesurer les spectres électroniques des cations Naphtalène, 2-Méthyle Naphtalène ainsi que de leurs dimères homogènes, il nous a fallu un faisceau laser émettant dans l'UV [Poveda et al., 2010, 2011] pour préparer ces cations dans leur état fondamental. Pour ceci, nous avons utilisé dans un premier temps :

- **Un Continuum Surelite laser I-10** qui est un laser Nd^{3+} :YAG (Surelite I-10), de la marque Continuum, générant des impulsions à 1064 nm. La fréquence correspondante peut être doublée, triplée et quadruplée par des cristaux KDP, pour obtenir les différentes longueurs d'ondes : 532 nm, 355 nm et 266 nm qui a été utilisé pour l'étape de la photoionisation des PAHs étudiés.

- **Laser à colorant** [1] **Quantel TDL 50** qui est un laser à colorant, pompé à 532 nm avec environ 690 mJ par impulsion (de largeur ∼10 ns) par un laser à solide Nd :YAG doublé en fréquence de modèle Quanta-Ray Pro-250 de chez Spectra-Physics.

  Le faisceau du laser à colorant est muni d'un étage permettant la génération d'harmoniques du faisceau généré et éventuellement le mélange avec le faisceau pompe.

  Depuis un réservoir et à travers une cuve, on fait circuler la solution du colorant contenant le solvant (de l'éthanol dans notre cas) et la poudre du colorant spécifique, qui était dans notre cas la Fluorescéine 548 [2] et la Rhodamine 590 C [3]. Le doublage en fréquence a été effectué à l'aide d'un cristal, dont l'orientation est asservie continuellement par un système de deux photodiodes pour optimiser l'accord de phase. *Le choix d'utiliser ce laser n'était pas défini à l'avance mais c'était plutôt notre laser de secours au moment où il y a eu des pannes sur le Surelite.*

Une deuxième source laser, un oscillateur paramétrique optique (OPO), a été utilisée pour couvrir une large gamme spectrale allant du visible jusqu'au proche infrarouge (470 -1300 nm) dans l'étude de la photodissociation des complexes de

1. Les lasers à colorants sont des lasers utilisant des molécules organiques en solution en tant que milieu actif. Les molécules organiques présentes dans le colorant sont de grande taille et possèdent un quasi-continuum d'états vibroniques. Elles sont capables d'absorber efficacement un rayonnement incident et de le réémettre par fluorescence à plus grande longueur d'onde sur une plage relativement large.

2. Nous avons utilisé la Fluorescéine 548 pour avoir un meilleur rendement à 279 nm (environ 11mJ avec BBO 36°).

3. Nous avons utilisé Rhodamine 590 Chloride afin d'étendre notre gamme spectrale dans l'UV et d'avoir surtout un maximum d'énergie en sortie à 281 nm (<15mJ avec BBO 56°).

VdW de PAH_m^+-Ar_n ainsi obtenus. Le laser OPO [4] que nous avons utilisé pour enregistrer la totalité des spectres de photodissociation présentés au chapitre 4 est un laser commercial MOPO-730 de chez Spectra Physics. Il est pompé par un Quanta Ray Pro250 de la même marque. Tous les lasers sont cadencés à 10 Hz.

2.3 L'acquisition des données

Le signal transmis par le détecteur est préamplifié avant d'être envoyé sur un oscilloscope numérique Lecroy model LC584A dont la bande passante de numérisation est suffisamment élevée pour éviter une perte de résolution au niveau du spectre de masse. L'oscilloscope offre la possibilité de moyenner plusieurs spectres de masse afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. L'oscilloscope est interfacé via une interface graphique GPIB avec un micro-ordinateur. Plusieurs programmes développés sous Labview (National Instruments) par notre ingénieur informatique Danielle Furio ont été utilisés pour l'acquisition et la sauvegarde des spectres de masse et des spectres de photodissociation.

3 La conduite des expériences

3.1 Formation des cations PAH_m^+-Ar_n : photoionisation dans la détente

Après ce tour d'horizon sur l'ensemble du dispositif expérimental, nous allons dans cette section décrire de façon plus détaillée la méthode utilisée pour former

4. Le laser OPO est un dispositif laser accordable "tout solide" dont le principe repose sur le processus non linéaire de l'Oscillation Paramétrique Optique (OPO). C'est un processus non linéaire du second ordre, qui consiste à générer à partir d'une onde pompe intense à la fréquence ω_p suite à l'interaction avec un cristal de coefficient de susceptibilité non linéaire très grand, suivant un processus d'amplification paramétrique, deux ondes : une onde signal de fréquence ω_s et une onde complémentaire (ou *Idler*) de fréquence ω_c. En terme de photons, lors de l'interaction paramétrique, un photon pompe d'énergie $\hbar\omega_p$ s'annihile et donne naissance à un photon signal d'énergie $\hbar\omega_s$ et un photon complémentaire d'énergie $\hbar\omega_c$.

les complexes $PAH^+_{(m=1,2...)}$-$Ar_{(n=0,1,2...)}$ dans la chambre source, à savoir la photoionisation UV en sortie de tuyère au sein de la détente. Les espèces concernées sont précisément les deux cations PAH : Np^+, 2-$MeNp^+$ refroidis par détente supersonique, ainsi que leurs agrégats cationiques homogènes et leurs complexes avec l'Argon.

L'avantage principal de cette technique de photoionisation est qu'elle permet de préparer le cation PAH considéré en utilisant un seul laser dont la longueur d'onde n'a pas besoin d'être accordée finement, au lieu de deux lasers accordables précisément. Si on la compare à l'ionisation par canon à électrons (que nous avons mise en oeuvre au début de ce travail) elle apparaît également simple et très efficace. En effet la plupart des molécules PAH ont :

- une grande section efficace d'absorption dans l'UV [Cignoli et al., 1992].
- un potentiel d'ionisation compris entre 7 et 9 eV, ce qui est facilement accessible expérimentalement via un processus d'absorption à deux photons UV d'énergie comprise entre 3.5 et 4.5 eV.

En pratique nous avons utilisé un faisceau laser UV à 266 nm fourni par la quatrième harmonique d'un laser YAG "Continuum Surelite laser I-10" équipé de deux cristaux doubleurs successifs, indépendamment de la nature du PAH étudié. Au moment des pannes survenues au niveau du cristal quadrupleur sur ce dernier, nous l'avons remplacé par un faisceau UV à 279 ou 281 nm généré par doublage de fréquence à partir d'un laser à colorant "Quanta-Ray Pro-250" de chez "Spectra-Physics" pompé par la deuxième harmonique (532 nm) d'un laser Nd :YAG.

Pour illustrer le processus d'absorption à deux photons mis en oeuvre, je vais prendre l'exemple du Naphtalène (équation 3.1 et figure 3.5). La méthode consiste à absorber deux photons séquentiellement : un premier photon UV avec une énergie de 4.66 eV va faire passer la molécule de Naphtalène de son état électronique fondamental S_0 vers un état vibrationnel excité du deuxième état électronique excité S_2. Suite à l'absorption d'un deuxième photon UV, la molécule passe vers un

état superexcité, qui relaxe de façon ultra-rapide en formant un cation moléculaire et un électron libre [Poveda et al., 2010], soit :

$$C_{10}H_8 \xrightarrow{2h\nu} (C_{10}H_8)^+ + e^- \tag{3.1}$$

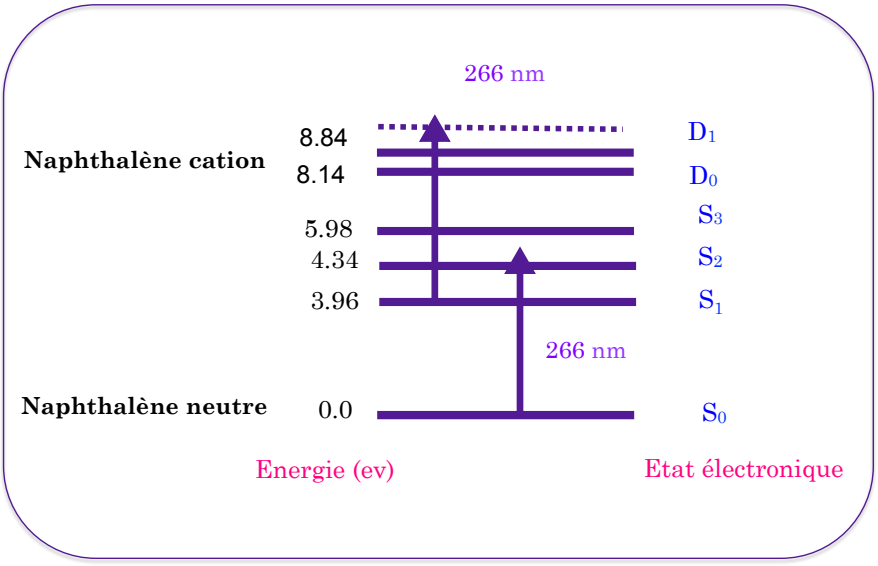


FIGURE 3.5: Etat électronique, énergie et nombre de photons absorbés au cours de la photoionisation UV à 266 nm de l'espèce Naphtalène.

L'ionisation des molécules et/ou des agrégats Np_m^+-Ar_n doit se faire dans la zone qui se trouve juste devant l'orifice de la vanne pulsée. Le faisceau laser arrive perpendiculairement à la direction d'expansion du jet supersonique, frôlant l'orifice de la vanne pulsée (à moins de 4mm, voir figure 3.6). De la faiblesse de cette distance dépend l'efficacité à former des complexes et agrégats, à relaxer par collisions l'énergie interne en excès éventuelle déposée lors de la photoionisation, et plus généralement à refroidir ces espèces. Cette étape doit bien sûr être synchronisée avec le temps d'ouverture de la vanne (voir plus loin la synchronisation de toutes les étapes de cette expérience qui sera discutée dans la section 3.2.3).

Le faisceau d'ions (agrégats de VdW de Np_m^+-Ar_n) ainsi préparé dans la chambre source, pénètre dans la chambre de détection des ions (spectromètre de masse à temps de vol) à travers l'écorceur (figure 3.7), petit cône métallique préformé, à profil parabolique, ouvert en son sommet par un trou de quelques mm de diamètre. Grâce à la forme de ce *skimmer*, on peut prélever le faisceau moléculaire

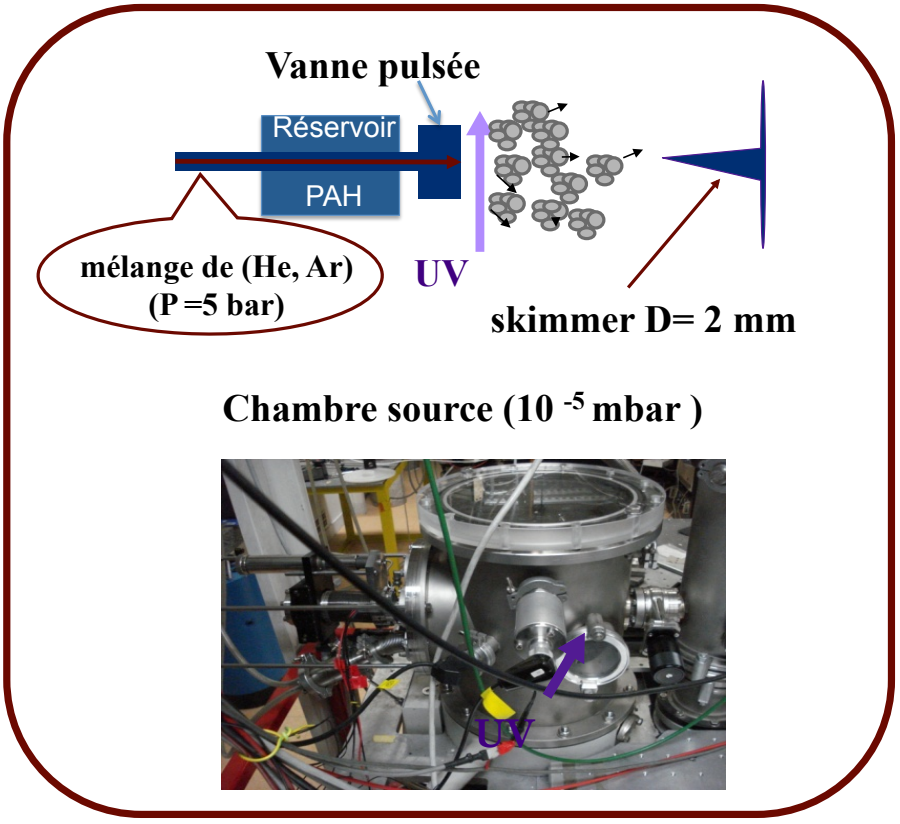


FIGURE 3.6: Schéma de la vanne, la zone d'interaction des agrégats de VdW avec le laser de photoionisation UV et le skimmer. Photo de l'extérieur de la chambre source.

quasiment monocinétique sans créer d'onde de choc dans le jet supersonique (en pratique on prélève le coeur de la détente). Le choix du diamètre de l'orifice du skimmer est un paramètre très important. En effet nous avons obtenu un signal d'ions trois fois plus fort en augmentant ce diamètre de 1 à 2 mm.

3.2 Fonctionnement du spectromètre de masse et synchronisation

3.2.1 Zones d'extraction et d'accélération

La première zone du spectromètre de masse, appelée zone d'extraction, permet d'extraire les cations du faisceau moléculaire formé dans la chambre source pour

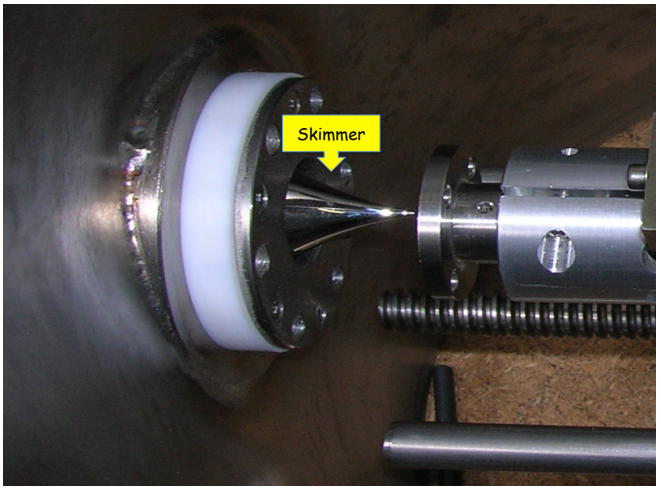


FIGURE 3.7: Photo de l'ensemble vanne - Skimmer.

leur donner une trajectoire verticale vers le tube de vol libre (voir figure 3.3). Nous avons appliqué des tensions négatives sur les deux plaques horizontales V_2 et V_3 ($|V_2| < |V_3|$) de façon à créer un champ électrique vertical dirigé vers le haut afin d'extraire les cations issus de la photoionisation (voir section précédente). D'après le schéma de Wiley et McLaren [Wiley and McLaren, 1955], une deuxième zone d'accélération, située entre les plaques V_2 et V_0, avec un électrode intermédiaire V_1 qui la sépare en deux sections, permet d'optimiser la résolution temporelle (distribution des temps d'arrivée des ions de même masse) pour un emplacement donné du détecteur. Ces étages d'accélérations correspondent à des plaques horizontales et parallèles, à chacune desquelles une tension différente est appliquée, la dernière étant reliée à la masse ($V_0 = 0$ V). Les différentes tensions appliquées sont ajustées à l'aide de quatre alimentations haute tension stabilisées, capables de fonctionner en régime pulsé. A travers cette succession de champs électriques créés dans les zones d'extraction-accélération, les ions formés dans la détente supersonique vont être accélérés vers la zone de vol libre (équipotentielle V= 0 V), et analysés en masse au moyen de leur temps d'arrivée sur le détecteur.

3.2.2 Zone de vol libre

Une correction, dans le plan horizontal, de la trajectoire des ions est assurée grâce à deux dispositifs déflecteurs électrostatiques, situés juste au dessus de la

plaque V_0, consistant chacun en deux plaques parallèles verticales dont l'une est reliée à la masse et l'autre est portée à la tension V_{DEF}. Ces deux jeux de plaques déflectrices, parallèles à la direction principale du faisceau d'ions formé et orthogonales entre elles, servent à corriger la trajectoire des cations dans le plan horizontal par ajustement des tensions $V_{\parallel}$ ou $V_{\perp}$, de manière à optimiser le signal fourni par le détecteur.

Les ions qui entrent dans la zone de vol libre ont une certaine distribution de vitesses, qui est due principalement à leur distribution initiale au moment de leur formation. Après extraction-accélération, cette distribution crée une divergence, qui risque d'engendrer une perte d'ions arrivant sur le détecteur. Pour compenser cet effet et focaliser le faisceau d'ions vers le détecteur, on utilise trois électrodes cylindriques placées l'une après l'autre sur l'axe de vol, formant une lentille électrostatique. Les électrodes marginales sont reliées au même potentiel (à la masse pour assurer un champ électrique nul dans la zone de vol libre), tandis que sur le cylindre central on applique une tension appelée V_{EINZEL}. Dans cette configuration, la lentille électrostatique focalise les ions sur le détecteur sans en modifier l'énergie cinétique, donc la vitesse sur l'axe de vol. De plus, la distance focale de cette lentille est ajustable par l'intermédiaire de ce potentiel V_{EINZEL}.

La différence entre l'énergie cinétique verticale initiale de l'ion E_{ci}, très faible, et son énergie cinétique à l'entrée de la zone de vol libre E_{cf} est définie par :

$$E_{cf} - E_{ci} = qL_{ext}E_{ext} + qL_{acc}E_{acc} \tag{3.2}$$

où E_{ext} et E_{acc} sont les champs électriques dans la zone d'extraction et la zone d'accélération, q représente la charge de l'ion concerné, L_{ext} etL_{acc} représentent les longueurs respectives des deux zones (extraction et d'accélération), avec un temps de vol qui est égal à :

$$t_{vol} = t_{Lext} + t_{Lacc} + t_L. \tag{3.3}$$

L est la longueur de la zone de vol libre, à savoir 1.2 m dans notre cas.

Dans la zone de vol libre, équipotentielle, l'énergie cinétique des ions reste constante, égale à celle acquise par ces derniers à la sortie de la zone d'accélération, soit $E_{cf} - E_{ci} = qU$. Cette énergie étant la même pour tous les ions pour tous les ions de même charge, leur vitesse va dépendre uniquement de leur masse. Ainsi les plus légers seront plus rapides que les plus lourds. On peut donc exprimer la vitesse v des ions en fonction de leur rapport charge/masse, q/m. Soit :

$$v^2 = 2qU/m \tag{3.4}$$

Le temps de vol libre étant

$$t_L = L/v \tag{3.5}$$

la masse m peut exprimer comme :

$$m = 2qUt_L^2/L^2 \tag{3.6}$$

Le temps de vol final, qui inclut le temps passé dans les zones d'extraction et d'accélération, dépendra donc essentiellement du rapport q/m.
En pratique, on a également un retard constant dû au transfert du signal depuis le détecteur vers l'oscilloscope, que l'on doit ajouter au temps de vol calculé ci-dessus. Ainsi :

$$t_{total} = K\sqrt{\frac{m}{q}} + t_{retard} \tag{3.7}$$

expression dans laquelle $K \simeq L/\sqrt{2U}$ est un coefficient qui dépend uniquement des paramètres du spectromètre.

Cette formule 3.7, qui relie la masse des ions à leur temps d'arrivée, est à la base de la calibration en masse. La même formule nous permet également d'estimer le pouvoir de résolution du spectromètre (c'est-à-dire sa capacité à séparer deux pics proches) à partir de la résolution temporelle effective δt.

$$R = m/\delta m = t/2\delta t \tag{3.8}$$

En pratique sa valeur correspond à la masse d'un ion qui peut être distingué d'un autre dont la masse diffère d'une *uma*. Le pouvoir de résolution pratique dépend en plus de l'homogénéité des champs électriques appliqués, et de la qualité de collimation initiale des ions détectés. Dans le cas de notre montage il est voisin de **500**.

Après la phase de séparation temporelle des ions de masses (ou d'énergies cinétiques) différentes, le courant ionique ainsi récupéré est transformé en un signal mesurable à travers le détecteur MCP (Micro-Channel Plate) installé au bout de la zone de vol libre. Il est composé par des galettes de micro-canaux montées en chevron. La tension typique utilisée pour alimenter le détecteur est comprise entre -1800 et -2000 V. Ces galettes vont produire et multiplier des électrons issus de l'impact des ions, générant ainsi un courant électrique mesurable via l'impédance d'entrée d'un préamplificateur rapide, lui-même relié à un oscilloscope numérique. Les spectres bruts obtenus sont des spectres de temps de vol représentant un nombre de particules détectées en fonction de leur temps de vol. Pour les transformer en spectre de masse, il reste à calibrer la relation temps d'arrivée - masse des ions.
Le signal enregistré au niveau de l'oscilloscope sous la forme d'une fonction intensité/temps pour chaque paquet d'ions de même masse m, en supposant qu'il

s'agit de monocations (q= e ; e est la charge de l'électron), peut être recalibré en fonction de la masse grâce à l'équation déduite de l'équation 3.7 :

$$m = X(t + \Delta\tau)^2 \tag{3.9}$$

m est la masse, t est le paramètre temps, $\Delta\tau$ est le décalage entre le temps réel (de détection des ions) et le temps mesuré. Le paramètre X est le facteur de calibration du spectromètre.
Il est possible à partir de pics connus d'étalonner l'ensemble du spectromètre.
La calibration en masse permet la détermination du couple (X, $\Delta\tau$). Elle est déduite en identifiant deux pics correspondant à des espèces connues, présentes dans le faisceau moléculaire. En pratique, le coefficient X propre à notre spectromètre de masse est de l'ordre de 245.10^9 u.m.a. s^{-2}, alors que $\Delta\tau$ est de l'ordre de 0.454 μs. Ainsi, on peut passer de l'échelle temporelle à une échelle en masse pour pouvoir identifier les différentes espèces ionisées présentes dans le faisceau moléculaire.

3.2.3 Synchronisation

Pour mener à bien toutes les étapes expérimentales à savoir le refroidissement par détente supersonique, la photoionisation, puis la photodissociation des complexes formés, nous avons besoin d'établir une synchronisation temporelle précise de toutes les étapes entre elles.

En premier lieu la synchronisation des différentes sources laser (dont la largeur d'impulsion de chacune est de $\sim$ 10ns) à une précision de l'ordre de la nanoseconde est indispensable. Pour cela, on utilise un Générateur d'Impulsion Numérique Informatisé, appelé GINI, développé au laboratoire par le service électronique. Il permet de synchroniser jusqu'à 15 appareils différents à partir d'un signal d'entrée, ou en interne (à partir d'un signal d'horloge). L'interfaçage est réalisé grâce à un programme LabView permettant de régler indépendamment les retards, les largeurs d'impulsion, les amplitudes des signaux et les dépendances entre les voies.

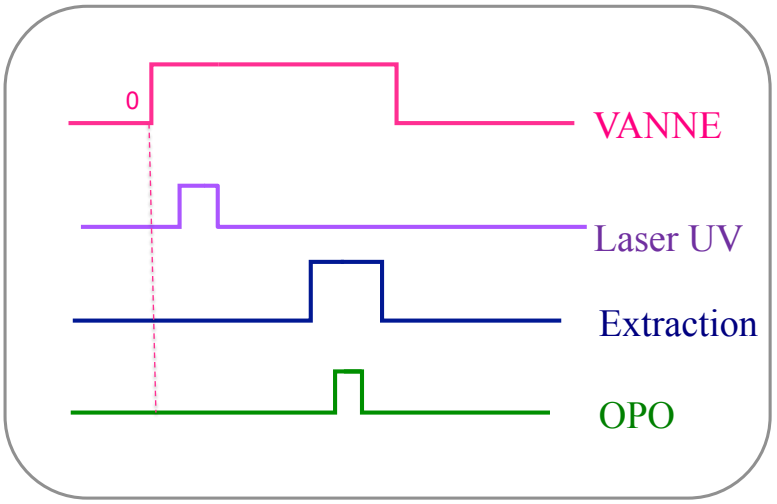


FIGURE 3.8: Chronogramme de la synchronisation utilisée en photoionisation UV en sortie de tuyère - spectromètre de masse à temps de vol.

Une deuxième centrale laser CLAS ("centrale laser astrophysique"), développée aussi au laboratoire par le service électronique, a été utilisée. Elle remplit cette fonction et permet de régler les retards entre les sources lasers à la nanoseconde près.

Un chronogramme de l'ensemble de la synchronisation est présenté sur la figure 3.8. Nous convenons de choisir une origine des temps à l'instant d'ouverture de la vanne. Pour obtenir des cations de PAH froids, on doit les former au tout début de la détente, pour cela, on ajuste le passage du faisceau au plus près du plan de sortie de la tuyère. Le laser de photoionisation UV doit arriver lorsque la détente est établie (on choisit $\sim 20\mu$s après le début d'ouverture de la vanne).

Ces ions voyagent avec la vitesse du faisceau moléculaire sur une distance d'environ 50 cm. Pour une détente dans l'hélium à travers une tuyère à température ambiante (v $\sim$ 1700 ms^{-1}) le temps passé pour atteindre la zone d'extraction est voisin de 300 μs. L'ajustement précis de l'instant du début de l'extraction se fait en optimisant directement le signal d'ions parents à partir du générateur d'impulsions. Ceci étant fait, il faut à présent photodissocier les ions parents et être capable d'en distinguer les ions fragments. Si ces derniers subissent exactement la même séquence d'accélération que les ions parents, ils seront naturellement détectés aux

instants qui caractérisent leurs masses réelles m_f ($m_f < m_p$), f pour fragment et p pour parent). Si par contre on les crée à un instant postérieur au début de l'extraction, grâce à un léger retard de l'impulsion du laser de photodissociation (par rapport à l'extraction), ils sont créés au cours de la trajectoire parabolique des parents. En conséquence leur temps de vol de fragments, à vitesse v_f, est augmenté par le temps passé [t_{OPO}-t_{extr}] à une vitesse de parents v_p ($v_p < v_f$). Ils apparaîtront donc séparément sur le spectre de temps de vol.

3.3 Photodissociation et protocole d'enregistrement des spectres

Dans cette section, nous allons décrire le principe de la technique de photodissociation de ces agrégats qui nous a permis d'effectuer une étude spectroscopique des deux monocations : ($Naphtalène^+$) cation de la molécule Naphtalène, et ($2-Méthyle-Naphtalène^+$) cation de la molécule de 2-Méthyle-Naphtalène, ainsi que les agrégats homogènes de chacune de ces deux molécules.

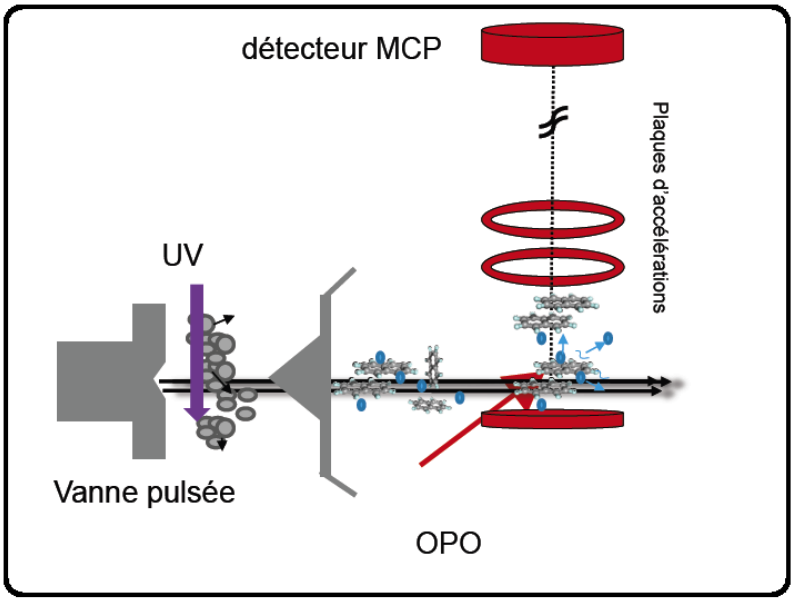


FIGURE 3.9: Vue schématique du dispositif combinant le faisceau moléculaire et le laser de photodissociation, couplés à un analyseur sélectif en masse, qui nous a permis de mesurer la totalité des spectres de photodissociation présentés dans ce mémoire.

3.3.1 Identification des filiations parent-fragment

Comme évoqué au chapitre 1, cette technique est bien adaptée pour la mesure du spectre électronique d'un cation PAH^+ isolé. En effet, l'absorption d'un photon résonnant dans l'ion du complexe de VdW PAH$^+$-Ar$_n$ entraîne l'éjection d'un ou de plusieurs atomes de gaz rare. Etant donné, le changement du rapport masse/charge induit par cette éjection, la détection de ce processus résonnant à un photon est aisément réalisable par la technique de spectrométrie de masse.

La mise en oeuvre expérimentale utilisée pour obtenir la variété des spectres de photodissociation (qui seront présentés au chapitre 4) est schématisée sur la figure 3.9. Le laser OPO vient intercepter le faisceau d'ions dans la zone d'extraction (entre les deux plaques V_2 et V_3 dans la chambre d'analyse) afin de photodissocier les complexes $PAH_m^+ - Ar_n$ formés dans la chambre source. Ainsi, les différents ions accélérés passent dans le tube de vol libre jusqu'à ce qu'ils parviennent au détecteur sur lequel nous collectons le courant d'ions qui sera converti en un spectre de masse. Le spectre de masse de la figure 3.10 correspond à un spectre de masse

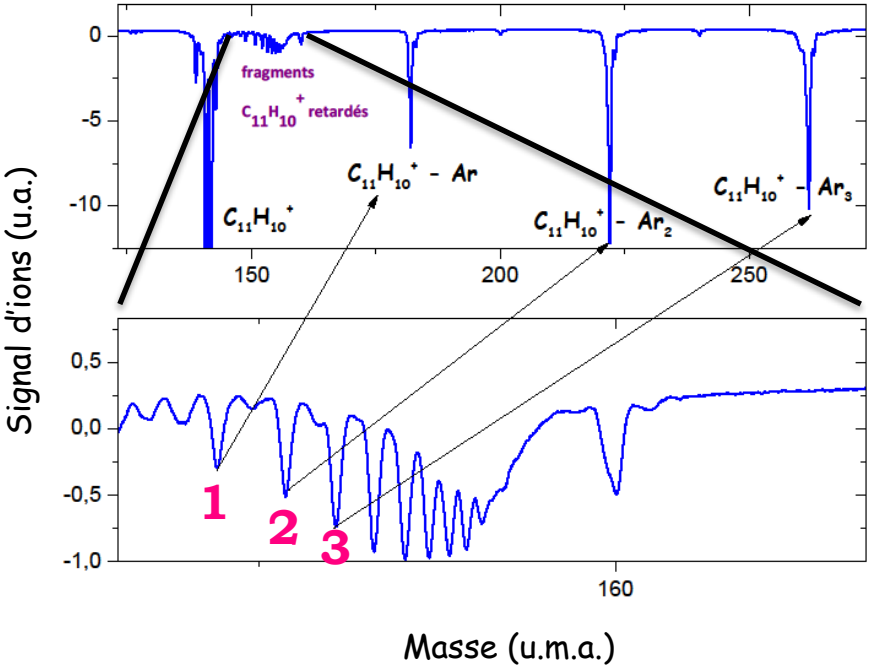


FIGURE 3.10: Spectre de masse des complexes $C_{11}H_{10}^+$-Ar_n accompagné d'un zoom sur les signaux de leurs fragments.

intégré, enregistré au cours d'un balayage en longueur d'onde. Sur ce dernier nous avons plusieurs complexes de VdW de $2-MeNp^+-Ar_n$:

- Le premier pic $C_{11}H_{10}^+$ (saturé) correspond au cation $2-MeNp^+$ (il ne dissocie pas).
- Le deuxième pic (fin) $C_{11}H_{10}^+$-Ar correspond au cation $2-MeNp^+-Ar$ que nous allons appeler le pic d'un parent.
- Le troisième pic $C_{11}H_{10}^+$-Ar_2 correspond au cation $2-MeNp^+-Ar_2$ que nous allons appeler le pic d'un parent.
- Le quatrième pic $C_{11}H_{10}^+$-Ar_3 correspond au cation $2-MeNp^+-Ar_3$ que nous allons appeler le pic d'un parent.

Nous appelons **un signal parent** tout signal formé pendant l'étape de photo-ionisation UV en l'absence de fragmentation (de laser de photodissociation). Ce dernier s'enregistre après avoir passé les deux zones d'extraction et d'accélération sans avoir subi aucune fragmentation (ou absorption de photons). Ce signal va être un signal de référence pour identifier le reste des signaux.

Contrairement aux signaux de parents, **les signaux de fragments** résultent de la dissociation des complexes $2MeNp^+$-Ar_n. Entre le premier et le deuxième parent du spectre de masse de la figure 3.10, nous avons une série de pics qui correspondent aux signaux de fragments consécutifs à l'absorption d'un photon visible résonnant (provenant du laser OPO). Tous ces fragments ont la même masse (celle du $2MeNp^+$) mais leurs parents avaient acquis des vitesses différentes dans le début de l'accélération avant de voir le laser de photodissociation.

- Le pic numéro 1 correspond à un fragment issu du parent $2MeNp^+-Ar$ qui a perdu un atome d'Argon.
- Le pic numéro 2 correspond à un fragment issu du parent $2MeNp^+-Ar_2$ qui a perdu deux atomes d'Argon.
- Le pic numéro 3 correspond à un fragment issu du parent $2MeNp^+-Ar_3$ qui a perdu trois atomes d'Argon.

Les trois pics 1, 2 et 3 correspondent à un même type de fragment qui est le $2MeNp^+$ retardé. La séparation entre ces signaux et le parent 2MeNp$^+$ de même

masse est devenue possible grâce au retard qu'on place entre le temps de début d'extraction et le temps d'arrivée du laser OPO. Pour ceci, nous avons besoin d'organiser ces différentes étapes selon un chronogramme de synchronisation bien adapté (voir figure 3.8). La séparation d'un signal de fragment de celui du parent de même masse ($C_{11}H_{10}^+$ dans cet exemple) est d'autant plus grande que la différence de masse, $m_p - m_f$ du couple parent-fragment considéré est élevée, comme on le voit sur la figure 3.10.

3.3.2 Protocole d'enregistrement des spectres de photodissociation, en longueur d'onde

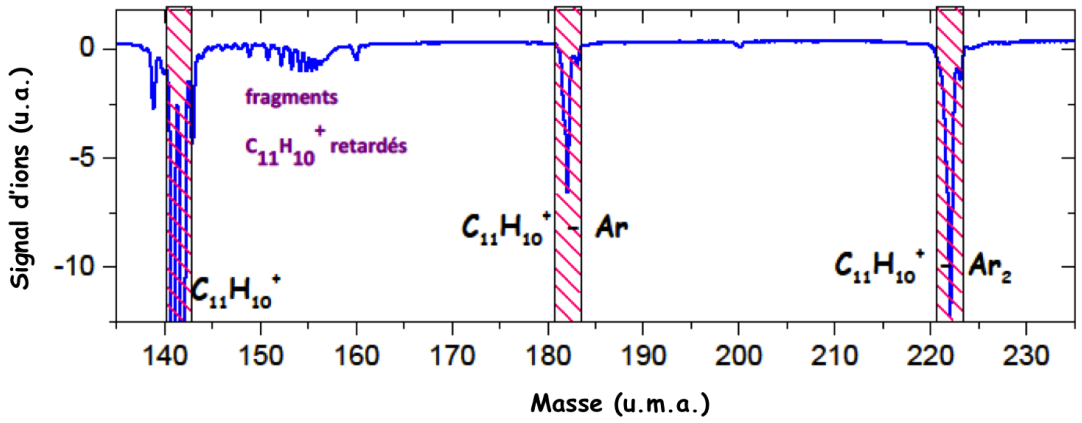


FIGURE 3.11: Schéma illustrant le placement des portes "automatiques" sur les signaux de parents.

L'enregistrement des spectres de photodissociation nécessite le passage par un certain nombre d'étapes. Après avoir optimisé le spectre de masse global, qui comprend (après calibration en masse) des signaux de parents et de fragments, nous pouvons alors enregistrer simultanément les spectres d'efficacité de photodissociation en longueur d'onde et le spectre de masse intégré au cours du balayage du laser. Etant donnée la relative faiblesse des signaux sur les fragments, l'optimisation de ce signal est la tache la plus sensible ; elle nécessite beaucoup de temps vu qu'on doit optimiser le signal de fragment qu'on cherche à étudier (tout dépend de la voie de fragmentation qu'on cherche à analyser ; les différentes voies seront évoquées ultérieurement au chapitre 4.

En effet, cette étape consiste à se fixer sur une longueur d'onde résonnante et à bien optimiser la taille du faisceau laser de photodissociation au niveau du croisement avec le faisceau d'ions (ajustée à l'aide d'un diaphragme d'ouverture ∼3mm placé à l'entrée de la chambre d'extraction). Il faut aussi optimiser la densité d'énergie du faisceau laser OPO (pour cela, si on travaille dans l'infrarouge, on place une lentille juste à la sortie de l'OPO, afin d'avoir une tache plus concentrée). L'optimisation du signal de fragment nécessite aussi quelques tests qui consistent à varier l'énergie du faisceau laser OPO de manière à éviter toute saturation sur le signal. Ainsi on essaye de choisir l'énergie laser la plus adaptée en fonction de pourcentage de perte observé sur le signal de parents. Enfin, il faut optimiser la valeur du retard entre le temps de début d'extraction et le temps d'arrivée du laser OPO, lequel doit être choisi différemment en fonction de la masse de l'espèce qu'on cherche à analyser.
Pour les fragments des parents monomères $Np^+ - Ar_n$, le retard était compris entre 1.6 et 1.8 μs, alors que pour les agrégats homogènes de $Np_2^+ - Ar_n$, il était compris entre 1.8 et 2.3 μs. Concernant le 2-$MeNp^+$ le retard pour les monomères était compris entre 1.8 et 2μs alors que pour les agrégats ils étaient entre 2.6 et 2.8μs. Après avoir optimisé ces différents signaux, nous arrivons à la dernière étape qui nécessite de placer deux types de "portes" : portes dites "automatiques" (pour les parents) et portes "manuelles" (placées individuellement pour chaque fragment). Ces différentes portes permettent de réaliser une intégration sur l'aire de chaque pic du parent (voir figure 3.11) et du fragment (voir figure 3.12) lors du balayage du laser en fonction de la longueur d'onde sur une région spectrale bien déterminée.

L'appellation portes "automatiques" provient du fait qu'elles sont placées automatiquement par le programme d'acquisition (les agrégats étudiés étant du type $PAH_m^+ - Ar_n$ nous avons juste à spécifier les valeurs de m et n et la masse du PAH étudié après l'étape de calibration en masse.

Sur ces différentes portes automatiques vont s'enregistrer les signaux des parents. Lors du balayage en longueur d'onde du laser OPO, les résonances vont apparaître en déplétion (c'est-à-dire la disparition du signal parent), comme on peut le voir sur la figure 3.13). Après avoir placé les portes automatiques, nous

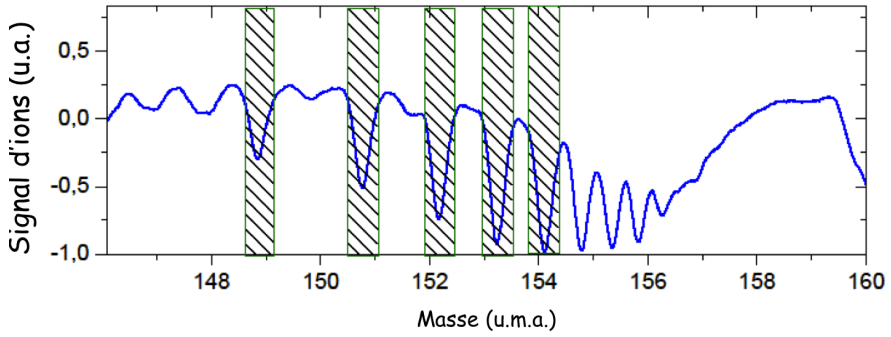


FIGURE 3.12: Schéma illustrant le placement des portes manuelles sur les signaux de fragments.

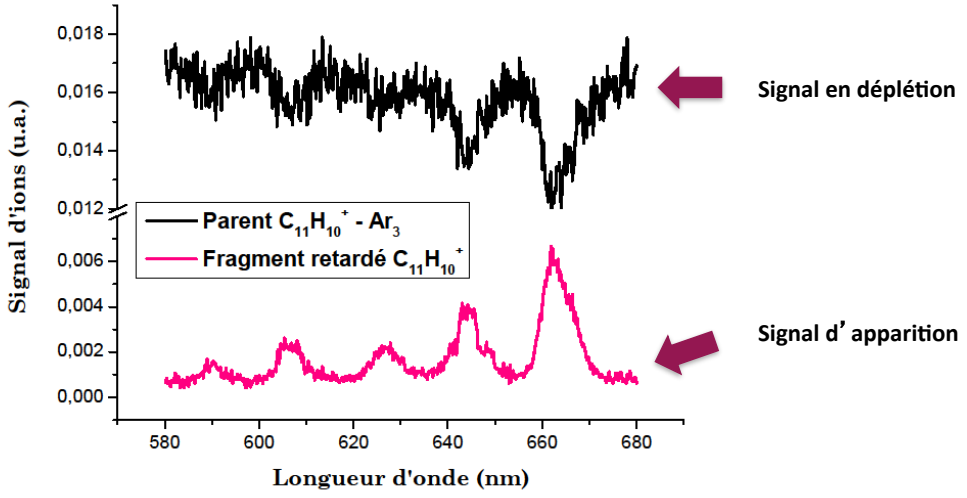


FIGURE 3.13: Schéma illustrant le placement des portes manuelles sur les signaux de fragments.

procédons au placement des portes "manuelles" qui concernent les pics des fragments. Le signal enregistré à travers ces portes en fonction de la longueur d'onde est le signal en apparition (voir figure 3.13). La perte sur le parent est traduite par le signal qui apparait sur le fragment et c'est à partir de ce rapport entre les deux signaux que l'on déduit le spectre d'efficacité de photodissociation. L'examen préalable de ces rapports à une longueur d'onde donnée avant balayage peut servir de guide pour distinguer tel parent de tel fragment.

Au cours d'un balayage, nous mesurons l'énergie du faisceau laser généré par l'OPO à chaque pas en longueur d'onde avec une photodiode placée juste à la sortie de la chambre d'extraction. L'examen attentif de la figure 3.13 permet de remarquer

que le signal d'apparition de la voie fragment inscrit les résonances sur un fond nul (ou "noir"), alors que le signal de déplétion de la voie parent les inscrit sur un fond non nul (ou "blanc") correspondant au nombre d'ions créés initialement pour le canal de masse choisi. En conséquence le rapport signal sur bruit est bien meilleur sur les fragments que sur les parents, comme il est visible sur la figure 3.13.

3.4 Synthèse

Par le biais de ce dispositif expérimental, nous avons pu enregistrer la totalité des spectres de masse et des spectres de photodissociation des complexes de VdW du type 2-$MeNp_m^+$-Ar_n et Np_m^+-Ar_n qui seront présentés au chapitre suivant.
A travers ces spectres, nous pourrons d'une part accéder aux propriétés spectroscopiques des espèces, d'autre part remonter à des informations sur la dynamique inter- et intramoléculaire qui accompagne la photoexcitation.

Chapitre 4

Spectroscopie électronique des cations PAH_m^+

"Il faut toujours viser la lune car même en cas d'échec on atterrit dans les étoiles."

Oscar Wilde

1 Préambule

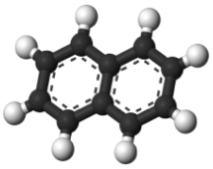
Comme nous l'avons déjà discuté auparavant, l'obtention de spectres électroniques de cations PAH^+ en phase gazeuse est une voie incontournable à explorer pour confirmer (ou non) la candidature de chacun en tant que porteur de DIBs. Etant donné le peu de données expérimentales existant sur les PAH méthylés (dont la présence est pourtant suggérée dans de nombreux environnements interstellaires), ainsi que sur les agrégats de PAH_m^+ qui ont été proposés comme modèle des VSG présents dans le MIS (voir chapitre 1), nous avons focalisé notre attention sur :

- Les trois cations monomères PAHs : Naphtalène, 2-Méthyle-Naphtalène et 1-Méthyle-Naphtalène dans le domaine du visible (transitions $D_2 \leftarrow D_0$).

- Les cations dimères homogènes des deux premières espèces dans les régions visible et proche infrarouge.

L'ensemble des spectres électroniques présentés ici ont été obtenus avec la méthode de photodissociation des complexes de VdW de PAH_m^+-Ar_n, préparés par la méthode photoionisation UV dans le jet (voir chapitre 3).

Naphtalène - motivations



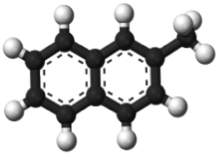
La molécule de Naphtalène (Np) est la plus petite molécule PAH : de formule $C_{10}H_8$, elle est constituée de deux cycles benzéniques adjacents. Sa configuration d'équilibre est de symétrie D_{2h}. La molécule de Naphtalène est une molécule privilégiée par la communauté astrophysique, astrochimiste, mais aussi par notre équipe.
Elle a fait l'objet de très nombreuses études, tant sur le plan expérimental que théorique [Beck et al., 1980; Andrews et al., 1982; DeWitt and Levis, 1999]...

En particulier, la spectroscopie électronique de la molécule neutre a été étudiée à très haute résolution [Joo et al., 2002] et elle peut aussi être considérée comme molécule modèle pour de nombreuses études spectroscopiques. Cette molécule reste également un prototype de PAH pour toute étude spectroscopique [Yoshida et al., 2009]. Elle a été proposée comme étant une molécule PAH modèle pour l'analyse du comportement de l'interaction photon - molécule afin de mieux comprendre ce phénomène dans les molécules PAH et ainsi remonter au phénomène de fragmentation des cations PAH [Poveda et al., 2010]. Elle est considérée aussi comme un PAH modèle pour l'étude des agrégats de petits PAH neutres et cations, que se soit en théorie ou en expérience [Tsuchida et al., 1989; Saigusa et al., 1992; Inokuchi et al., 1995; Benharash et al., 1999; Fujiwara and Lim, 2003; Gilliéron et al., 2007]. Les trois premières transitions électroniques de la molécule neutre vers les états S_1, S_2, S_3 ont été mesurées dans la région du proche UV [McConkey et al., 1992]. La première transition $S_1 \leftarrow S_0$ correspond à un énergie de 3.94 eV [Poveda et al., 2010]. La deuxième transition $S_2 \leftarrow S_0$ correspond à une énergie de 4.34 eV. La

plus intense de ces transitions sera $S_3 \leftarrow S_0$ qui se situe à 5.62 eV. Des études de très hautes précision ont été réalisées sur la première transition [Joo et al., 2002]. Cette molécule possède un potentiel d'ionisation de 8.13 eV intermédiaire entre celui du benzène (9.24 eV) et de la majorité des autres molécules PAHs (de 7 à 8 eV). Le spectre visible du cation Naphtalène a été obtenu en matrice de gaz rare [Andrews et al., 1982; Salama and Allamandola, 1991]. Ultérieurement, le spectre du cation a été obtenu en phase gazeuse en jet supersonique grâce à une technique de formation sélective du cation froid [Bréchignac and Pino, 1999; Pino et al., 1999], puis par CRDS [Romanini et al., 1999; Biennier et al., 2003, 2004].

2-Méthyle-Naphtalène - motivations

Comme évoqué au chapitre 1, les PAHs méthylés sont pertinents et intéressants à étudier dans un contexte astrophysique.



La molécule 2-Méthyle-Naphtalène (2-MeNp ou α-MeNp) reste aussi une petite molécule PAH puisqu'elle est un dérivé substitué du Naphtalène de formule $C_{11}H_{10}$. Il existe deux atomes de carbone de positions non équivalentes dans le Naphtalène. C'est sur le carbone numéro 2 qu'un groupement méthyle est lié, comme son nom l'indique. Sa configuration d'équilibre est généralement traitée dans le groupe de symétrie C_s.
Le spectre d'absorption UV du neutre froid a été obtenu par [Hayes and Small, 1982, 1983], par fluorescence induite par laser [Thornberg and Maple, 1984], par fluorescence dispersée par [Warren et al., 1984], puis par [Honovich et al., 1985], préparé dans un cristal à basse température et excité par deux photons puis détecté par spectrométrie de fluorescence [Thornberg and Maple, 1985; Jacobson et al., 1987]. Enfin , la structure fine du neutre refroidi en jet supersonique a été rapporté par [Borisevich et al., 2006].

Les premières études en phase gazeuse sur le cation 2-MeNp$^+$ remontent aux années 70 où [Dunbar and Klein, 1976] ont obtenu le premier spectre électronique

du cation en phase gazeuse. Ces travaux sont suivis par la spectroscopie d'absorption du cation en matrice d'Argon par [Andrews et al., 1982]. Une nouvelle étude en phase gazeuse par l'équipe de Dunbar utilisant la photodissociation au seuil et l'ionisation par échange de charge [Honovich et al., 1985] est publiée trois ans plus tard, suivie par le travail de [Syage and Wessel, 1987] en utilisant la spectroscopie de photodissociation résonante en détente supersonique.

L'effet de la rotation interne du méthyle a été étudié théoriquement en utilisant une méthode de chimie quantique par [George et al., 1988]. L'étude expérimentale et théorique réalisée par [Tan et al., 1991] a classé le conformère e-s ("eclipsed-staggered") comme étant le conformère le plus stable. L'étude de la rotation interne par des calculs ab initio par [Nakai and Kawamura, 2000] a permis d'interpréter et de comprendre la variation des barrières d'énergie pour les deux dérivés méthylés du naphtalène. Le spectre électronique du neutre froid en phase gazeuse (à une température rotationnelle de 50K) a été étudié en haute résolution par [D'yachenko et al., 2007].

Les premières informations sur le cation 2-$MeNp^+$ ont été apportées par la spectroscopie d'absorption en matrices vitreuses à 77K dés 1960 [Hoijtink et al., 1960; Hoijtink and Zandstra, 1960]. Ces études furent reprises en 1967 par Badger [Badger et al., 1967; Badger and Brocklehurst, 1968, 1969] puis par Shida et Iwata [Shida and Iwata, 1973] en utilisant des techniques analogues. Et le spectre en matrice de gaz rare [Andrews et al., 1982] est publié en 1982. L'étude spectroscopique effectuée par Dunbar [Dunbar and Klein, 1976] en 1976 est la première étude en phase gazeuse, amenant au spectre de photodissociation en phase gazeuse des deux isomères cations Méthyle-Naphtalène entre 800 et 250 nm en utilisant la spectrométrie de masse à Résonance Cyclotronique Ionique [Dunbar, 1976; Fu et al., 1976]. Elle a permis d'identifier les diverses transitions électroniques permises. Cependant, elle reste limitée en raison des différents effets de la matrice (élargissements déplacements) d'une part et pour exploiter la structure vibrationnelle et donner des attributions convaincantes pour chaque espèce, car les bandes

observées en phase gazeuse sont très larges, en raison du caractère multiphotonique de la photodissociation.

Les travaux entrepris

La motivation principale pour mener cette étude spectroscopique sur ces deux cations ainsi que leurs agrégats homogènes est liée à leur intérêt astrophysique. Mais comme évoqué dans le chapitre 1, la technique de production des cations PAHs adoptée auparavant par notre équipe [Bréchignac and Pino, 1999; Pino, 1999; Pino et al., 2001; Brechignac et al., 2001]... combinée à la technique de refroidissement par détente supersonique couplée à la spectrométrie de masse repose sur une ionisation bi-photonique résonnante à deux couleurs (R2P2CI [1]). Bien qu'elle soit optimale pour la sélectivité de la préparation des cations dans leur état vibrationnel fondamental (un premier photon résonne avec un niveau vibronique du premier état excité S_1 du complexe PAH-Ar_n choisi, un deuxième photon apporte l'énergie complémentaire pour ioniser ce même complexe dans l'état D_0 (v=0) du cation correspondant), elle reste coûteuse du point de vue du nombre de sources lasers mises en jeu (deux lasers continument accordables). De plus, en cas de fort changement de géométrie entre les états des espèces neutres et ceux des espèces cationiques ce qui est le cas pour les dimères homogènes, elle ne permet pas forcément de préparer efficacement les cations dans leur état fondamental. C'est ce qui nous a amené à utiliser une méthode de formation des complexes cations à moindre coût (à savoir la technique de photoionisation UV présentée précédemment au Chapitre 3), avant de sonder les spectres de photodissociation. Nous avons donc débuté ce travail en étudiant la molécule de Naphtalène, car le spectre de sa transition électronique $D_2 \leftarrow D_0$ a été bien étudié [Pino et al., 1999]. La comparaison des résultats obtenus avec les deux techniques de production du cation Np^+-Ar est représentée sur la figure 4.1. Elle démontre que la technique de photoionisation UV dans le jet supersonique est capable de préparer ces cations

1. Resonant Two-Photon Two-Color Ionisation

dans des conditions d'isolement et de température comparables à celle de l'ionisation résonnante à deux photons à deux couleurs. En particulier, la méthode de préparation du cation froid, par photoionisation R2P2C, a permis de mettre en évidence une largeur apparente voisine[2] de 20 cm^{-1} que nous retrouvons dans ce nouvel arrangement. A travers cette comparaison nous avons ainsi pu valider la méthode de formation des cations, à savoir la photoionisation UV au sein de la détente supersonique et à partir de là nous avons exploité cette méthode sur d'autre espèces.

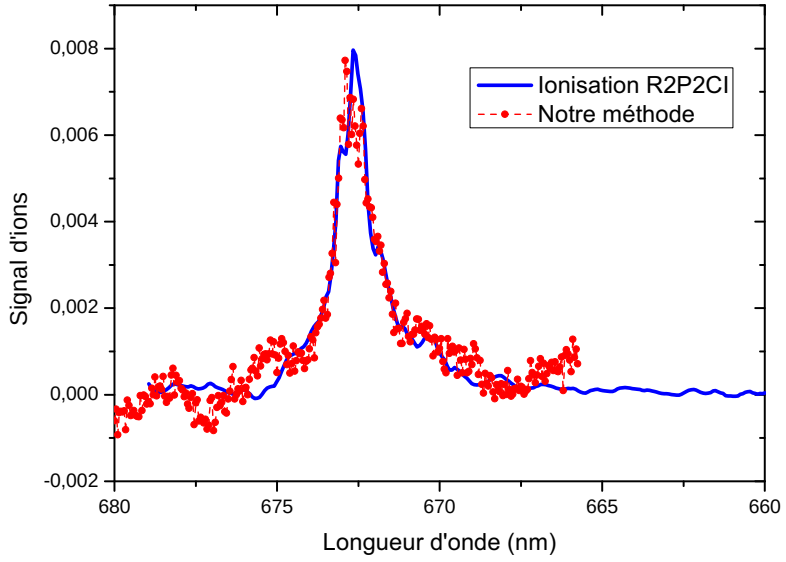


FIGURE 4.1: Transition $D_2 \leftarrow D_0$ dans le cation Naphtalène-Ar obtenue suite à une photodissociation du complexe Np^+-Ar. Le cation parent est formé, par ionisation résonnante à deux photons à deux couleurs dans le tracé en bleu et par notre méthode à savoir la photoionisation UV, dans le jet supersonique pour le tracé en rouge.

Ce chapitre sera articulé en trois sections. Ce découpage permet de présenter en premier lieu et séparément, au travers d'**une présentation succincte**, l'intérêt d'étudier les cations PAH, la méthode expérimentale utilisée pour photodissocier les complexes de VdW de PAH_m^+-Ar_n et le protocole expérimental adopté. Les deux autres sections seront consacrées aux **deux études spectroscopiques**

2. Elle prend en compte un élargissement intrinsèque de 16 cm^{-1} par dynamique intramoléculaire et une contribution des modes Van der Waals de basse fréquence

effectuées, d'abord sur les trois cations monomères PAH (Naphtalène, 2-Méthyle-Naphtalène et 1-Méthyle-Naphtalène dans le visible) puis sur les **deux cations dimères homogènes** des deux premières espèces dans la région visible **et infrarouge**.

2 Mise en oeuvre de notre étude spectroscopique

Former un complexe PAH-Ar froid et totalement isolé est réalisable par photoionisation UV dans le début de la détente supersonique (tout près de la tuyère) ce qui permet de préparer une certaine diversité de cations PAH_m^+-Ar_n refroidis collisionnellement, dont l'énergie interne (la température vibrationnelle) reste basse ou très basse. Par photodissociation (avec un laser accordable OPO) et suite à l'absorption résonnante d'un photon dans l'ion (complexe de VdW de PAH_m^+-Ar_n) , l'énergie en excès induit l'éjection d'un atome d'Argon , et, dans le cas des dimères de PAH (Np_2^+ ou 2-MeNp_2^+) l'éjection d'une molécule de monomère.

Des échantillons de Naphtalène, de grande pureté ont été fournis par la société Sigma-Aldrich (pureté $>$ 99.99%) ayant une pression de vapeur saturante très faible $<$ 0.03 mmHg à 25°C. Ils se présentent sous forme de solides cristallins de couleur blanche à température ambiante et pression atmosphérique.

Les échantillons de 2-Méthyle-Naphtalène utilisés pour cette étude provienent de chez Acros Organics ; leur pureté est de 99 % et la pression de vapeur saturante est $<$ 1mmHg à 25°C. L'espèce Np^+ (de même pour le $2-MeNp^+$) a été préparée en phase gazeuse en utilisant un jet supersonique d'un mélange de gaz rare (de 1 à 10% d'Argon dans l'Hélium), ionisé en début de détente par la technique de photoionisation UV à deux photons de même couleur. Rappelons que ces deux étapes, de refroidissement par jet supersonique et de photoionisation, se font en même temps vu qu'on ionise les espèces directement en sortie de la tuyère (nous sommes collés à la vanne) ce qui revient à leur laisser le temps de se refroidir jusqu'à leur passage à travers le skimmer. Le spectromètre de masse placé en aval identifie les cations et leurs éventuels fragments crées par l'interaction avec un faisceau laser accordable OPO dans la zone d'extraction.

Avant de préciser les différentes voies de fragmentation étudiées, je tiens à préciser que le travail de dépouillement des données (qui consistent en des **spectres de masse** et des **spectres en longueur d'onde**) est l'étape la plus importante, vu qu'elle nous donne accès à l'information essentielle sur les signaux de fragments et de parents (voir Chapitre 3). Un autre point important qu'il ne faut pas oublier consiste à comparer les différents spectres en longueur d'onde car au cours de ces balayages on récupère deux types de spectres, des spectres **en apparition** et des spectres **en déplétion**. Le premier type de spectres concerne les fragments, ils contiennent l'information essentielle recherchée vu qu'ils nous renseignent sur les positions des bandes d'absorption. Le deuxième type concerne les parents qui, suite à la fragmentation (brisure de la liaison de VdW entre un ou plusieurs atomes d'Argon et la molécule-mère étudiée, ou tout simplement la fragmentation d'un agrégat homogène de deux -ou plus- molécules-mères), donnent naissance à un monomère. Pour bien identifier les fragments, il nous faut absolument comparer ces deux types de spectres afin de conclure sur les voies de fragmentation observées.
En conclusion, une étape essentielle de ce travail de thèse a consisté à réaliser un travail volumineux de programmation indispensable pour traiter les spectres bruts obtenus afin de les rendre facilement exploitables, tant pour l'identification des voies de fragmentation, que pour l'obtention des spectres en longueur d'onde à partir des signaux en apparition et en déplétion.

2.1 Identification des parents et des fragments

Ce paragraphe sera consacré aux résultats obtenus via la technique de spectroscopie de photodissociation des complexes du type PAH_m^+-Ar_n en particulier pour les monomères et dimères cations du Naphtalène et du 2-Méthyle-Naphtalène [3] ainsi que leurs cations dimères homogènes en phase gazeuse.

3. Une étude analogue du spectre du 1-Méthyle-Naphtalène avait déjà été réalisé au laboratoire antérieurement. Ses résultats sont discutés en même temps dans l'article en cours de finalisation joint à ce mémoire (voir paragraphe 3.2).

Différentes voies de fragmentations

Comme évoqué au chapitre 3, l'apparition sur le spectre de masse des fragments créés par photodissociation devient visible grâce à l'introduction d'un retard temporel entre l'instant de l'extraction des signaux d'ions (parents) formés durant l'étape de photoionisation en l'absence du laser de photodissociation et l'instant d'arrivée du laser de photodissociation (OPO). Ce retard varie d'une espèce à une autre et est optimisé en fonction de l'intensité du signal de fragment étudié. L'intensité des pics de fragments augmente en même temps que l'intensité du laser de photodissociation. La voie de fragmentation possible pour les complexes de VdW $PAH^+ - Ar_n$ est la perte de un ou de plusieurs atomes d'Argon , alors que pour les complexes $PAH_m^+ - Ar_n$ (m $\geq$ 2), deux cas peuvent se présenter :

- soit la perte d'un ou de plusieurs atomes d'Argon.
- soit la perte d'une molécule PAH avec un ou plusieurs atomes d'Argon.

Après avoir exploité les différentes voies de fragmentation possibles pour les cations monomères et dimères étudiés ici, nous avons pu identifier de façon sûre certains pics de fragments. L'ensemble des différentes voies de fragmentation possibles pour m=1 ou 2, n = 1 à 3, est résumé sur le tableau 4.1. Notons ici que seulement, les

Parent	Fragment
Np^+-Ar	Np^+
Np^+-Ar_2	Np^+-Ar | Np^+
Np^+-Ar_3	Np^+-Ar_2 | Np^+-Ar | Np^+
Np_2^+	Np^+
Np_2^+-Ar	Np_2^+ | Np^+

TABLE 4.1: Différentes voies de fragmentation possibles pour chaque parent $Np_m^+ - Ar_n$. Les voies de fragmentation (fragments) identifiées au cours de cette étude sont indiquées en rouge.

voies de fragmentations données en couleur sur le tableau 4.1 ont été identifiées de façon sûre et seront présentées dans la suite.

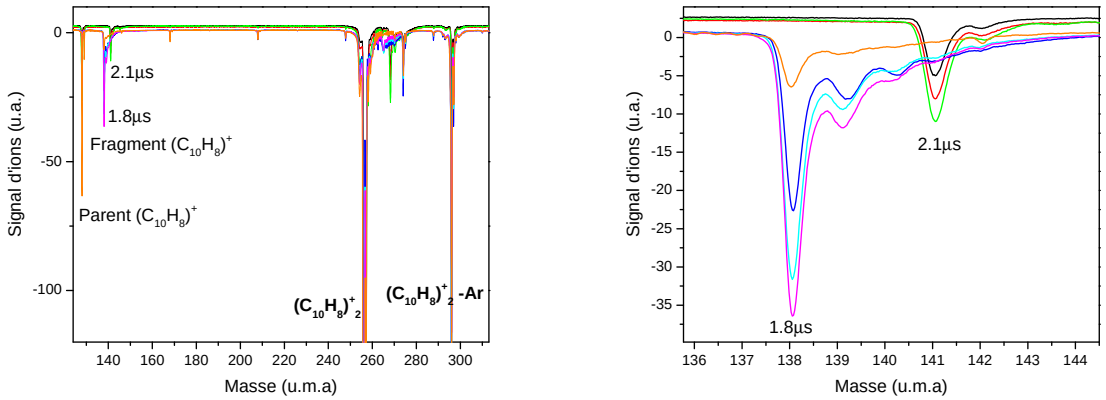


FIGURE 4.2: Influence du retard extraction-photodissociation ($\lambda = 1055$ nm) sur la position des pics de fragments dans le spectre de masse (voir texte). Panneau de gauche : spectre de masse de complexes de VdW Np_m^+-$Ar_{0,1}$ couvrant de la masse 125 à la masse 310. Panneau de droite : zoom entre la masse 136 et la masse 144

2.2 Influence du retard sur le signal de fragment

La figure 4.2 correspond à un ensemble de spectres de masse des complexes de Np_m^+-Ar_n (celui de gauche correspond au spectre complet et celui de droite correspond à un zoom sur la voie de fragmentation *monomère retardé*, dans la région voisine du monomère parent à m=128). Ces derniers ont été obtenus suite à la photoionisation UV à 266 nm au sein de la détente supersonique par photodissociation à l'aide du laser OPO. Tous ces spectres ont été enregistré à la même longueur d'onde (fixée à 1055 nm). Chaque trace correspond à une valeur différente, soit du retard entre extraction et photodissociation (fixée à 1.8μs ou 2.1μs), soit de l'intensité du laser OPO (cas des traces superposées). Sur l'image de gauche de la figure 4.2 le pic principal (saturé) est celui du dimère Np_2^+ (parent). Il est accompagné d'un pic de complexe Np_2^+-Ar (masse 296) qui est aussi un parent, ainsi que le pic du monomère Np^+ (parent-masse 128). Les autres pics qui sont visibles sont des pics de fragments retardés ayant pour masse 256 (groupe de droite) et 128 (groupe de gauche). L'image de droite montre un zoom de ces derniers pour deux valeurs du retard "extraction-photodissociation". On voit que le pic du fragment provenant du dimère Np_2^+ est clairement décalé du pic du parent Np^+ , en raison de l'application d'un retard entre les temps du début d'extraction et de l'arrivée

du laser de photodissociation. La séparation temporelle est très nette, puisque l'on sépare aussi les autres fragments provenant de la photodissociation des complexes de VdW de $Np_2^+ - Ar_{1,2}$. En résumé, le signal des fragments dépend très fortement du retard entre le temps de début d'extraction et le temps d'arrivée du laser OPO. En changeant ce retard (de 1,8 μs à 2,1 μs) on peut décaler l'arrivée de ces fragments pour bien les séparer du signal de parents, ce qui induit un décalage en masse apparente, comme on peut l'observer sur le panneau de droite de la figure 4.2.

2.3 Etude en fonction de l'intensité du laser de photodissociation

Pour le complexe Np^+-Ar , nous savons que nous avons besoin d'un seul photon résonnant pour éjecter l'atome d'Argon [Pino, 1999]. Il est pertinent de s'interroger sur la validité de ce résultat dans le cas du 2MeNp$^+$ et a fortiori pour les agrégats $PAH_m^+ - Ar_n$. Pour ceci, une série de spectres de masse est enregistrée en faisant varier l'intensité du laser OPO à longueur d'onde fixe. L'atténuation progressive de l'intensité lumineuse transportée par le faisceau laser, grâce à un jeu de filtres (densités optiques), permet de faire varier la proportion de molécules excitées, et donc permet ainsi d'accéder aux proportions respectives des populations de parents et de fragments, suivant le flux du laser d'excitation. Cette procédure d'enregistrement, illustrée sur la figure 4.3 dans le cas du 2MeNp$^+$-Ar, doit être effectuée avec beaucoup de soin car il faut enregistrer simultanément le spectre de masse et l'énergie par impulsion correspondante du laser de photodissociation. Une fois que cette attribution par temps de vol est faite, il faut vérifier la corrélation du signal de parent avec le(s) signal(aux) de fragment(s). Pour cela, à partir des aires des pics de temps de vol, pour chaque valeur de l'intensité du laser de photodissociation, on trace des courbes telles que celles représentées sur le panneau d'en bas de la figure 4.3. Nous sommes dans un cas où le laser OPO ne croise qu'une partie (environ 20%) des ions parents.

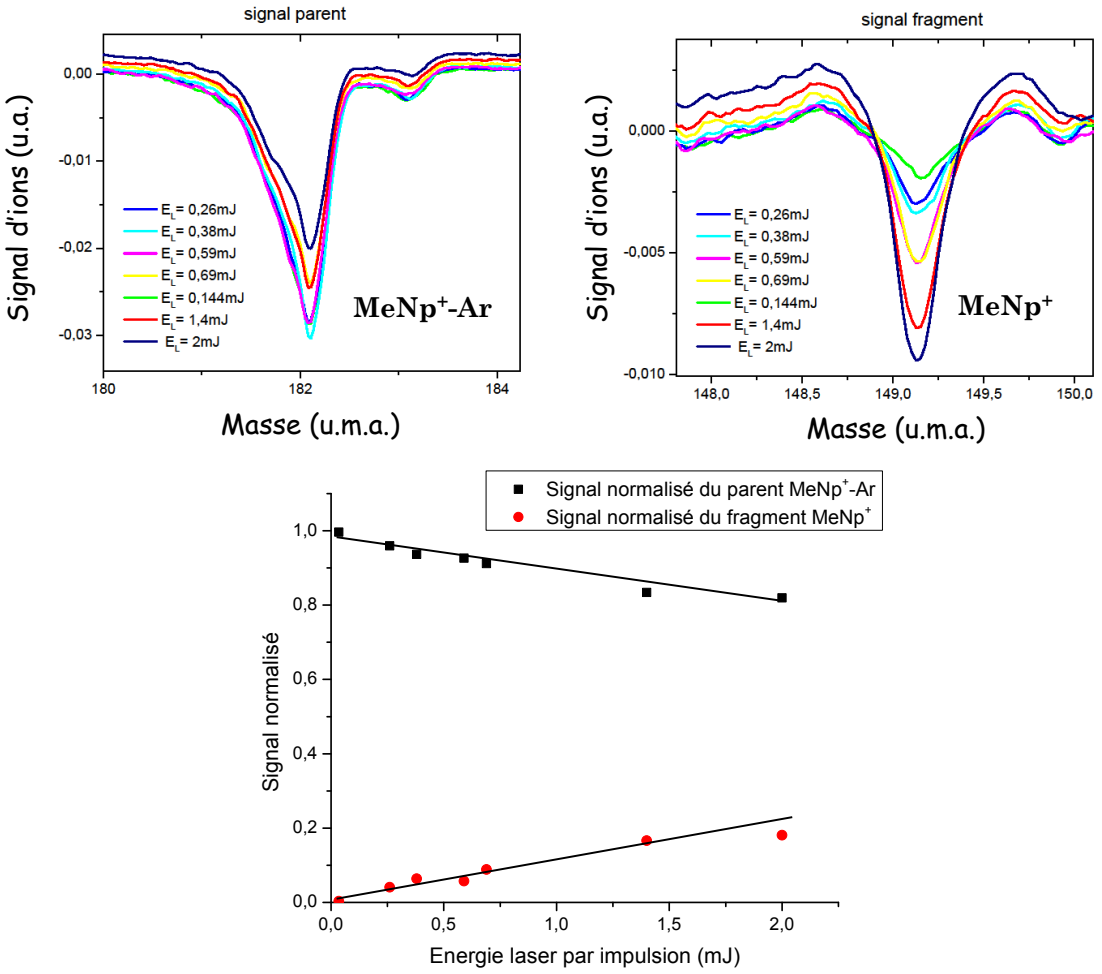


FIGURE 4.3: Les deux spectres de masse correspondent à l'étude en fonction de l'intensité laser dans le cas du cation parent 2MeNp$^+$-Ar et de son fragment 2MeNp$^+$. Le troisième graphe montre l'évolution des signaux normalisés des deux populations parent 2MeNp$^+$-Ar et fragment 2MeNp$^+$.

Le même travail peut être réalisé dans le cas du parent (2-MeNp)$_2^+$-Ar. Les résultats des mesures sont reportées sur les figures 4.4. La longueur d'onde est de 1070 nm. On constate que la voie dominante de fragmentation est la séparation des deux entités monomères. On remarque d'ailleurs que la linéarité de ces courbes est en défaut à partir d'une énergie laser proche de 1mJ. On peut y voir l'indication soit d'un défaut de recouvrement du faisceau laser avec le faisceau d'ions parents, soit de la saturation de la transition optique.

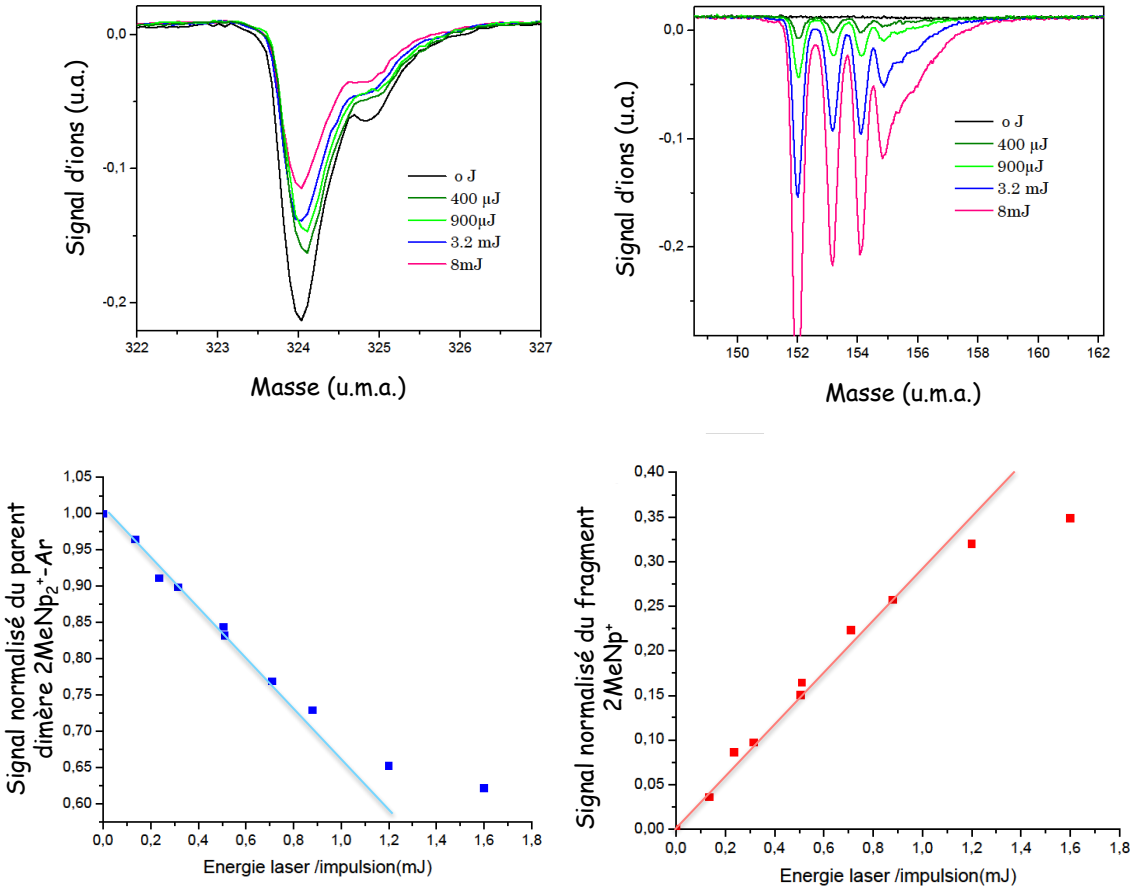


FIGURE 4.4: Les deux premiers spectres correspondent à des signaux de temps de vol (calibrés en masse) résultant de la photodissociation du $(2\text{-MeNp})_2^+$-Ar à $\lambda = 1070$ nm. Panneau de gauche : signaux du parent $(2\text{-MeNp})_2^+$-Ar^+ au différentes valeurs d'impulsion du laser OPO. Panneau de droite : signaux des fragments 2-MeNp^+ correspondants. En bas de chacun des deux, nous présentons l'évolution des signaux normalisés des populations de parents et fragments.

3 Etude des monomères cations Np^+ et 2-MeNp^+

L'ensemble des techniques spectroscopiques existantes dans la littérature présentent certaines spécificités dont la différence provient du mode de formation des cations ainsi que du système de détection des transitions électroniques. Malgré qu'elles soient complémentaires, elles restent insuffisantes pour répondre à la question astrophysique.

Ici, nous allons nous limiter à l'étude des monocations Np^+ et 2-MeNp^+.

3.1 Spectres

3.1.1 Le cation Naphtalène : Np^+

Le spectre électronique de ce cation a déjà fait l'objet de plusieurs études, en matrice de gaz rare [Andrews et al., 1982; Salama and Allamandola, 1991], puis en phase gazeuse [Romanini et al., 1999; Pino et al., 1999; Biennier et al., 2003, 2004]. C'est pourquoi, comme rappelé dans le préambule, ces spectres ont surtout été réalisés en tant que **test** pour valider la méthode expérimentale choisie. Un exemple de spectre de photodissociation obtenu à partir des complexes Np^+-Ar_n dans les voies de fragmentation vers le cation nu Np^+ sont représentés sur la figure 4.5 pour les premières valeurs de n.

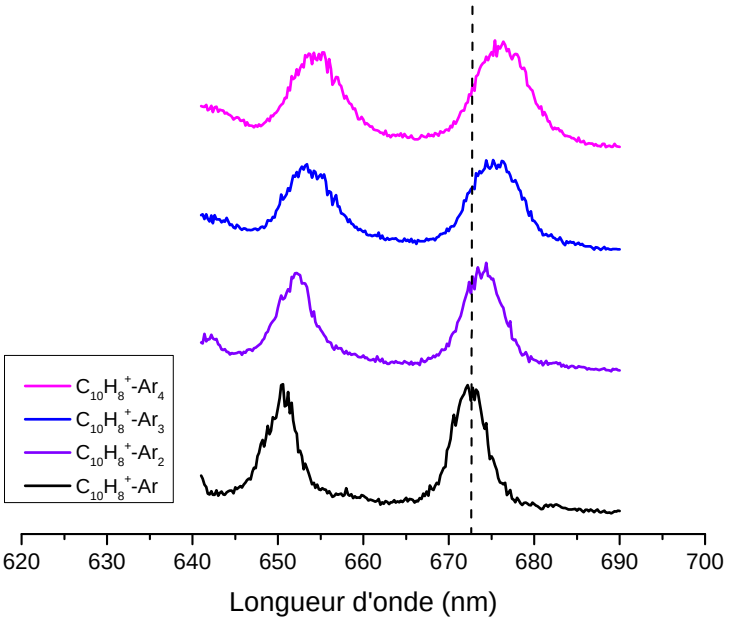


FIGURE 4.5: Spectres de la transition $D_2 - D_0$ dans les voies de fragments des quatre premiers complexes du cation Np^+ avec l'Argon. La fluence du laser est importante.

Les déplacements de VdW observés sont compatibles avec l'étude antérieure : $\simeq$ 40 cm^{-1} pour le premier atome d'Argon. Ces spectres montrent des bandes nettement plus larges en apparence que celle de la figure 4.1. Ceci peut s'expliquer par :

- D'une part : il s'agit de signaux de fragments et non d'une efficacité de fragmentation. L'obtention de celle-ci exige une pondération par le signal (parents + fragments), qui n'a pas été faite car difficile à réaliser étant donné que les distributions radiales des faisceaux de parents et de fragments ne coïncident pas toujours.
- D'autre part : une éventuelle contribution de modes de VdW excités lors de la photoionisation UV dans le jet supersonique (température du complexe de Van der Waals).

3.1.2 Le cation 2-Méthyle-Naphtalène : $2-MeNp^+$

Introduction

L'étude des dérivés substitués par un groupement Méthyle est d'un intérêt fondamental en chimie organique. A titre d'exemple, les déplacements spectroscopiques des différentes transitions électroniques du Naphtalène induit par la substitution d'un CH_3 en position 1 ou en position 2 ont été discutés par Andrews [Andrews et al., 1985].
La dynamique de la rotation interne du groupement Méthyle a été étudiée sous différents aspects et depuis plusieurs décennies [Townes and Schawlow, 1955]. Dans le cas où ce groupement CH_3 est fixé à une molécule PAH, le potentiel intramoléculaire subit une modulation en fonction de l'orientation des liaisons CH (du CH_3) par rapport au plan aromatique, qui peut être modélisée par une fonction 4.1 :

$$V(\alpha) = \frac{1}{2}V_0(1 - \cos 3\alpha). \tag{4.1}$$

V_0 représente la hauteur de la barrière à la rotation interne. Cette barrière peut être différente dans l'état électronique fondamental et dans les états excités. Dans tous les cas elle rajoute une structure complémentaire sur chaque bande vibronique.

Durant les dernières décennies, des progrès significatifs ont été réalisés pour la compréhension de l'effet induit par cette rotation dans l'état excité de systèmes

moléculaires impliquant des groupements Méthyle [Orville-Thomas and Redshaw, 1974; Gordon, 1986; Ito, 1987; Hollas, John Michael, 1995]. L'apport des études expérimentales en jet supersonique qui offrent une efficacité au niveau du refroidissement des vibrations de basse fréquence ou de grande amplitude comme les torsions intramoléculaires [Tan et al., 1991], ainsi que les méthodes récentes de calcul de chimie quantique (DFT, TD-DFT,...), permet d'entreprendre des études plus systématiques dans ce domaine.

Résultats

La Figure 4.6 présente les spectres de photodissociation obtenus. On peut y remarquer l'effet du décalage de VdW progressif, en fonction du nombre d'atomes d'Argon complexés. Les positions de la bande origine 0_0^0 sont reportés sur la figure 4.6. Par extrapolation la position de cette bande dans le cation monomère est : 15 130 $\pm$ 10 cm^{-1}. La structure vibronique est très comparable à celle observée dans le cation Np^+ avec quatre bandes principales dont les fréquences vibrationnelles sont voisines de 450, 870, 1415 et 1890 cm^{-1}. Elles impliquent probablement les mêmes modes normaux analogues dans les deux molécules. Il nous reste à commenter les profils des bandes observées. Les largeurs globales sont voisines de 130 cm^{-1} en moyenne ; elles sont indépendantes des conditions expérimentales contrairement au cas du Np^+. Ces profils se prêtent pas du tout par un fit par une fonction lorentzienne. De plus, une sous structure est visible dans la plupart des temps. Par suite, on peut supposer qu'il existe une sous-structure de rotation interne masquée par l'élargissement intrinsèque qui doit résulter de la conversion interne $D_2 \rightarrow D_1$. L'approche théorique développée dans l'article qui suit a permis de confirmer cette hypothèse.

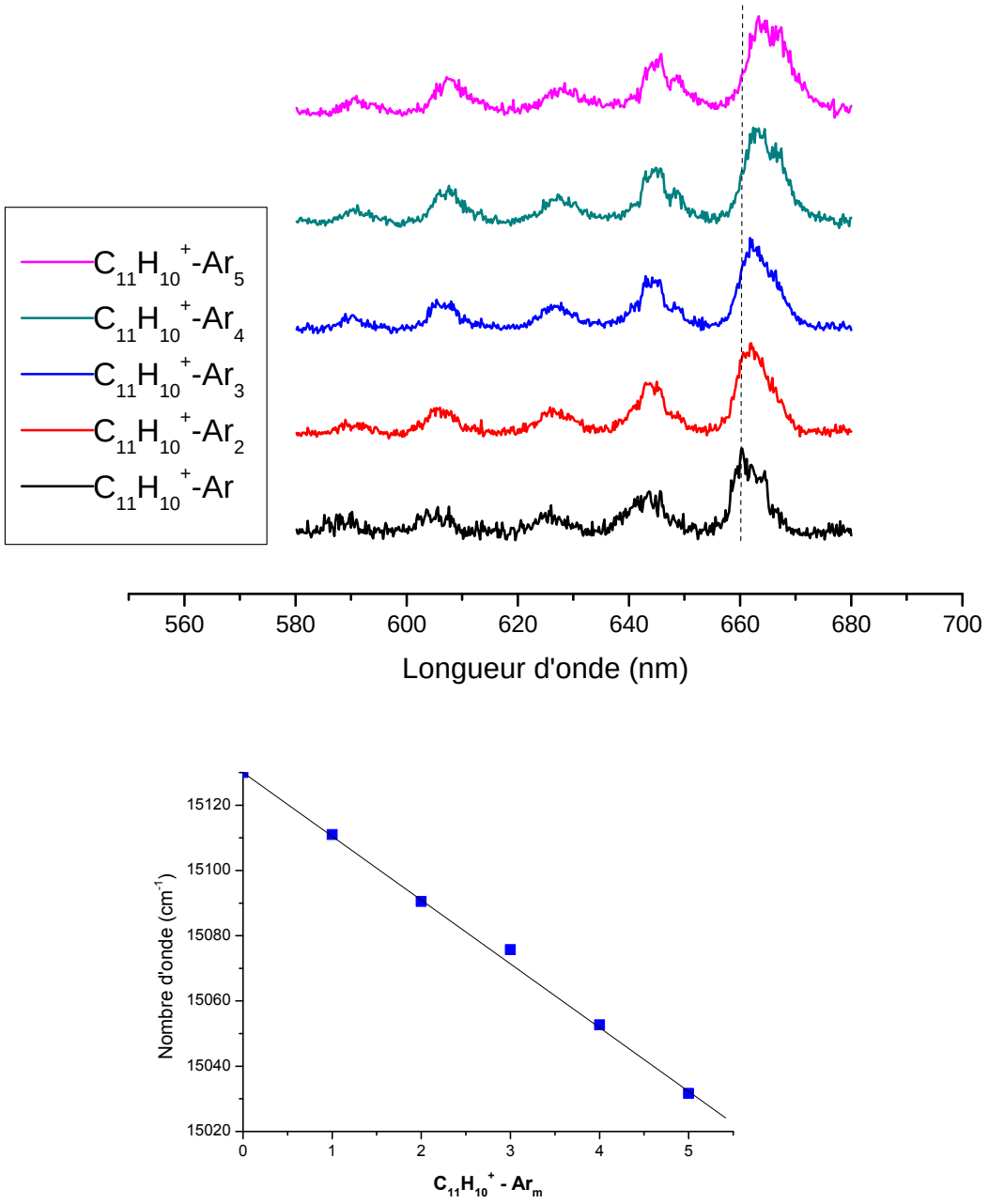


FIGURE 4.6: Comparaison des spectres des 5 premiers complexes du 2-MeNp$^+$ avec l'Argon ($\Delta\nu = 20\pm2$ cm^{-1}).

3.2 Article : Electronic absorption spectra of the 1 and 2-methylnaphtalene cation

Nous incluons ici le preprint (version provisoire) d'un article en cours de finalisation (inséré en fin de cette section 3.2), qui compare les spectres visibles, sur les transitions $D_2 \rightarrow D_0$, obtenus dans le domaine visible par la présente méthode, à savoir la photoionisation dans le jet puis la photodissociation pour obtenir les spectres électroniques des cations monomères Naphtalène, 1-Méthyle et 2-Méthyle-Naphtalène. On y montre en particulier que la présence de la rotation interne du groupement Méthyle est à l'origine d'une sous-structure qui s'étend plus ou moins suivant l'importance des barrières dans chacun des états concernés. Nous nous sommes intéressés aux spectres de photodissociation des trois cations 1-MeNp$^+$, 2-MeNp$^+$ et Np^+ issus de complexes de VdW tels que ces cations sont liés avec quelques atomes d'Argon (jusqu'à 5)/ou quelques molécules d'azote (N_2). A travers les spectres de ces complexes, nous avons pu en déduire le spectre du cation froid et isolé correspondant dans chaque cas. Toutefois et en raison de la congestion spectrale, seulement l'aperçu de la structure de rotation interne a pu être obtenu. Cette étude expérimentale a été complétée par des calculs théoriques qui confortent les résultats expérimentaux.

L'étude théorique réalisée a consisté en des calculs de chimie quantique en utilisant la méthode DFT à l'aide du programme Gaussian09 [Frisch et al., 2009] en combinaison avec la fonctionnelle hybride B97-1, particulièrement adaptée pour les molécules aromatiques, en combinaison avec la base 6-31G* et une grille de taille (99 590). Les géométries d'équilibre des états électroniques excités ont été déterminées par la méthode DFT pour l'état fondamental et la méthode dépendante du temps (TD-DFT), en utilisant le même niveau théorique que l'état fondamental. Pour les deux isomères du cation MeNp$^+$, des barrières de rotation ont été calculées dans chacun des deux états électroniques en optimisant les géométries toute en les contraignant au groupe de symétrie C_s. Le principal résultat obtenu est de confirmer que la différence entre les largeurs individuelles des bandes vibroniques

des dérivés Méthylés et celles des bandes du cation Naphtalène est due majoritairement à la structure de rotation interne. Malheureusement cette structure est à peine visible en raison de l'élargissement intrinsèque (16 cm^{-1} pour le Naphtalène) dû à la dynamique de conversion interne ($D_2 \rightarrow D_1$ ou D_0).

Electronic absorption spectra of the 1 and 2-methylnaphthalene cation

Hela Friha,[1] Géraldine Féraud,[1] Thomas Pino,[1] Cyril Falvo,[1] Pascal Parneix,[1] Philippe Bréchignac,[1] Z. Dhaouadi,[2] Tyler Troy,[3] and Timothy W. Schmidt[3]

[1)] *Institut des Sciences Moléculaire d'Orsay, CNRS - Univ. Paris Sud, UMR8214, bâtiment 210, F-91405 Orsay, France*

[2)] *Laboratoire de Spectroscopie Atomique et Moleculaire, Faculte des Sciences, Tunis*

[3)] *School of Chemistry, The University of Sydney, NSW 2006, Australia*

(Dated: 7 November 2012)

The electronic absorption spectra of the two methyl derivatives of the naphthalene cation were measured by the argon tagging technique. In both cases, a band system was observed in the visible range of wavelength, assigned to the $D_2 \leftarrow D_0$ electronic transition. The 1-methylnaphthalene revealed a shift of 808 cm^{-1} to the red, compared to the naphthalene cation found at 14 906 cm^{-1}, while the 2-methylnaphthalene revealed a blue shift of +226 cm^{-1}. A short vibrational progression, similar to the naphthalene cation, was also observed for both isomers and found to involve the same aromatic ring skeleton vibrations. On top of that, insights on the internal rotation motion of the methyl group were inferred, although the spectral resolution was not enough to fully resolved the substructure. These were supported by detailed quantum chemical calculations that allowed to explore the potential energy curves along this internal coordinate. A change of conformation was found between the ground and excited state for the 2-methylnaphthalene$^+$, with a barrier of about 89 cm^{-1} in the D_2 state, while a higher barrier of about 500 cm^{-1} and no change of conformation were found for the 1-methylnaphthalene$^+$. No evidence of effects on the internal conversion due to the methyl group was found.

PACS numbers: Valid PACS appear here

I. INTRODUCTION

Molecular ions are present in many different environments, from the interstellar medium[1] to biological media[2]. Because most of these ions are non fluorescent, their spectroscopic characterizations await systematic exploration. In particular, the electronic spectroscopy of cations provide detailed information on their electronic structure, generally obtained through the use of the photoelectron spectroscopy (PES). Different methods using mass spectrometry have also been developed: resonant enhanced multiphoton photodissociation spectroscopy (REMPDS)[3], photoinduced Rydberg ionization (PIRI)[4], and laser photoelectron spectroscopy[5]. Photodissociation spectroscopy was shown to be a powerful tool to characterize weakly bound ionic complexes[6,7]. In the case of aromatic species, the electronic spectrum of the bare cation can be deduced by photodissociation spectroscopy when the properties of the aromatic chromophore M solvated by rare gas (RG) atoms are known in the M^+-$(RG)_{1,2}$ clusters[8–10]. The observed perturbation due to this solvation is known as the electronic shift and is additive upon the addition of rare gas atoms. Because this shift depends on the binding site[11], the absorption spectrum of the cationic chromophore can be deduced by monitoring the photodissociation spectra of the M^+-$(RG)_n$ complexes as long as the binding site can be identified[8,9].

Naphthalene (Np) and its methylated derivatives (1Me-Np and 2Me-Np) are prototype molecules for spectroscopists[12] because they belong to the family of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). High resolution spectroscopic studies offered the possibilities to explore the details of the internal rotation of the methyl group[13]. When compared to the highly symetric toluene, the symetry breaking changes completly the shape of the potential along this coordinate to a threefold potential energy curve[14,15]. In both cases, the neutral molecules were deeply analysed. Inversion of the methyl conformation was found to be related to the change of the bond order in the vicinity of the methyl group[14]. However, the scarce exploration in the cation could not firmly confirm such behavior[?] . Me-Np cations were probed by different resonant enhanced multiphoton dissociation because fragmentation is easier than in Np^+ due to the lower binding energy of the CH in the methyl group[16–18]. However very broad and unresolved spectra were obtained, confirming only the presence of a vibronic system in the visible range of wavelength. Absorption spectroscopy in argon matrix clearly showed more resolved vibronic bands and outlined the necessity for cold gas phase

spectra[19]. In addition, because of the strong interest in studying the spectroscopy of PAH cation due to their possible participation to the so-called diffuse interstellar bands (DIBs) spectrum, the exploration of substitution spectral features are of importance since part of the PAH are expected to be partially substituted[20].

In this report, the photodissociation spectra of 1Me-Np, 2Me-Np, and Np cations bound to one or few argon atoms or N_2 molecules are shown. These spectra allow the bare cation absorption spectra to be deduced. However, due to spectral congestion, only insight on the internal rotation can be obtained. These are supported by detailed theoretical calculations, which are consistent with the experimental spectra.

II. THEORETICAL CALCULATIONS

A. Computation methods

The electronic structure calculations were performed following the standard density-functional theory (DFT) approach using the Gaussian09 suite of programs.[21] All calculations used the hybrid functional B97-1[22], particularly suitable for aromatic molecules[23], in combination with the basis set 6-31G* and a grid of size (99,590). For optimization, "tight" criteria was used. Excitation energies, equilibrium geometries of electronic excited states have been determined using time-dependent DFT (TD-DFT), using the same level of theory as for the ground state. For Me-Np isomers, rotational barriers were computed in all electronic states using geometry optimization constrained in the C_s symmetry group allowing to compute both stable and transitions states.

B. Electronic ground states

Geometry optimization and vibrational frequencies were obtained for the ground states of Np and its two methylated counterpart. The former was considered as a benchmark for our calculations and the results were found in agreement with the literature[10]. The molecular structure are given in Fig. 1, and the methyl group is found in the same arrangement for both isomers, i.e. the s-e (staggered-eclipse) conformation as defined in Tan et al[13]. Bond lengths are also listed in table III. A sligth bond length alternation is seen in the carbon

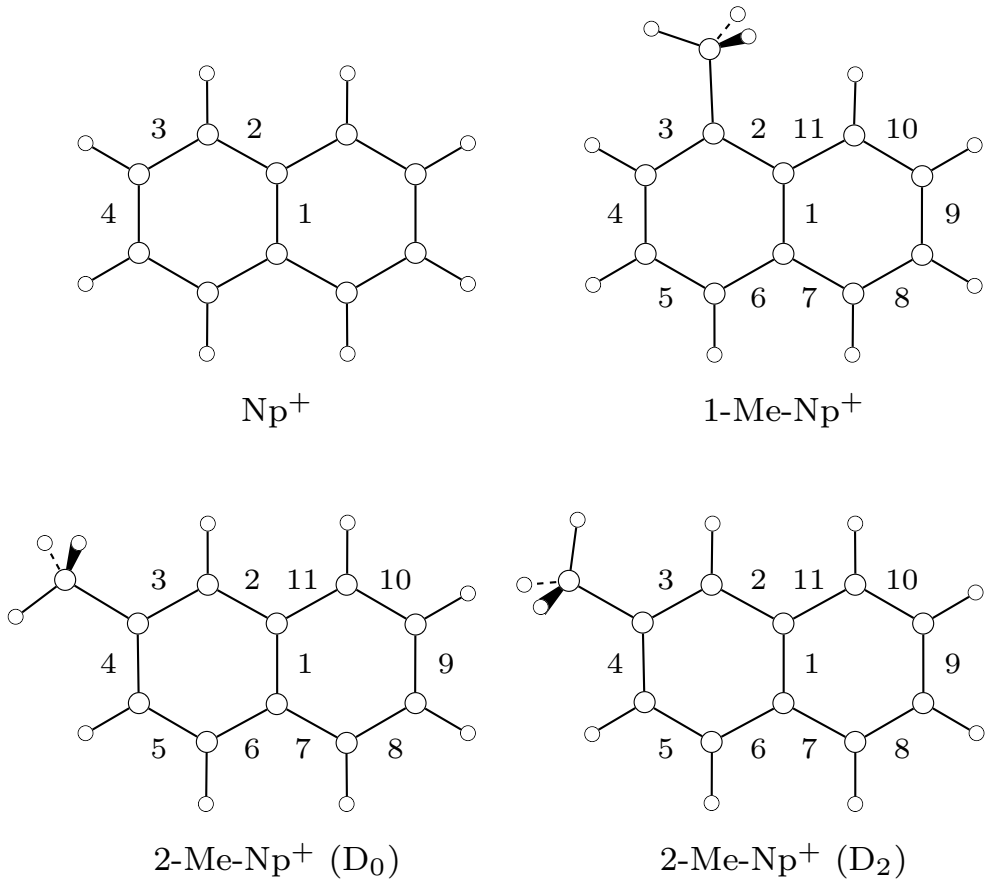


FIG. 1. Calculated molecular structures.

skeleton, as in the naphthalene cations. All the frequencies are listed in table I and table II.

C. Electronic excited states

The electronic excited states D_1, D_2 and D_3 were also computed. Their geometries and vibrational frequencies are also reported in figure 1, in table I and in table II. The comparison shows that most of the frequencies do not change upon electronic excitation, except for the lowest one including the internal rotation one in particular.

Naphthalene$^+$ calculations are in very good agreement with previous theoretical work[24]. A strong change of geometry is found between the D_1 and D_0 electronic states, while D_2 is found rather similar to the ground state. It was shown to be at the source of a conical intersection, efficiently quenching the lifetime of the electronic excited states. Such a behavior was further shown to be general to PAH cations, as long as the energy gap between states

sym.	Intens.	Harmonic frequency				sym.	Intens.	Harmonic frequency			
	D_0	D_0	D_1	D_2	D_3		D_0	D_0	D_1	D_2	D_3
A'	0.0	3236.0	3243.7	3238.2	3244.9	A'	0.9	988.8	971.6	979.3	902.3
A'	0.2	3231.6	3233.8	3232.8	3238.8	A'	1.9	861.1	851.2	856.0	838.8
A'	0.1	3228.4	3231.9	3230.7	3236.1	A'	0.1	798.0	766.2	803.1	796.8
A'	0.1	3219.0	3223.0	3221.9	3224.5	A'	5.2	698.1	687.6	702.7	677.8
A'	0.2	3215.5	3219.2	3216.3	3218.6	A'	3.0	556.3	569.2	563.8	542.1
A'	0.1	3209.7	3215.7	3213.0	3214.4	A'	0.8	499.4	522.8	503.1	486.5
A'	0.3	3207.9	3211.6	3207.4	3212.5	A'	0.8	455.1	478.9	470.3	453.0
A'	7.5	3159.4	3154.1	3163.1	3181.2	A'	0.2	435.8	441.3	424.4	425.2
A'	6.0	3044.2	3049.4	2984.9	3011.8	A'	0.0	281.5	280.8	272.8	298.5
A'	4.0	1634.4	1933.1	1743.2	1650.6	A"	0.1	3101.1	3110.2	3019.8	3053.1
A'	46.8	1576.4	1613.4	1641.2	1597.6	A"	16.4	1495.1	1504.8	1452.2	1467.0
A'	62.4	1563.1	1603.5	1600.1	1554.4	A"	4.9	1044.5	1069.0	1003.1	998.1
A'	8.4	1526.0	1522.4	1565.9	1528.6	A"	0.0	1019.4	1011.4	990.3	970.3
A'	3.8	1512.7	1515.1	1509.7	1491.7	A"	0.0	1012.0	997.5	987.8	932.9
A'	10.9	1479.9	1508.4	1480.4	1483.6	A"	1.7	985.0	980.9	941.2	877.8
A'	2.9	1469.1	1470.9	1444.2	1450.3	A"	1.0	946.1	916.3	892.0	834.3
A'	27.1	1443.3	1442.0	1440.9	1437.4	A"	0.0	894.6	868.8	856.9	802.0
A'	27.7	1424.9	1435.1	1427.4	1420.1	A"	46.4	791.3	814.1	789.1	734.2
A'	0.0	1409.5	1410.2	1408.5	1402.3	A"	37.8	767.2	778.2	724.3	704.2
A'	32.3	1388.8	1379.5	1391.0	1306.2	A"	2.6	737.1	739.1	588.1	682.6
A'	13.2	1304.8	1283.7	1297.0	1287.5	A"	0.0	594.1	537.9	508.3	514.7
A'	183.8	1257.3	1278.2	1246.4	1245.6	A"	4.1	488.8	447.1	436.8	416.7
A'	11.2	1253.0	1238.6	1220.8	1214.5	A"	1.9	438.3	383.2	418.0	354.5
A'	3.1	1207.6	1215.1	1211.7	1186.0	A"	4.5	392.2	370.4	348.3	300.6
A'	26.6	1200.8	1199.4	1189.5	1177.5	A"	2.7	228.9	225.3	226.1	193.4
A'	9.8	1143.5	1187.3	1134.7	1097.5	A"	2.5	161.7	184.4	191.2	152.8
A'	4.2	1106.4	1083.7	1102.4	1054.8	A"	0.0	118.9	149.8	148.5	84.5
A'	3.8	1085.1	1065.7	1079.9	1044.8	A"	1.8	106.8	107.5	105.6	59.4
A'	24.3	1051.7	986.6	1051.9	959.7						

TABLE I. Symmetry, harmonic intensities ($km.mol^{-1}$) and frequencies (cm^{-1}, unscaled) in the D_0 state of 1Me-Np^+, the harmonic frequencies in the first 3 electronic excited states have been reported as well.

sym.	Intens.	Harmonic frequency				sym.	Intens.	Harmonic frequency			
	D_0	D_0	D_1	D_2	D_3		D_0	D_0	D_1	D_2	D_3
A'	0.1	3235.3	3234.5	3237.1	3239.7	A'	9.0	957.4	941.9	950.0	951.6
A'	0.0	3224.5	3226.4	3226.5	3231.1	A'	0.6	891.2	872.2	880.7	884.6
A'	0.2	3221.3	3221.6	3216.9	3223.4	A'	0.1	778.7	742.9	775.1	764.5
A'	0.4	3209.4	3216.5	3206.4	3215.9	A'	0.5	708.5	689.5	706.0	699.4
A'	0.0	3207.0	3213.2	3204.2	3214.4	A'	8.7	605.6	614.6	624.0	620.9
A'	0.0	3204.9	3209.2	3201.6	3211.1	A'	0.8	504.3	530.0	509.1	507.2
A'	0.8	3194.4	3206.5	3196.6	3207.0	A'	0.1	443.8	450.6	440.1	432.8
A'	11.2	3158.9	3160.9	3152.7	3160.3	A'	1.2	386.5	411.7	397.3	403.3
A'	7.7	3043.3	3030.8	3044.9	2974.9	A'	0.2	259.5	263.1	254.7	260.2
A'	14.5	1620.6	1900.7	1699.7	1634.8	A"	0.3	3100.4	3080.9	3102.1	2990.1
A'	34.2	1584.7	1624.9	1634.6	1623.6	A"	14.2	1491.7	1478.9	1491.7	1387.8
A'	101.6	1552.4	1589.6	1595.5	1594.8	A"	10.1	1056.2	1043.5	1048.5	958.0
A'	28.1	1531.1	1522.0	1549.6	1521.4	A"	0.2	1018.1	1009.9	987.6	939.6
A'	1.4	1509.8	1510.9	1512.6	1495.1	A"	1.6	997.3	994.8	967.4	878.9
A'	16.8	1500.1	1490.3	1499.9	1487.7	A"	0.3	978.9	979.0	928.2	858.0
A'	23.7	1463.4	1454.6	1454.4	1466.1	A"	0.2	932.7	913.4	862.6	779.6
A'	7.9	1432.7	1443.1	1438.4	1409.0	A"	5.5	878.4	864.8	836.1	750.0
A'	53.6	1426.9	1421.9	1431.8	1375.6	A"	30.0	836.5	840.2	819.4	702.3
A'	15.4	1409.4	1418.8	1419.7	1345.9	A"	38.0	763.7	769.2	721.8	657.6
A'	3.3	1380.1	1390.5	1362.4	1304.5	A"	0.7	729.6	749.9	535.4	591.6
A'	7.6	1310.0	1303.6	1298.3	1302.7	A"	0.3	583.0	530.4	469.9	555.3
A'	35.8	1281.2	1282.1	1245.7	1274.8	A"	2.1	479.3	481.2	424.2	422.8
A'	221.7	1248.6	1243.7	1218.2	1223.0	A"	17.7	422.4	426.1	319.9	346.6
A'	4.8	1203.0	1209.7	1204.0	1211.8	A"	0.2	387.0	341.6	289.2	182.2
A'	6.8	1199.8	1202.7	1182.9	1164.2	A"	0.0	259.4	236.2	247.4	173.9
A'	6.0	1159.7	1183.1	1146.2	1148.9	A"	0.8	175.5	159.1	153.6	88.4
A'	2.5	1123.9	1156.7	1112.2	1130.7	A"	1.1	107.5	130.8	105.8	69.5
A'	2.1	1056.3	1027.9	1054.8	1016.2	A"	1.0	43.6	99.9	57.1	-160.6
A'	31.0	1021.4	988.8	1028.8	970.0						

TABLE II. Symmetry, harmonic intensities ($km.mol^{-1}$) and frequencies (cm^{-1}, unscaled) in the D_0 state of 2Me-Np^+, the harmonic frequencies in the electronic excited states have been reported as well.

	Np^+		$1MNp^+$		$2MNp^+$	
bond	D_0	D_2	D_0	D_2	D_0	D_2
1	1.44	1.41	1.44	1.41	1.44	1.41
2	1.42	1.45	1.44	1.47	1.41	1.46
3	1.41	1.39	1.42	1.40	1.43	1.40
4	1.40	1.41	1.39	1.41	1.40	1.42
5	–	–	1.41	1.38	1.40	1.39
6	–	–	1.42	1.45	1.42	1.45
7	–	–	1.42	1.45	1.41	1.45
8	–	–	1.40	1.40	1.41	1.40
9	–	–	1.40	1.40	1.40	1.41
10	–	–	1.41	1.40	1.40	1.39
11	–	–	1.41	1.45	1.42	1.46

TABLE III. CC bond distances (Å) for naphthalene, 1-methyl-naphthalene and 2-methyl-naphthalene cations in D_0 and D_2 electronic states. Bond indices are referred in Fig. 1.

is lower than about 1 eV[24]. Such a situation is in fact encountered in most PAHs.

Concerning the most stable geometry of the methyl group, the 1Me-Np is found to keep is e-s conformation in all three electronic excited states, in consistency with the steric effect due to the close aromatic H. In 2Me-Np, the situation is clearly different and changes in conformation are predicted.

The electronic transitions were computed as well and are reported in table IV, together with the oscillator strength. In the case of the naphthalene cation, the results are found in very good agreement with previous theoretical work and experimental data for the three electronic transitions. In the two Me-Np isomers, the trends are found to be similar. However, in the 2Me-Np^+, the $D_1 \leftarrow D_0$ electronic transitions becomes slighlthy allowed whilst it is forbidden in the Np^+ and the other two transitions do have stronger oscillator strengths. In the case of 1Me-Np^+, the oscillator strengths are found close to that of the Np^+.

molecule	transition	Theoretical calculations				Experimental data	
		energy (eV)			f	energy (eV)	f
		vertical	adiabatic	ZPE correct.			
Np	$S_1 \leftarrow S_0$	4.467	4.188	4.065	0.061	3.97[?]	0.002[?]
1Me-Np	$S_1 \leftarrow S_0$	4.386	4.109	3.981	0.084	3.94[?]	
2Me-Np	$S_1 \leftarrow S_0$	4.427	4.122	4.002	0.034	3.93[?]	
Np^+	$D_1 \leftarrow D_0$	1.129	0.818	0.829	0.000	0.72[25]	
Np^+	$D_2 \leftarrow D_0$	2.158	2.027	1.977	0.051	1.848[8]	0.052[8]
Np^+	$D_3 \leftarrow D_0$	3.008	2.961	2.751	0.005	2.723[8]	0.01[8]
1Me-Np^+	$D_1 \leftarrow D_0$	1.202	0.891	0.905	0.000		
1Me-Np^+	$D_2 \leftarrow D_0$	2.031	1.893	1.856	0.051	1.748	
1Me-Np^+	$D_3 \leftarrow D_0$	3.019	2.95	2.841	0.004		
2Me-Np^+	$D_1 \leftarrow D_0$	1.088	0.739	0.754	0.001	0.71[26]	
2Me-Np^+	$D_2 \leftarrow D_0$	2.189	2.041	1.991	0.057	1.876	
2Me-Np^+	$D_3 \leftarrow D_0$	2.893	2.817	2.667	0.014		

TABLE IV. Electronic transitions of naphthalene, 1-methyl-naphthalene, 2-methyl-naphthalene between the S_0 and S_1 states and their cationic between D_0 and D_1, D_2 and D_3 states including vertical transitions, adiabatic transitions, ZPE corrected adiabatic transitions (in eV), and oscillator strengths f. For all excited states the adiabatic and ZPE corrected transition energy is taken relative to the most stable methyl-naphthalene isomer in each electronic state. The experimental values, when available, are also reported.

III. EXPERIMENTAL DETAILS

A. Set up

The molecular beam-time of flight (TOF) mass spectrometer apparatus has been described in previous papers[27,28]. Since that time, modifications have been performed. The source chamber was modified in order to introduce various ions or radicals sources, in particular laser desorption and/or photoionisation. The total length of the home made time of flight mass spectrometer (TOFMS) has been increased to a total of 140 cm in order to gain

in mass resolution. The ion optics were also modified to include an einzel lens and improve the design of the electrodes. Mass resolution close to 1000 for naphthalene (seeded in a neutral beam and photoionised in the extraction zone of the TOFMS) could be achieved. It was necessary to obtain reasonable mass resolution when using ion sources for which energy spreads are much more important and translational cooling not so efficient.

Np, 1Me-Np or 2Me-Np vapor was produced in the sample chamber at room temperature and seeded in a mixture of 2% Ar/N_2 in He with a backing pressure $\sim$ 5 bar. These were supplied by Aldrich. The gas was expanded through the 0.9 mm orifice of a pulse solenoid valve, the temporal pulse length being about 230 μs. Vapor pressures at room temperature were high enough to achieve proper ion signal for photodissociation spectroscopy. The skimmed molecular supersonic beam thus enters the TOFMS extraction chamber.

B. Protocole

A frequency quadrupled Nd:YAG laser was used to perform the R2PI photoionisation of the neutral molecules. When necessary, only due to instrumental problem, the frequency-doubled output of a dye laser pumped by a frequency-doubled Nd:YAG laser was used to perform the R2PI photoionisation of the neutral molecule. In that case, the UV laser was tuned to the $S_2 \leftarrow S_0$ electronic origin band. The photoionisation laser was fired in the expansion zone of the beam, downstream the nozzle and synchronized with the gas pulse. Cations were allowed to fly freely up to the extraction zone of the TOFMS and a pulsed extraction was thus applied.

A commercial optical parametric oscillator (0.2 cm^{-1} bandwidth) was used to photodissociate the cations. This laser was fired in the center of the extraction zone of the TOF. The ion current collected by a microchannel plate detector was fed into a digital oscilloscope and the experiments were driven via Labview programs. The fragment and parent currents were monitored versus the photodissociation laser wavelength and intensity. For the 730-680 nm range of wavelength, an excimer pumped dye laser was used for the photodissociation step. In all cases, monitoring of the energy per pulse was continuously performed to allow correction of the photodissociation spectra by the variations of the photodissociation laser.

In order to monitor the fragment currents, a delay between the ion extraction and the photodissociation laser was applied (about few μs). This technique was already employed ([8]).

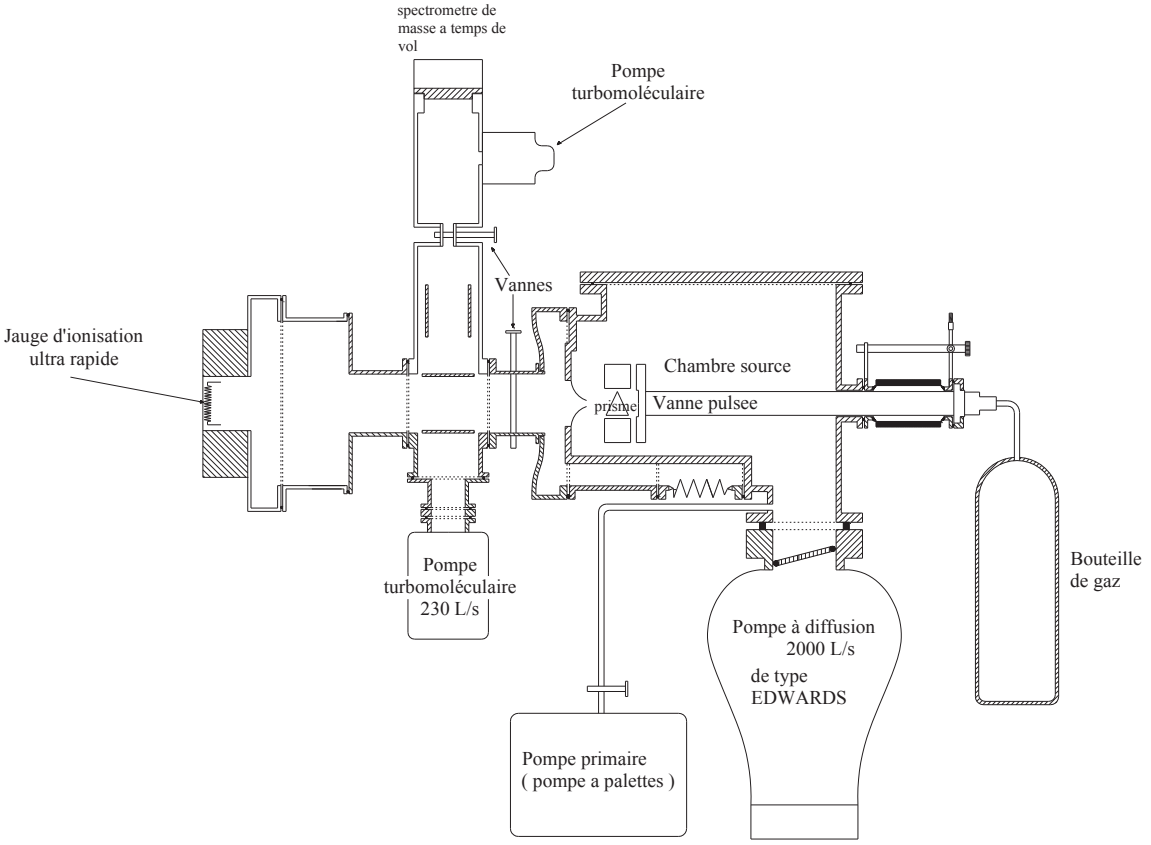


FIG. 2. Scheme of the experimental apparatus used in this study. Compared to the previous configuration ([8,9,29]), the source chamber has been modified to enable laser desorption and laser photoionisation close to the expansion. In addition, the length of the free flying zone of the TOFMS and the ionic optics were changed to improve the mass resolution.

However, the main difference here is that all ions are produced within the same gas pulse and a broad distribution of PAH^+-argon$_n$ clusters may be obtained. Thus many delayed fragments appear in the mass spectrum, shortly after the PAH^+ monomer mass peak. A carefull identification of the fragment-parent couple has to be performed in order to assign the photodissociation spectra. Calculations of the TOF of the delayed fragments were done, as well as experimental checks, in order to assess the origin of the different delayed mass peaks.

Under this configuration, the ion cloud do not have a well defined shape and the photodissociation laser does not overlap with all of them. Therefore the method that was developed

to measure the absolute absorption cross section ([8]) can not be applied. Work is in progress to make it possible in the future.

IV. RESULTS

A. 1-Methylnaphthalene$^+$

The photodissociation spectra of 1Me-Np$^+$-N_2 and 1Me-Np$^+$-Ar are shown in figure 3. A vibronic system is observed in the range 730-600 nm and is composed of broad bands. The list of the bands is given in table V. The spectral characteristics were extracted thanks to a Lorentzian fit of each individual bands. The spectra compare well with the argon matrix one[19]. The vibronic bands appear much narrower than those measured by REMPDS of the bare cation[16,18]. It shows that even if fragmentation is more easily reached upon methylation of such a PAH, the argon (or N_2) tagging is preferable to avoid saturation or power broadening of the transitions. The 1Me-Np$^+$-$(N_2)_n$ were also measured up to n=5. No effects on the intramolecular vibrational frequencies could be detected. Due to N_2 contamination in the gas line, 1Me-Np$^+$-Ar_n were hardly formed and only spectral information for n=1, 2 could be obtained. Apart from the shift in frequencies due to differences in binding energies of the solvent, no differences could be observed.

Care was taken to measure the origin band profile and basically that presented in figure 4 was the narrowest. In order to check for temperature or saturation effects, several laser fluences and production conditions were explored. Additionaly, the Np$^+$ spectrum was reproduced under similar conditions and compared to the cold spectum[8,30]. An origin band as broad as 80 cm^{-1} was easily measured, but conditions could be obtained to narrow it down to 25 cm^{-1}, i.e. comparable to the cold absorption spectra[8,30]. Thus the present ion source is clearly suitable for producing cold ions in the gas phase. For comparison, electron impact was also used and broader spectrum were measured[10]. It illustrates the difficulty of producing cold molecular ions of that size in the gas phase.

The calculated adiabatic origin of the electronic transition is found very close to the experimental value (see table IV). The difference is only about 0.1eV. Thus the observed vibronic system is assigned to the $D_2 \leftarrow D_0$ electronic transition. Comparison of the experimental and theoretical vibrational frequencies are also reported in table V.

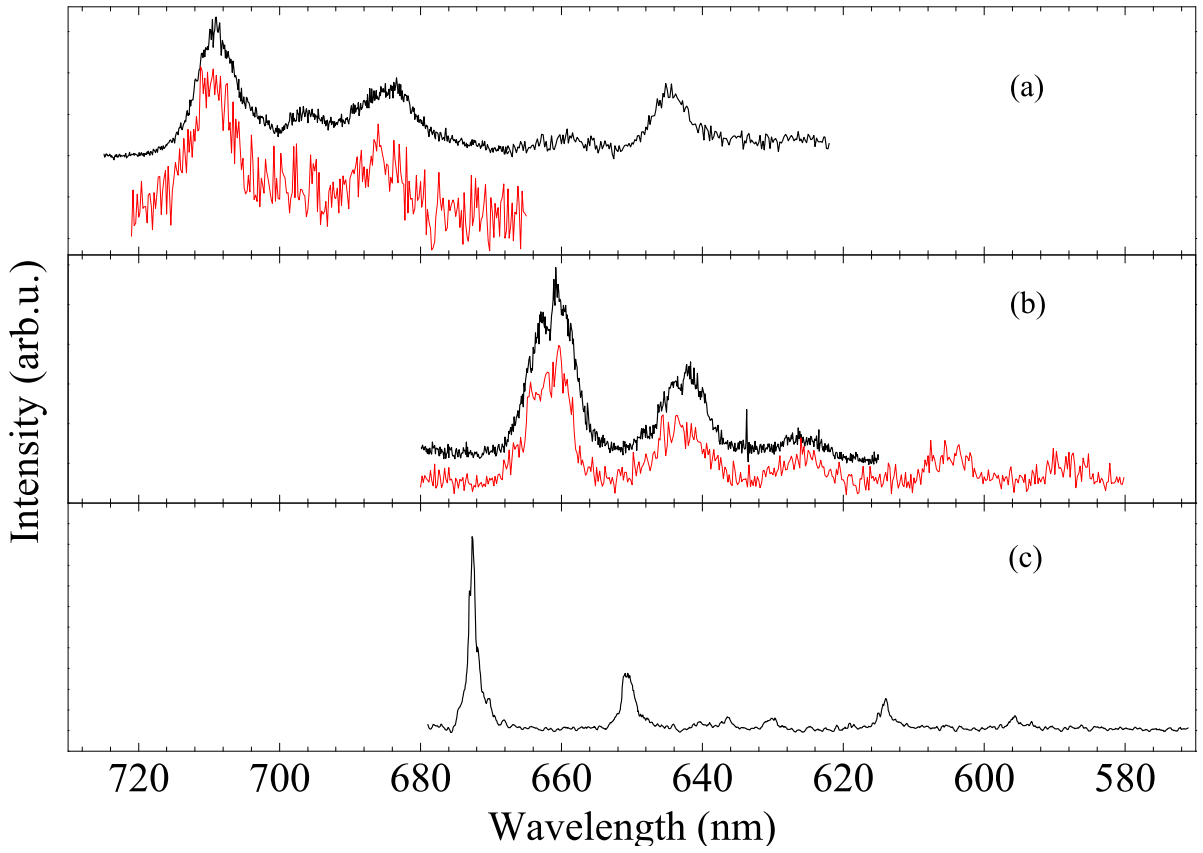


FIG. 3. Photodissociation spectra of the (a) 1-methylnaphthalene$^+$-N_2 (black) and 1-methylnaphthalene$^+$-Ar, (b) 2-methylnaphthalene$^+$-N_2 (black) and 2-methylnaphthalene$^+$-Ar (red) and (c) naphthalene$^+$-Ar complexes. The naphthalene$^+$-Ar spectra was already published[8].

B. 2-Methylnaphthalene$^+$

The photodissociation spectra of the 2Me-Np$^+$-N_2 and 2Me-Np$^+$-Ar are shown in figure 3. A vibronic system is observed in the range 690-580 nm and is composed of broad bands. The list of the bands is given in table V. The spectra compares well with the argon matrix one[19]. Again, the vibronic bands appear much narrower than those measured by REMPDS of the bare cation[16]. The 2Me-Np$^+$-$(N_2)_n$ were also measured up to n=5. No effects on the intramolecular vibrational frequencies could be detected. 2Me-Np$^+$-Ar_n were measured for n=1-5. Apart from the shift in frequencies due to differences in binding energies of the solvent, no differences could be observed. Assignment of the bands are reported in table V.

1-methylnaphthalene$^+$-N_2				2-methylnaphthalene$^+$-Ar				naphthalene$^+$-Ar[8]			
ν_{exp}^{abs}	$\delta\nu_{exp}$	$\delta\nu_{theo}$	assignment	ν_{exp}^{abs}	$\delta\nu_{exp}$	$\delta\nu_{theo}$	assignment	ν_{exp}^{abs}	$\delta\nu_{exp}$	$\delta\nu_{theo}$	assignment
14104	0		Origin		0		Origin	14863	0		0_0^0
14357	253	250[a]									
14552	448	503		15547	435	509		15363	500		9_0^{+1}
				15982	870			15708	845		
15152	1048							15864	1001		9_0^{+2}
14517	1413	1441		16527	1416	1454		16280	1417		4_0^{+1}
				17001	1889			16804	1941		4_0^{+1} 9_0^{+1}

TABLE V. Band positions ν_{exp}^{abs} in cm^{-1} measured in the 1Me-Np$^+$-N_2, 2Me-Np$^+$-Ar and Np$^+$-Ar, together with the assignment of the vibrational modes involved in the $D_2 \leftarrow D_0$ electronic transition. Comparison of the experimental vibrational frequencies $\delta\nu_{exp}$ in the D_2 state with the calculated harmonic frequencies $\delta\nu_{theo}$ are also reported.

V. DISCUSSION

A. Internal rotation of the methy group

The bandshape of the 1Me-Np$^+$ and 2Me-Np$^+$ are much broader than the Np$^+$ $D_2 \leftarrow D_0$ electronic transition. The full width at half maximum (FWHM) was measured to be 20 cm^{-1}, while they are found to be around 130 cm^{-1} for the methylated derivatives, a zoom of the origin bands are shown in figures 4 and 5. Also hot bands have surely a role, in particular because of the intermolecular modes, the envelop cannot solely be explained by such. The low binding energy of the argon or N_2 ligand, about 500 cm^{-1}, preclude population of vibrationnaly highly excited states. Internal rotation of the methyl group is expected to shape the bands.

Insigth from the theoretical calculations can be gained. The e-s geometry is favoured in the ground states of both isomers, while a change to the s-e is predicted for the 2Me-Np+ in its D_2 electronic state. Indeed, a simulation of the Franck-Condon (FC) envelop was done in order to confirm the role. The 1-D Schrödinger equation was solved using the torsional Hamiltonian:

$$H_T = Fp^2 + \frac{1}{2}V_3(1 - cos3\alpha) + \frac{1}{2}V_6(1 - cos6\alpha) \quad (1)$$

where α is the torsional angle and V_3 the height of the threefold barrier, V_6 the height of the sixfold barrier. Fp^2 is the kinetic term for which $F = 5.2\text{cm}^{-1}$. Then FC factor were evaluated and an initial population was defined via a temperature in order to simulated the spectrum. The results overlapped with the experimental origin band are shown in figures 4 and 5 and the potential energy curves are shown in figure 6. The values of the barrier height are reported in table VI for comparison with the theoretical values obtained by calculating the energy differences between the e-s and s-e conformations and relaxing the geometry. A clear consistency is obtained where the asymetric profile of the 2Me-Np is due to the conformational change and the additional band observed at about 253 cm^{-1} is explained for the 1Me-Np^+ together with the more symetric profile. The simulations do not contain hot bands due to the intermolecular modes, thus the spectral congestion is not reproduced.

Although the lack of resolution preclude definitive assignment, the broadening of the band in the methylated derivative of Np^+ are mainly due to the internal rotation motion of the methyl rotor and the intermolecular hot bands. Major changes in the homogeneous broadening are not expected. As can be seen from table IV, variations of the bandgap between electronic excited states are predicted. In addition, in agreement with previous calculations[24], a strong geometrical change is observed for all species for the D_1 excited state: a stabilisation of about 0.3 eV is found between the D_0 geometry (vertical transition) and local minima (adiabatic transition). Changes in the bandgap between D_2 and D_1 states are also predicted: 1.15, 0.96 and 1.25 eV for Np^+, 1Me-Np^+ and 2Me-Np^+, respectively. However, although these should play a role in the location of the conical intersection between the two states, variations in the lifetime are not expected to broaden the Me-Np^+ vibronic bands in particular in the case of the 2Me-Np for which the gap is larger.

B. Solvent shifts and bandshape

The solvent tagging technique is usually applied with argon. When the isomers are selectively prepared, as it was done in some PAH studies[8,9,29], the additivity rule of the electronic shift can be applied because the binding site is well identified. In ion source, the ion cluster population is not controlled and several isomers could coexist. It is thus important

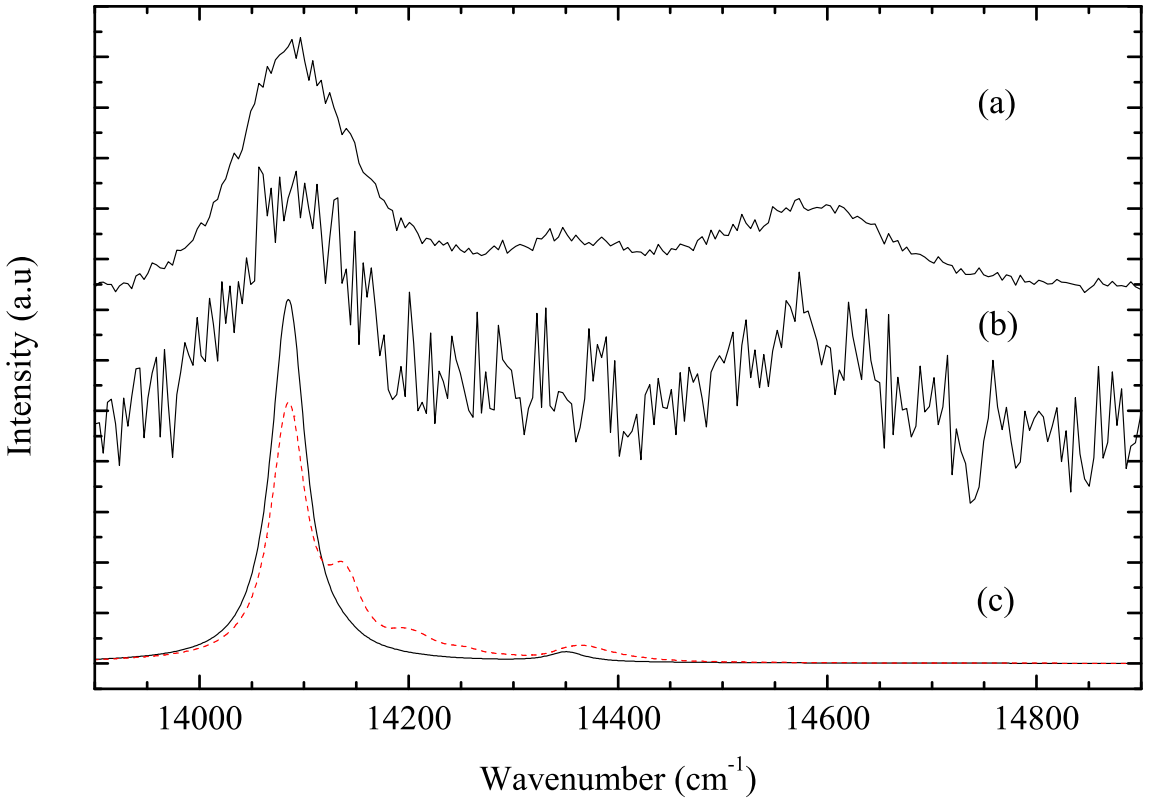


FIG. 4. Zoom of the origin band region of the 1Me-Np$^+$; (a) photodissociation spectrum of 1Me-Np$^+$-Ar; (b) 2Me-Np$^+$-N_2; (c) Simulated spectrum at 30K (black) and 100K (red). The transitions were convoluted by Lorentzians with FWHM of 20 cm^{-1}.

to probe the evolution of the electronic shift versus the number of ligand. However, the lack of spectral resolution due to the broadness of the bans make impossible the identification of precise binding sites on the chromophore and only a trend can be obtained in the case of the Me-Np$^+$. To circumvent this difficulty, experiments were performed with N_2 and argon. The spectral shifts are shown in figure 7. The zero was defined as the results of a linear fit of the origin band center versus the number of ligand. All values are listed in table VII where data from matrix isolation experiments are also reported.

It can be seen that the shift is stronger for argon than for N_2 in all cases. 2Me-Np reveals also the strongest shift. However, the cluster shift versus argon matrix shift does not follow a simple dependence for the Me-Np. It outlined that no simple extrapolation can be done

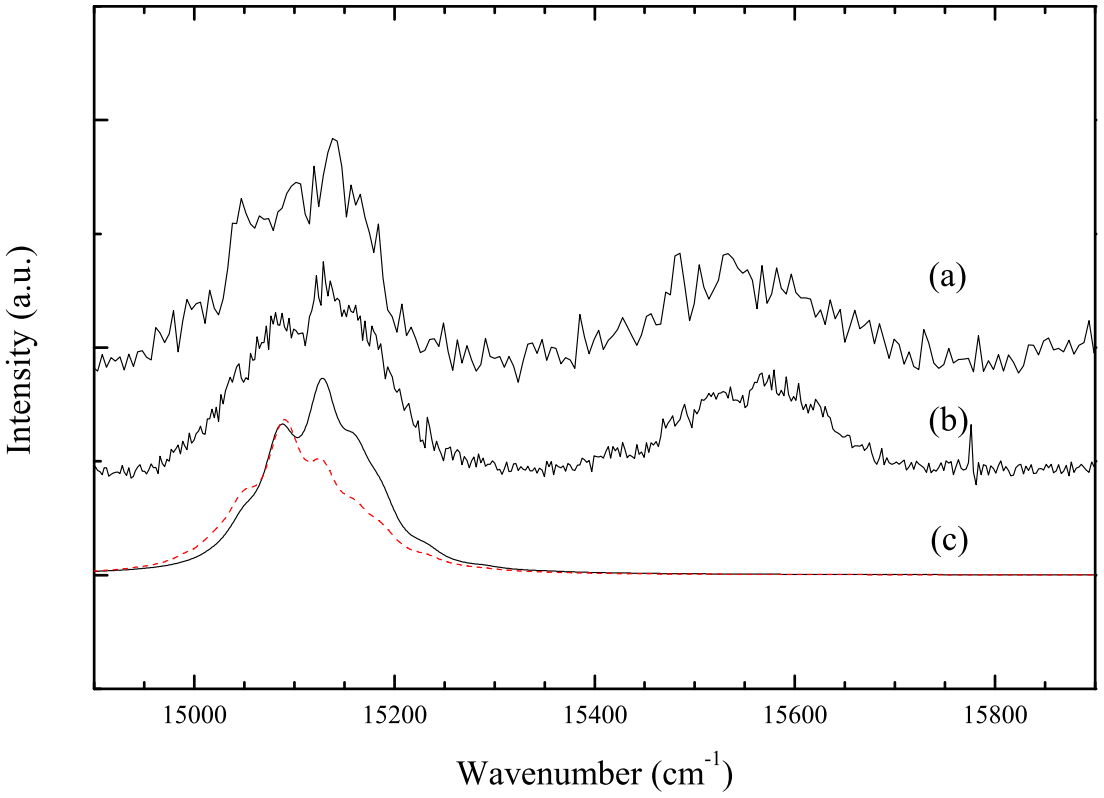


FIG. 5. Zoom of the origin band region of the 2Me-Np^+; (a) photodissociation spectrum of 2Me-Np^+-Ar; (b) 2Me-Np^+-N_2 ; (c) Simulated spectrum at 30K(black) and 100K (red). The transitions were convoluted by Lorentzians with FWHM of 20 cm^{-1}.

using matrix data to predict gas phase position.

VI. CONCLUSION

The electronic absorption spectra of the methylated derivatives of the naphthalene cation were measured using the photodissociation spectroscopic technique based on the weakly bound ligand messenger. A vibronic system was assigned to the $D_2 \leftarrow D_0$ electronic transition according to quantum chemical calculations. A careful examination of the role of the internal rotation of the methyl rotor was done. It reveals that, in a similar way to the neutral counterpart, the change in bond order of the CC bond in the vicinity of the methyl

Molecule	ΔE (cm^{-1})	
	S_0	S_1
1Me-Np	713.63 (809)	478 (565)
2Me-Np	-204 (234)	446 (228)
	D_0	D_2
1Me-Np^+	200 (200)	874 (500)
2Me-Np^+	66 (66)	-88 (-88)

TABLE VI. Energy differences between the two isomers defined by the methyl rotation corresponding to $\theta = \pi/3$ and $\theta = 0$ in the S_0 and S_1 for neutral 1Me-Np and 2Me-Np molecules and in the D_0 and D_2 electronic states for the cations 1Me-Np^+ and 2Me-Np^+ molecules. The values in parenthesis result from experimental fits, for which the theoretical values served as input. Only for 1Me-Np^+, a sligth adjustement of the barrier in the D_2 state was necessary.

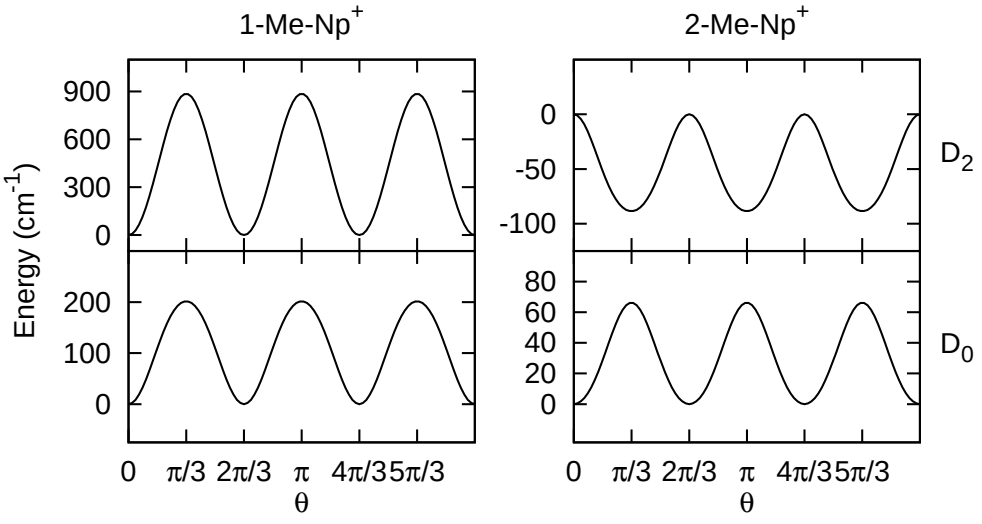


FIG. 6. Potential energy curves along the internal rotation coordinate for the neutral and cationic 1- and 2-Me-Np, and the energy levels. The potentials were calculated using a relaxed scan along the rotation of one H. The transitions that are involved in the experimental spectra are highlighted.

group determine the stability of the e-s versus s-e conformer. The 1Me-Np^+, due to steric inhibition also, do not experience such change upon electronic excitation. The 2Me-Np+, as observed between the S_0 and S_1 electronic states in the neutral molecule, experiences

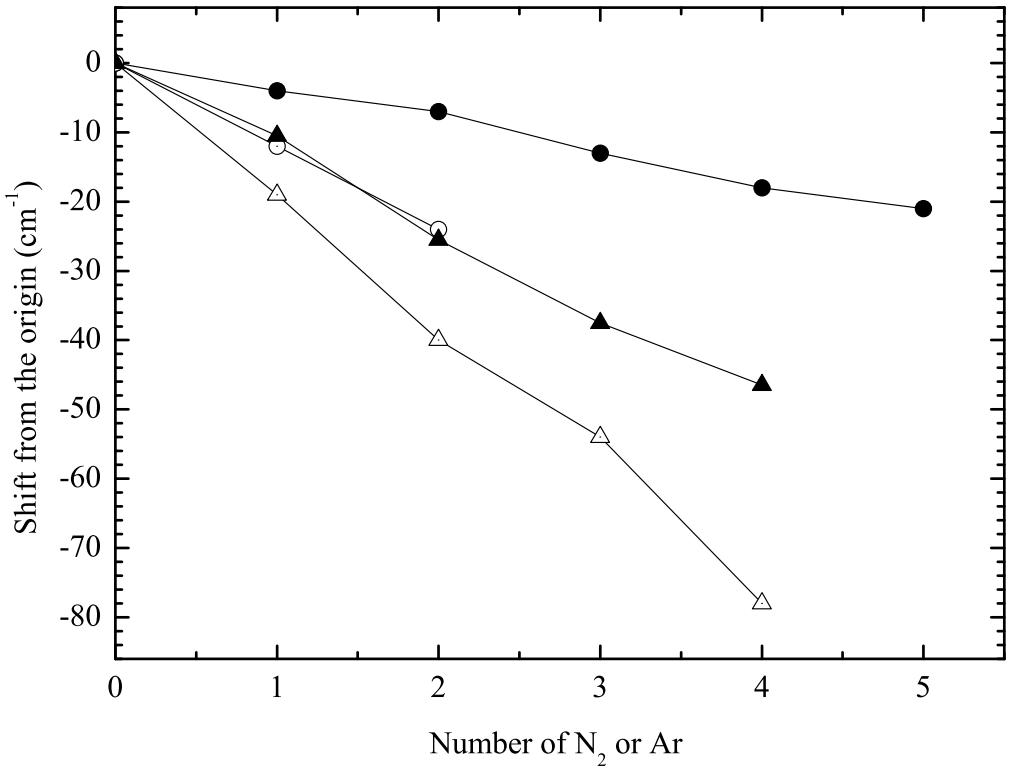


FIG. 7. Spectral shifts of the origin bands observed in the photodissociation spectra of the cationic 1-Me-Np-Ar$_n$ (dot circles) 2-Me-Np-Ar$_n$ (dot triangles) and cationic 1-Me-Np-Ar$_n$ (filled circles) and 2-Me-Np-$(N_2)_n$ (filled triangles), versus the number of ligand n. The lines between points are there to guide the eyes. The zeros were defined by a linear fit of the slopes.

environment	1-Me-Np$^+$		2-Me-Np$^+$		Naphthalene$^+$	
	ν	$\delta\nu$	ν	$\delta\nu$	ν	$\delta\nu$
gas phase	14 098[a]	0	15 132 [d]	0	14 906	0
vdW N_2	14 091[a]	- 7	15 122[d]	- 12	-	-
vdW Ar	14 090 [a]	- 10	15 112[d]	- 19	14 863	-43[d]
Ar Matrix	14 031[b]	- 64	14 903	-229	14 811[e]	-95

TABLE VII. Summary of the data concerning the vdW and matrix shifts for the naphthalene cations and its methylated derivatives (all data are given in vacuum wavenumbers).

conformational change that leads to specific vibrational progression. In addition, the subtil differences in states energy could lead to variations of the intrinsic lifetime. It was shown already to be below the ps range due to an ultrafast internal conversion triggered by a conical intersection between the D_1 and D_2 states. Exploration of the methyl substitution effect should be done theoretically because changes in geometries and variations of the band gap are found.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the French national program "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire" and the French "Agence Nationale de la Recherche" (contract ANR-05-BLAN-0148-02). The authors would also like to acknowledge the computating facility GMPCS of the LUMAT federation (FR LUMAT 2764).

REFERENCES

[1]E. F. V. Dishoeck and G. A. Blake, Ann. Rev. Astron. Astrophys. **36**, 317 (1998).

[2]L. Stryer, *Biochemistry* (Freeman, New York, 1996).

[3]K. Walter, U. Boesl, and E. Schlag, Chem. Phys. Let. **162**, 261 (1989).

[4]J. LeClaire, R. Anand, and P. Johnson, J. Chem. Phys. **106**, 6785 (1997).

[5]B. Kim and P. Weber, J. Phys. Chem. **99**, 2583 (1995).

[6]M. A. Duncan, Int. J. Mass Spectrom. **200**, 545 (2000).

[7]E. J. Bieske and O. Dopfer, Chem. Rev. **114**, 120 (2000).

[8]T. Pino, N. Boudin, and P. Bréchignac, J. Chem. Phys. **111**, 7337 (1999).

[9]P. Brechignac, T. Pino, and N. Boudin, Spec. Chimi. Acta p. accepted (2001).

[10]V. Dryza, J. Sanelli, E. Robertson, and E. Bieske, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A **116**, 4323 (2012).

[11]P. Hermine, P. Parneix, B. Coutant, F. Amar, and P. Bréchignac, Z. Phys. D **22**, 529 (1992).

[12]B. JACOBSON, J. GUEST, F. NOVAK, and S. RICE, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **87**, 269 (1987).

[13]X. TAN, W. MAJEWSKI, D. PLUSQUELLIC, and D. PRATT, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **94**, 7721 (1991).

[14]K. LU, F. WEINHOLD, and J. WEISSHAAR, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **102**, 6787 (1995).

[15]D. Borst and D. Pratt, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **11**, 3658 (2000).

[16]R. Dunbar and R. Klein, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7994 (1976).

[17]J. Honovich, J. Segall, and R. Dunbar, J. Phys. Chem. **89**, 3617 (1985).

[18]J. Syage and J. Wessel, J. Chem. Phys. **87**, 3313 (1987).

[19]L. Andrews, B. Kelsall, and T. Blankenship, J. Phys. Chem. **86**, 2916 (1982).

[20]C. Joblin, F. Salama, and L. Allamandola, J. Chem. Phys. **102**, 9743 (1995).

[21]M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., *Gaussian 09 Revision A.02*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

[22]F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy, J. Chem. Phys. **109**, 6264 (1998).

[23]E. Cané, A. Miani, and A. Trombetti, J. Phys. Chem. A **111**, 8218 (2007).

[24]K. Hall, M. Boggio-Pasqua, M. Bearpark, and M. Robb, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A **110**, 13591 (2006).

[25]J. Maier and F. Thommen, Chem. Phys. **57**, 319 (1981).

[26]W. SCHAFER, A. SCHWEIG, H. VERMEER, F. BICKELHAUPT, and H. GRAAF, JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA **6** (1975).

[27]S. Douin, P. Parneix, F. Amar, and P. Bréchignac, J. Phys. Chem. A **101**, 122 (1997).

[28]T. Pino, P. Parneix, S. Douin, and P. Brechignac, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A **108**, 7364 (2004).

[29]T. Pino, S. Douin, N. Boudin, and P. Brechignac, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A **111**, 13358 (2007).

[30]D. Romanini, L. Maier, F. Salama, A. Kachanov, L. Allamandola, and F. Stoeckel, Chem. Phys. Let. **303**, 165 (1999).

4 Etude des dimères cations Np_2^+ et $2-MeNp_2^+$

4.1 Introduction

Je tiens à préciser que l'étude spectroscopique effectuée ici sur les agrégats cationiques est motivée par la question du rôle éventuel de ces agrégats dans le MIS. Elle sera limitée aux dimères chargés du Naphtalène et du 2-Méthyle-Naphtalène. Les premières études spectroscopiques sur ces cations dimères Naphtalène remontent aux années 60. Il s'agit de travaux en matrice vitreuses d'hydrocarbures aliphatiques à 77 K [Badger et al., 1967; Badger and Brocklehurst, 1968] suivis peu après par [Shida and Iwata, 1973]. Les premiers spectres en phase gazeuse en 1990 [Wessel and Syage, 1990; Benharash et al., 1999; Fujiwara and Lim, 2003; Saigusa and Lim, 1995; Gilliéron et al., 2007]. Tout ces travaux relèvent l'apparition d'une bande d'absorption, inexistante dans les cations monomères, situées dans l'IR proche, analogue à celle observée dans le dimère cation du benzène. Il s'agit de la transition de la résonance de charge.

4.2 Spécificités

L'étude spectroscopique des cations dimères révèlent de précieuses informations sur la nature des interactions intermoléculaires au sein de ces systèmes. Les mesures des spectres électroniques des cations dimères de benzène [Ohashi and Nishi, 1992, 1991; Ohashi et al., 1994] et de Naphtalène [Inokuchi et al., 1995] en phase gazeuse font apparaitre la présence de deux bandes d'absorption sur les spectres, l'une dans la région du visible et l'autre dans le proche IR.

4.2.1 La transition de résonance de charge (IR)

Le phénomène de résonance de charge, présenté brièvement dans la section 3.3 du chapitre 1, reste peu étudié malgré son intérêt fondamental intrinsèque et son importance pour comprendre la stabilité et la spectroscopie électronique de ces

agrégats de PAH. Sa présence est démontrée par l'apparition d'une bande d'absorption nouvelle, située dans le proche IR. La transition responsable, qualifiée de transition de résonance de charge (CR), relie l'état fondamental du dimère cation (stabilisé par l'interaction entre les deux localisations équivalentes de la charge) et l'état excité (déstabilisé de la même manière). Les premières études ont porté sur le benzène et ses dérivés [Ohashi et al., 1994; Inokuchi et al., 2002]. Il a été ensuite confirmé que le phénomène de résonance de charge est aussi important pour le toluène et le Naphtalène [Inokuchi et al., 1995] que pour le benzène. Une étude ultérieure a concerné les interactions quasi-résonantes dans le benzène/toluène ions trimères mixtes [Inokuchi et al., 2002]. Elle a permis de déterminer comment la charge est délocalisée dans les trimères. D'autre part, ces auteurs ont trouvé que les cations dimères de phénol et d'aniline ne présentent pas de transition CR en absorption. La spectroscopie de vibration du cation dimère d'aniline a démontré que la contrainte géométrique d'une liaison hydrogène intermoléculaire empêche l'interaction de résonance [Ohashi et al., 2000a]. Ensuite, à partir de l'examen des cations hétéro-dimères du benzène avec le phénol, l'aniline, et l'alcool benzylique ils ont pu identifier les facteurs qui régissent les structures géométriques de ces ions dimères. Ainsi, la résonance de charge est dominante dans le dimère ionique benzène/alcool benzylique [Ohashi et al., 2000b], tandis que la liaison hydrogène est dominante dans les cations benzène/phénol et benzène/aniline.

L'état électronique supérieur est un état répulsif (de la courbe d'énergie potentielle en fonction des distances intermoléculaires). C'est pourquoi on s'attend à des transitions de résonance de charge diffuses. L'intensité de la bande CR est beaucoup plus forte que la bande LE [4]. L'observation montre que la charge positive est également partagée entre les deux molécules composantes en raison de la forte interaction de résonance de charge.

4. Locally excited

4.2.2 La transition localement excitée (visible)

Une transition localement excitée, que l'on désignera par LE, correspond à une transition électronique entre l'état fondamental stabilisé précédent et un état excité dans lequel l'excitation complémentaire est localisée sur une orbitale de l'entité monomère qui porte la charge (à un instant donné) au sein du cation dimère. Au cours d'une transition localement excitée, on excite le dimère cation dans la partie monomère chargé du système. La transition $D_1 \leftarrow D_0$ est interdite dans le cation monomère de benzène et de Naphtalène. Par contre la transition $D_2 \leftarrow D_0$ permise dans le monomère corrèle avec la transition LE correspondante, décalée vers le bleu par rapport au monomère.

4.2.3 Le coeur dimère chargé des agrégats plus gros

La spectroscopie électronique des agrégats ioniques du benzène dans la région du proche infrarouge a démontré que l'ion dimère est stabilisé par des interactions de résonance de charge entre les molécules les composant [Ohashi and Nishi, 1992] et que les sous-unités dimères agissent en tant que noyau central chargé dans les agrégats de plus grande taille. La mesure des énergies de translation dans des expériences de photodissociation a indiqué qu'une grande partie de l'énergie en excès est convertie en énergie interne des fragments. Pour expliquer cette excitation interne des fragments, il a été proposé que la charge positive peut passer d'une molécule à l'autre à l'intérieur des agrégats [Inokuchi and Nishi, 2001].

4.3 Spectres

Nous avons étudié successivement les dimères cations du Naphtalène et du 2-Méthyle-Naphtalène, et enregistré leur spectres de photodissociation dans les régions spectrales du proche infrarouge et du visible.

4.3.1 Le cation dimère $(\text{Naphtalène})_2^+$

a) **Les études antérieures** :

Les premiers spectres du cation dimère du Naphtalène ont été obtenus dès les années 60 par Badger et ses collaborateurs [Badger et al., 1967; Badger and Brocklehurst, 1969]. Grâce à la technique d'isolation en matrice vitreuse de solutions organiques d'halogénures d'alcanes à basse température (77 K), et à l'utilisation de "scavengers" (tels que CCl_4 par exemple) pour collecter les électrons libres créés dans la matrice, ils ont pu isoler une quantité suffisante de cations pour obtenir une épaisseur optique propice à l'enregistrement direct de spectres d'absorption. La pratique d'une opération "recuit-trempe" (réchauffage lent de la matrice suivi d'un refroidissement rapide) lui a permis, en activant la mobilité des monomères dans la matrice, de former des dimères cations isolés en matrice dans un mélange Chorure de butyle - isopentane. Les spectres obtenus sont reportés sur la figure 4.7.

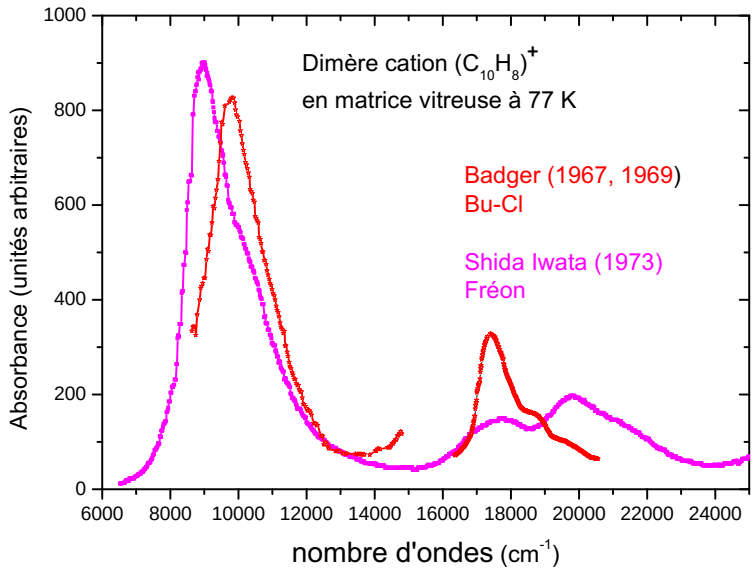


FIGURE 4.7: Spectre visible et proche infrarouge du cation dimère Naphtalène en matrice à 77 K.

La même technique a ensuite été largement exploitée quelques années plus tard par Shida et Iwata [Shida and Iwata, 1973], et poursuivie ensuite par

ses collaborateurs Kira [Kira et al., 1976; Kira and Imamura, 1979]. En comparant les spectres obtenus en matrices de BuCl (chlorure de butyle) et de fréon (mélange $CCl_3F + CF_2BrCF_2Br$) ils constatent que la matrice de fréon fournit des raies plus fines pour les cations aromatiques monomères et l'utilisent pour enregistrer le spectre du cation dimère de Naphtalène.

Le spectre obtenu par Shida et Iwata [Shida and Iwata, 1973] en matrice de fréon est reporté également sur la figure 4.7. On constate clairement que la transition du cation monomère dans le rouge (vers 720 nm) a disparu, elle est remplacée par deux bandes d'absorption, l'une située vers le bleu (vers 575 nm), l'autre vers le rouge (vers 1055 nm). Bien que globalement cohérents entre eux, les deux spectres diffèrent significativement l'un de l'autre. La bande infrarouge présente son maximum à 9800 cm^{-1} dans le spectre de Badger et à 9000 cm^{-1} dans le spectre de Shida ; de plus elle se dégrade davantage vers le bleu chez ce dernier, avec une sorte d'épaulement. La bande déplacée vers le bleu présente son maximum à proximité de 17500 cm^{-1} (dans le jaune) dans les deux cas ; de plus une structure vibrationnelle, ou une autre bande (à 19800 cm^{-1} chez Shida), se développent vers le bleu. L'interprétation, sur laquelle les auteurs concordent, n'en est pas moins claire : à la lumière de ce qui est dit plus haut, la nouvelle bande dans le proche infrarouge peut être attribuée à la transition de résonance de charge, tandis que la bande "jaune" peut être attribuée à la transition de l'état fondamental vers l'état localement excité corrélant à l'état D_2 du cation monomère.

Ce n'est qu'environ 20 ans plus tard que les premiers spectres électroniques de ce dimère en phase gazeuse seront publiés, d'abord par Saigusa et Lim [Saigusa and Lim, 1994], puis par [Inokuchi et al., 1995]. Les deux études utilisent la méthode de photodissociation laser pour sonder la photoabsorption par spectrométrie de masse, par contre ils diffèrent dans la méthode de production des dimères cations. Le spectre de photodissociation obtenu par [Inokuchi et al., 1995], couvrant toute la région s'étendant de 455 à 1400 nm (de 7000 à 22000 cm^{-1}), est reporté sur la figure 4.8. Alors que les différents enregistrements, en matrice et en phase gazeuse, de la transition "visible"

sont peu différents, des différences significatives apparaissent dans l'infrarouge, région de la transition de résonance de charge.

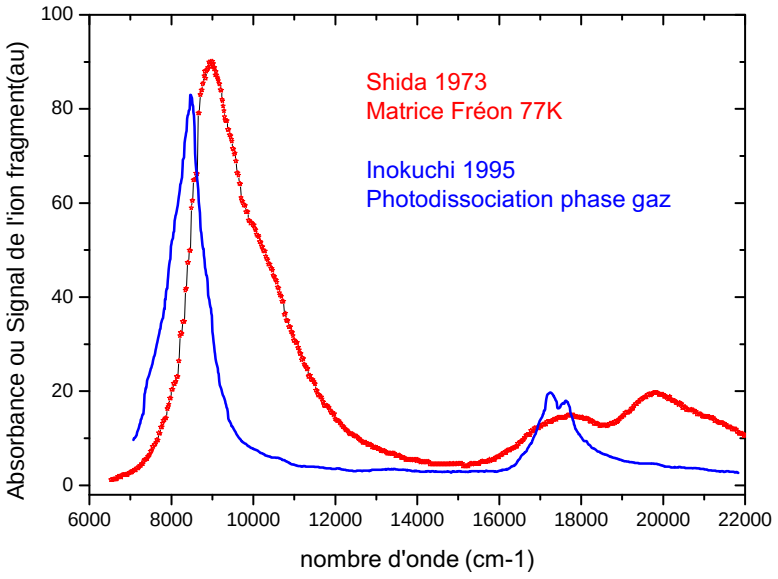


FIGURE 4.8: Spectre visible du cation et proche infrarouge dimère Naphtalène. En bleu le spectre en phase gazeuse d'Inokuchi [Inokuchi et al., 1995].

Cette transition apparait encore plus déplacée vers le rouge que dans le cas des spectres en matrice, avec son maximum à 8500 cm^{-1}. Sa largeur est environ deux fois plus faible qu'en matrice, et elle ne présente aucun caractère de dégradé vers le bleu. Pour expliquer ces différences, on pourrait bien sûr évoquer des effets de déplacement spectral résultant de l'interaction de la molécule avec la matrice. Mais on s'attendrait dans ce cas-là à un effet d'autant plus fort (en énergie) que l'énergie de la transition est plus élevée. Or c'est le contraire que l'on observe. On doit donc considérer le rôle spécifique éventuel de la transition de résonance de charge. Son état fondamental est l'état fondamental du cation, qui apparait fortement stabilisé par cette interaction dans le dimère cation, dans une géométrie où les deux entités Naphtalène se rapprochent l'une de l'autre, par comparaison avec le dimère neutre. Son état excité est au contraire attendu déstabilisé, avec un caractère répulsif

le long de cette coordonnée intermoléculaire, ouvrant la voie à la photodissociation. Si la transition de résonance de charge est effectivement du type "lié vers continuum", on s'attend à ce que **l'énergie interne initiale** et/ou **la configuration** précise **de l'état fondamental** ait une influence directe et importante sur les fonctions d'ondes de la superposition d'états formés lors de l'excitation. Nous considèrerons successivement ces deux paramètres, dans la discussion qui suivra la présentation de nos propres résultats en phase gazeuse, ci-dessous.

b) **Nos spectres du cation dimère (Naphtalène)$_2^+$:**

Le spectre de photodissociation du dimère cation Naphtalène obtenu dans

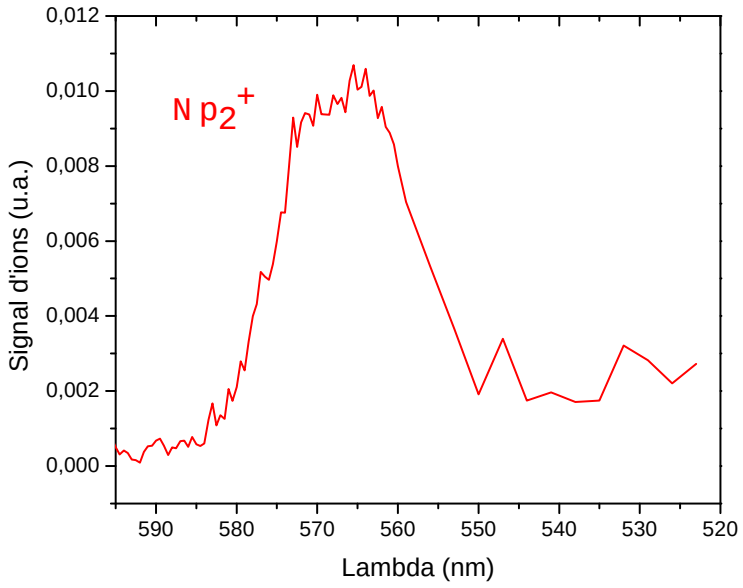


FIGURE 4.9: Spectre visible du cation dimère Naphtalène.

le visible (entre 595 et 520 nm) est présenté sur la figure 4.9. Il présente une bande intense et large centrée vers 567 nm (17 600 cm^{-1}) en bon accord avec les valeurs obtenues par les mesures antérieures en matrice [Shida and Iwata, 1973]. Sa largeur à mi-hauteur d'environ 650 cm^{-1} est légèrement inférieure aux précédentes. Enfin, l'aile "bleue" de cette bande se prolonge à plus courte longueur d'onde ce qui est également conforme aux mesures en matrice. Il

s'agit bien entendu de la transition vers l'état localement excité corrélant à l'état D_2 du monomère.

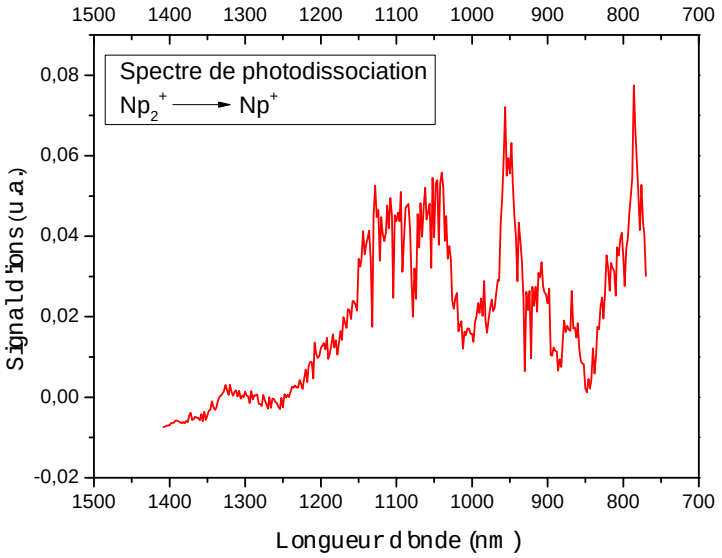


FIGURE 4.10: Spectre proche infrarouge du cation dimère Naphtalène.

La figure 4.10 présente le spectre de photodissociation du Np_2^+ obtenu dans l'infrarouge (entre 1410 et 760 nm). Il présente une bande intense et large centrée vers 1100 nm (9100 cm^{-1}) en bon accord avec le spectre de Shida en matrice de fréon [Shida and Iwata, 1973]. Sa largeur à mi-hauteur d'environ 1000 cm^{-1} est plutôt plus que les spectres en matrice. Enfin, il apparait deux pics plus fins sur l'aile "bleue" qui méritent quelques commentaires. Malgré plusieurs tentatives pour confirmer leur présence nous ne pouvons éliminer l'éventualité qu'ils soient dûs à des instabilités de l'énergie délivrée par le laser OPO à ces longueurs d'ondes. Leur apparition exige toute fois, la présence d'un signal de photodissociation non nul, en conformité avec le spectre de Shida.

c) **Discussion** :

La figure 4.11 rassemble (presque) toutes les données disponibles sur les spectres du cation dimère du Naphtalène depuis le proche infrarouge jusqu'à 450 nm. Nous allons les comparer en prenant en compte les deux paramètres "sensibles" cités ci dessus.

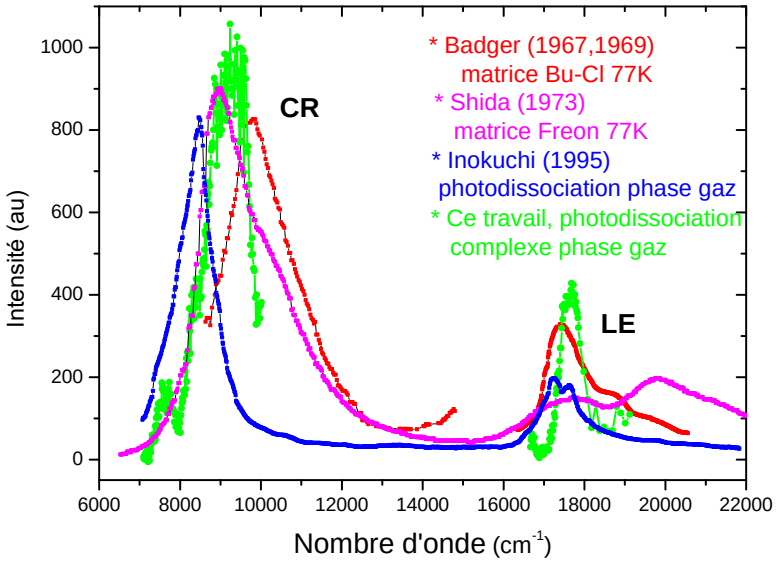


FIGURE 4.11: Comparaison de nos spectres (en vert) à l'ensemble des autres spectres visibles et proche infrarouge du cation dimère Naphtalène.

- **L'énergie interne** :

  La méthode de photodissociation utilisée par Saigusa et Lim [Saigusa and Lim, 1994] consiste simplement à croiser le faisceau laser de photodissociation avec un faisceau d'agrégats cations. Ces derniers sont formés directement à partir d'un faisceau d'agrégats neutres par photoionisation au voisinage du seuil par excitation à deux photons résonnante (R2PI). L'énergie interne des cations agrégats ainsi formés est estimée comprise entre quelques dizaines et une centaine de Kelvin [Saigusa and Lim, 1994].

  La méthode de photodissociation utilisée par [Inokuchi et al., 1995] consiste à piéger les cations étudiés dans un piège octopolaire, au terme d'une séquence préliminaire de préparation, comprenant la synthèse, le filtrage et le transport de ces ions, puis à les photodissocier à l'aide d'un laser pulsé nanoseconde (colorant ou OPO). Le signal recueilli et enregistré en fonction de la longueur d'onde est celui du fragment chargé $C_{10}H_8^+$ (monomère cation). La méthode utilisée pour former le cation dimère repose sur l'interaction d'un plasma laser (créé par impact d'un

faisceau laser YAG à 1.06 μm avec une cible solide en acier inox) avec un jet supersonique ensemencé en Naphtalène. La tuyère étant chauffée à 80°C et le gaz porteur étant de l'Argon sous 3 bars, on s'attend à ce que des agrégats d'Argon assez gros soient formés en libérant pas mal d'énergie. Bien qu'aucune information ne soit donnée sur la présence d'agrégats de Naphtalène de taille supérieure au dimère, il est probable que ces derniers soient présents et que la "température" interne des dimères soient assez élevée. On s'attend dans ce cas à un déplacement global du spectre vers le rouge et de façon plus prononcée pour la transition CR. Effectivement, c'est ce qu'on observe sur la figure 4.11.

- **La configuration fondamentale du dimère** :
  Cette question a été déjà discutée par Saigusa et Lim [Saigusa and Lim, 1994] pour tenter d'expliquer les différences observées par rapport aux spectres en matrice à basse température. Ces auteurs suggèrent pour le cation Np_2^+ une configuration type sandwich déjà proposée par Badger. En effet, des calculs de chimie quantique [Tsujii et al., 1991] suggèrent qu'il existe deux types de configurations pour ce type dimère : molécules superposées en géométrie parallèle légèrement déplacée, et molécules superposées sur un seul noyau avec grand axes quasi-orthognaux. On s'attend à ce que l'effet de résonance de charge, donc l'énergie de la transition CR, soit plus important dans le premier cas que dans le deuxième. La transition correspondante serait donc de plus haute énergie (vers le bleu) dans le premier cas que dans le deuxième (vers le rouge). Cette éventualité de structure en "sandwich déformé" est également compatible avec la position (très rouge) de la bande CR chez Inokuchi. Toutefois, s'il s'agissait de la configuration la plus stable elle devrait être observée dans nos expériences (où la présence des atomes d'Argon "collés" sur le dimère nous assure du caractère "froid" des ions formés), ce qui n'est pas le cas. De plus, il est raisonnable de penser que dans le cas de la matrice de fréon, très souple, cette configuration la plus stable soit trouvée. C'est ce que semblent montrer les résultats de

Shida, effectivement compatibles avec les nôtres (bande CR à environ à $\sim$ 9000 cm^{-1}). A part de là, il devient difficile d'expliquer la position (très bleue) de la bande observée par Badger sans invoquer un déplacement spectroscopique induit par la matrice de BuCl (beaucoup) plus rigide que celle de fréon.

4.3.2 Le cation dimère (2-Méthyle-Naphtalène)$_2^+$

La même méthode expérimentale de photodissociation des complexes de VdW de PAH_m^+-Ar_n présentée plus haut a été utilisée pour mesurer les spectres électroniques des cations dimères homogènes de (2-Méthyle-Naphtalène)$_2^+$ dans les deux régions spectrales visibles et proche infrarouge, correspondant aux deux transitions respectives, vers l'état localement excité et vers un autre état dit de "résonance de charge". Le laser accordable (OPO) nous a permis d'enregistrer les deux spectres dans le domaine du visible et proche Infrarouge présentés sur les figures 4.12 et 4.13. Les spectres de photodissociation du dimère cation des molécules méthylées sont très analogues à ceux du dimère Np$_2^+$. La figure 4.12 montre le résultat obtenu dans la région de la transition vers l'état localement excité (LE) entre 470 et 690 nm pour les parents comportant un ou deux atomes d'Argon . On constate que l'effet de la présence de l'Argon est négligeable, en comparaison avec la largeur de la bande ($\sim$ 500 cm^{-1}). Le sommet de la bande principale se situe à 17430 cm^{-1}, déplacée d'environ 2300 cm^{-1} par rapport au monomère ($D_2 \leftarrow D_0$), valeur à comparer à celle de 2700 cm^{-1} dans le cas du naphtalène. Un système de bandes dégradant lentement vers le bleu de la bande principale est visible, que l'on peut attribuer à la structure vibronique de l'état LE.

La figure 4.13 montre le profil obtenu dans la région de la bande CR entre 750 et 1400 nm. Le pic principal se situe à 8900 cm^{-1} (à comparer à 9100 cm^{-1} pour Np$_2^+$). La largeur de la bande principale est d'environ 1500 cm^{-1} (à comparer à 1000 cm^{-1} pour Np$_2^+$). Une sous-structure semble apparaître sur l'aile rouge. Une origine possible pour l'expliquer pourrait être la coexistence de plusieurs configurations pour l'état fondamental du dimère cation, chacune d'entre elles subissant une

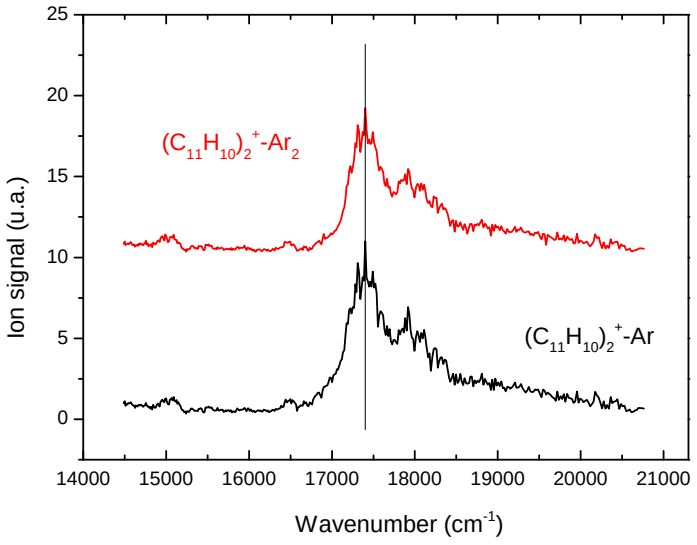


FIGURE 4.12: Spectre visible du cation dimère 2-Methyle-Naphtalène.

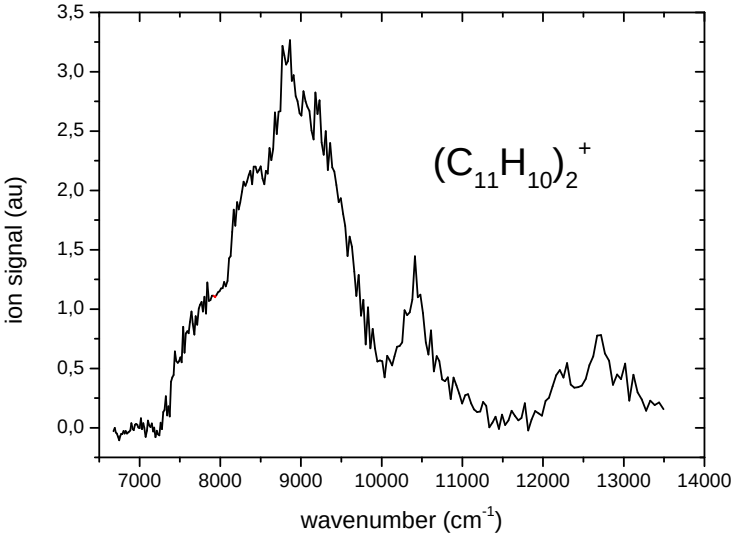


FIGURE 4.13: Spectre proche infrarouge du cation dimère 2-Methyle-Naphtalène.

interaction de résonance de charge légèrement différente. Les bandes plus fines situées à 1040 cm^{-1} et 12600 cm^{-1} sont difficilement interprétables (et entâchées d'une incertitude expérimentale - voir Np_2^+-). L'état localement excité corrélant avec l'état D_1 du monomère (transition interdite) pourrait être impliqué.

4.4 Proceeding :"Electronic Spectra of Cationic PAH and PAH clusters".

L'interprétation que l'on peut faire sur la base de ces spectres, qui permet notamment de confirmer la stabilisation du dimère induite par la résonance de charge, a été donnée dans le compte-rendu de la Conférence ECLA, qui s'est tenue en 2011 à Paris. Le tiré-à-part de ce proceeding, publié en mars 2013, est reproduit ci-dessous. On y trouvera un schéma de niveaux global (figure 3 de l'article) qui sert de support à la compréhension de ces spectres de dimères. Il vient compléter le schéma de principe du chapitre 1 (figure 1.10) en introduisant, au delà de l'effet du phénomène de résonance de charge, l'effet des interactions statiques de dispersion et d'induction présentes dans l'état fondamental et dans l'état excité. Il convient de remarquer que les valeurs obtenues impliquent un important complément de stabilisation de l'état excité par rapport à l'état fondamental (hors résonance de charge) : 0.26 eV. Cette valeur peut faire penser à un effet excitonique superposé à la résonance de charge.

European Conference on Laboratory Astrophysics - ECLA
C. Stehlé, C. Joblin and L. d'Hendecourt (eds)
EAS Publications Series, **58** *(2012) 373–378*
www.eas.org

ELECTRONIC SPECTRA OF CATIONIC PAH AND PAH CLUSTERS

H. Friha[1,2], G. Féraud[1], T. Pino[1], P. Parneix[1], Z. Dhaouadi[2] and Ph. Bréchignac[1]

Abstract. An experiment designed for measuring the electronic spectra of PAH cations and PAH cluster cations has been set up, which is briefly described. The photodissociation spectra, reflecting the absorption spectra, of 2-methyl-naphthalene dimer cation have been recorded in the spectral ranges corresponding to the transitions from the ground state to both the excited charge resonance state and the first allowed local electronic excitation state.

1 Introduction

The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the interstellar medium (ISM) was suggested in the mid-80s (Léger & Puget 1984; Allamandola *et al.* 1985). Since then, their ubiquity and their important role in the physico-chemical evolution of the ISM have been confirmed through many observational studies of the "Aromatic Infrared Bands" (AIBs; see the recent conference proceedings by Joblin & Tielens 2011). Interstellar PAHs have also been proposed as possible carriers of some Diffuse Interstellar Bands (DIBs; Léger 1995). These absorption bands, seen in the spectra of reddened stars from the visible to the near infrared, constitute a major astrophysical issue. In recent years, high spatial resolution observations in the AIBs range have been conducted in specific regions like reflection nebulae. Some of them suggest the possible presence of PAH clusters in the transition region of the PhotoDissociation Regions (Rapacioli *et al.* 2005). Although this suggestion is still controversial such clusters can be considered as a model material to describe the particles intermediate in size between PAHs and very small grains (VSGs) (Berné *et al.* 2007). Since very little information is presently available on the physical and chemical properties of these clusters (Saigusa & Lim 1995; Bréchignac *et al.* 2005), there is a need for new systematic experimental and theoretical studies.

[1] Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) CNRS Université Paris Sud, 91405 Orsay, France

[2] Laboratoire de Spectroscopie Atomique et Moléculaire, Faculté des Sciences, Tunis

© The Author(s) 2013
DOI: 10.1051/eas/1258063

We report here some results of experiments which aim at gathering new laboratory data on the electronic spectra of cold gas phase PAHs, as well as those of their clusters, to be used for probing their participation to the interstellar extinction curve from the near infrared and visible (DIBs) to the UV (bump) spectral ranges. For this experimental goal PAHs cations and PAH cluster cations represent an excellent set of target species, since their spectra can be unambiguously assigned by using adequate combination of laser spectroscopy and mass spectrometry techniques. The molecule presently under investigation in this way is 2-methyl-naphthalene ($C_{11}H_{10}$). The visible and near-UV absorption of its cation $C_{11}H_{10}^{+}$ in rare gas matrices was early reported by Andrews *et al.* (1982): the first three transitions from the ground D_0 state to excited doublet states were found at 14 903 cm^{-1} ($D_2 - D_0$), 21 137 cm^{-1} ($D_3 - D_0$) and 25 994 cm^{-1} ($D_4 - D_0$) in Argon matrices. More specifically the results described in this paper focus on the electronic spectra of the gas phase dimer cation $(C_{11}H_{10})_2^{+}$.

2 Experimental

A new way of forming PAH_m^{+}-Ar_n cluster cations has been implemented in the experimental set-up "Icare" at ISMO (Orsay), giving us the capability to measure the electronic spectra of cold PAH cations in the gas phase through the "Ar-atom tagging" method (Pino *et al.* 1999; Bréchignac & Pino 1999). In the just cited original set of measurements, the Van der Waals complex cations were selectively formed in their $v = 0$ ground state, within the molecular beam while passing between the accelerating plates of the orthogonally-set Time-Of-Flight (TOF) spectrometer, thanks to resonantly enhanced two-photon laser ionization of jet-cooled corresponding neutrals. This method required careful wavelength adjustment of two different tunable dye lasers. In the present case, Van der Waals complexes of 2-methyl-naphthalene with Ar atoms are first formed in the expansion of a supersonic jet, while being irradiated – very close to the nozzle – by a pulsed laser beam (at a fixed wavelength in the 260 to 290 nm range) which photo-ionizes the molecules and clusters. The just formed cations are then injected (at least partly) through a skimmer and continue to flow with the molecular beam velocity. A second tunable pulsed (OPO) laser beam crossing downstream photo-dissociates the cations after some delay. As in the previous method the resulting bare PAH^{+} fragments are detected using a TOF mass spectrometer while scanning the laser wavelength from 470 to 690 nm (signal visible beam) and from 750 nm to 1400 nm (idler infrared beam). However in the present case the acceleration voltage needs to be pulsed and applied at the proper time corresponding to the transit time of the cations from the photoionization laser spot. The proper fine adjustment of the additional delay separating the photodissociation pulse from the TOF extraction pulse is a key factor for allowing unambiguous identification of the fragment ions peaks as well as their parent clusters[3].

[3]This will be explained in more details in a forthcoming publication.

If the jet expansion conditions are tuned to form PAH clusters, the same protocol allows to photodissociate a family of cluster cations of the type $PAH_m^+ - Ar_n$. After a careful identification of parent and daughter cations is made, the recording of a variety of spectra can be done. Interestingly as soon as a PAH dimer (or another multimer) is ionized the phenomena of charge resonance between the two moieties (or the adjacent units within the cluster) takes place, whose effect is to stabilize the ground electronic state of the cluster cation. Accordingly an upper-lying excited charge resonance state is created which can be reached from the ground state through a dipole-allowed optical transition. Both this transition (near 1100 nm) and the first allowed one connecting the ground state to a locally-excited state (near 570 nm) have been recorded for the $(C_{11}H_{10})_2^+$ cationic dimer by using either the "idler" channel (near infrared) or the "signal" channel (visible) of the OPO laser. The obtained results are presented below.

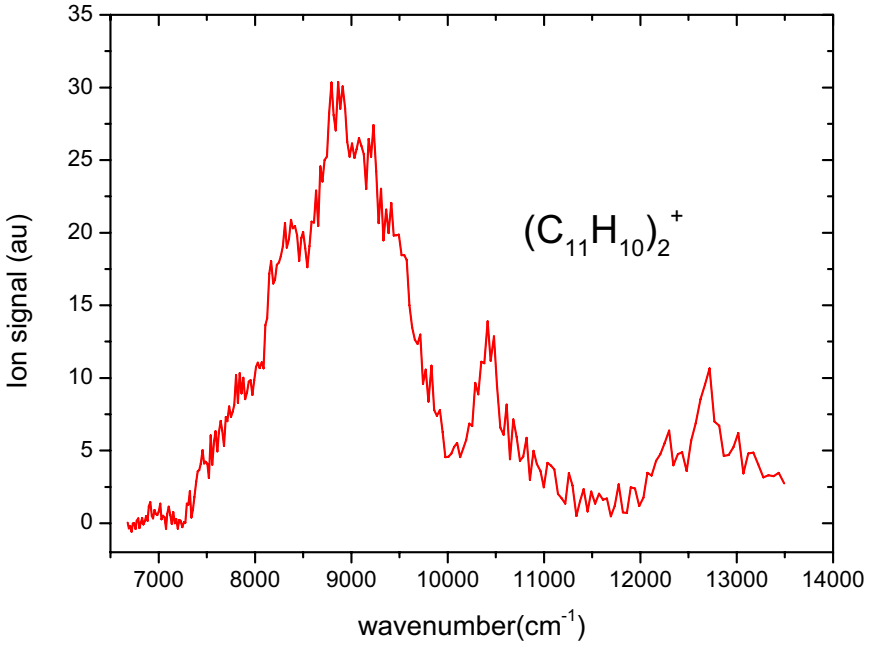


Fig. 1. Near-infrared photofragmentation spectrum of 2-methyl-naphthalene dimer cation. It was obtained by monitoring the signal generated out of $(C_{11}H_{10})_2^+ - Ar$ in the mass peak assigned to $C_{11}H_{10}^+$ fragment as a function of the OPO (idler) laser wavenumber.

3 Results

Figure 1 shows the photodissociation efficiency spectrum of the 2-methyl-naphthalene dimer cation in the region of the transition from the ground (CR) to the excited (CR*) charge resonance states. It exhibits a fairly broad main structure peaking near 8900 cm^{-1} (*i.e.* 1.10 eV) and extending from about 7200 to 13 000 cm^{-1}. A second, weaker, broad peak is seen near 12 600 cm^{-1} (*i.e.* 1.56 eV). A peak of intermediate energy and intensity, possibly less broad than the other two, is seen near 10 400 cm^{-1} (*i.e.* 1.29 eV).

Figure 2 shows the photodissociation efficiency spectrum of the 2-methyl-naphthalene dimer cations $(C_{11}H_{10})_2^+ - Ar_n$ with $n = 1$ and 2 in the visible region. It was found that the influence of binding a few more argon atoms to the PAH cluster remained barely detectable. We then concluded that it is negligible. It exhibits one main feature, peaking at 17 427 cm^{-1} (2.16 eV) and degrading to the blue. It is assigned to the the origin band of the first allowed transition from the ground state to a locally-excited (LE) state, while the additional features could be due to associated vibronic bands. The bandwidth of the main feature is of the order of 500 cm^{-1}, which is about half the value observed for the charge transfer transition. This transition should correspond to the $D_2 - D_0$ first allowed electronic transition in the monomer (lying at 14 903 cm^{-1} in Argon matrix (Andrews *et al.* 1982) and at 15 120 cm^{-1}, *i.e.* 1.87 eV, in the gas phase (Pino *et al.* to be published), which is blue-shifted by the stabilization of the ground state due to the charge resonance effect.

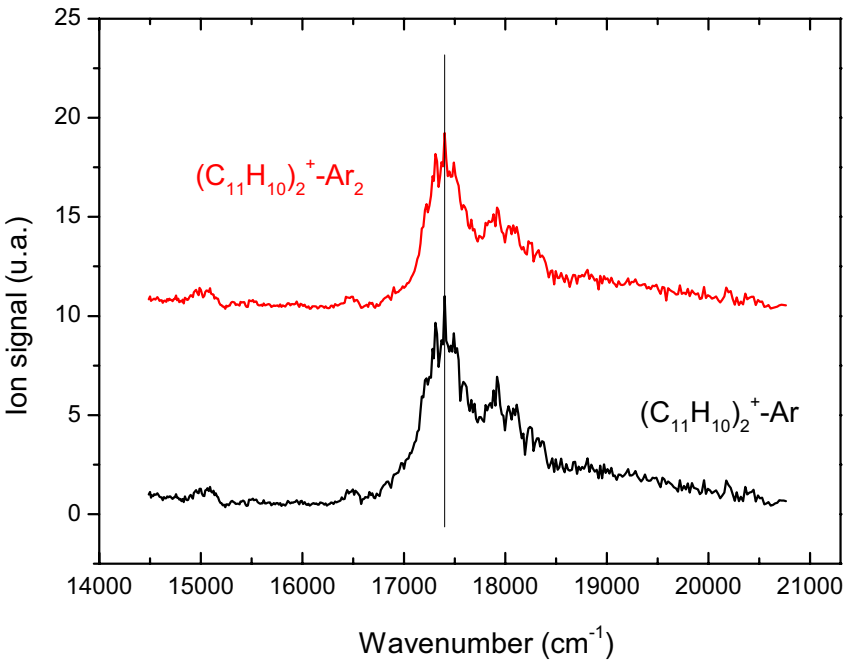


Fig. 2. Visible photofragmentation spectrum of 2-methyl-naphthalene dimer cation. It was obtained by monitoring the signal generated out of $(C_{11}H_{10})_2^+ - Ar_n$ (for n= 1 and 2) in the mass peak assigned to $C_{11}H_{10}^+$ fragment as a function of the OPO (signal channel) laser wavenumber.

4 Discussion and summary

When a symmetric molecular homodimer M-M (where M stands for the name of the monomer molecule) is ionized, new basic quantum effects take place due to the equivalent character of the two configurations (M^+-M and M-M^+) in which either one of the two moieties M is carrying the charge (Bouvier *et al.* 2002). If M is an aromatic hydrocarbon and the monocation M^+ is in its ground state,

one electron has been ejected from the HOMO π orbital. If M^+ is in one excited state, M^{+*}, one electron from a lower π orbital – lying below the HOMO – has been promoted to a higher-lying orbital. Thus, on the one hand, in the ground electronic state of the dimer cation, the two molecules play equivalent roles and a charge resonance (CR) effect takes place (Rapacioli *et al.* 2011). On the other hand, when an electronic transition is induced in the cationic dimer (of the type HOMO-n to HOMO in the present case), the two molecules are not equivalent and a locally-excited state is involved, in which the promoted orbital originates from the molecule which carries the charge (if not it would involve a promotion to a π^* orbital, lying at a much higher energy).

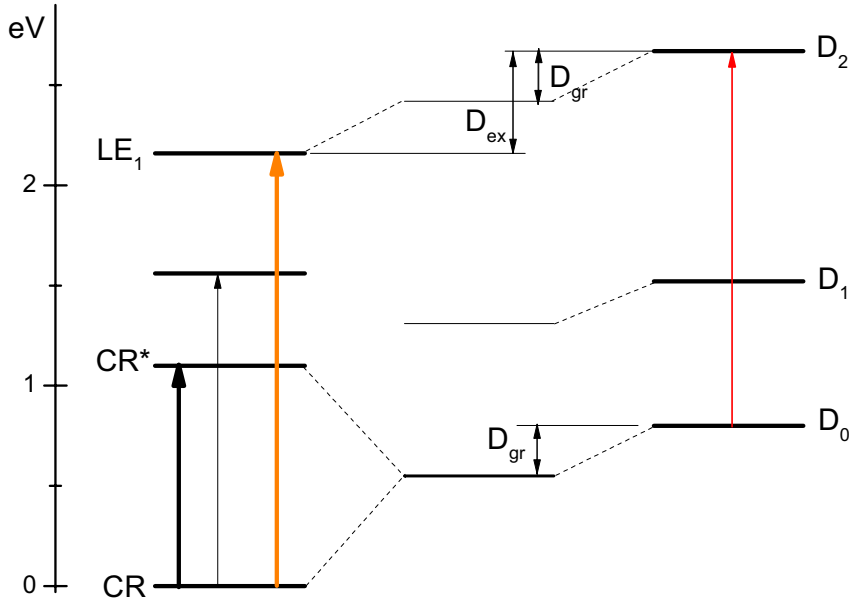


Fig. 3. Approximate energy levels diagram of the monomer and dimer cations of 2-methyl-naphthalene, relevant for the present study.

The present new spectroscopic results on the electronic transitions in the 2-methyl-naphthalene dimer cation, when put together with the spectroscopy of the monomer cation, allow to discuss the relative importance of the charge resonance effect, present in the ground state of the dimer cation, and the influence of the dimerization on the position of the excited state M^{+*}. Indeed, assuming that the upper charge resonance state does not interact with any locally excited state, the charge resonance effect stabilization energy is equal to half the charge resonance transition energy of 1.10 eV, *i.e.* $CR = 0.55$ eV. This stabilization comes in addition to the contribution from the usual dispersion + induction interactions in clusters, which we call D_{gr} (see Fig. 3). In the locally excited state these interaction forces also contribute to shift its position in energy relative to the D_2 excited state of the monomer. If we call this term D_{ex} we have: $h\nu_{LE} = h\nu_{D_2-D_0} + CR + D_{gr} - D_{ex}$. It follows that the change in the dispersion + induction energy is $\Delta D = D_{ex} - D_{gr} = 0.26$ eV. This relatively large value could indicate that the position in energy of the upper charge resonance state may be

affected by an interaction with another nearby locally-excited state. A candidate for this is the state correlating with the D_1 excited state of the monomer.

On the other hand the origin of the weaker near-IR bands is not clear. Although the first one near 10 400 cm^{-1} could be of vibronic nature (with $\approx$ 1500 cm^{-1} of excess vibrational energy), it seems difficult to be the case for the second one near 12 600 cm^{-1}, which then could be the above candidate, its relative weakness being in agreement with the symmetry-forbidden character of the $D_1 - D_0$ transition, occuring at about 0.72 eV in the naphthalene monomer cation, according to photoelectron data (Schmidt 1977; Maier *et al.* 2011). In conclusion, these experimental results are calling for a rather detailed theoretical study before they can be fully interpreted.

References

Allamandolla, L.J., Tielens, A.G.G.M., & Barker, J.R., 1985, ApJ, 290, 25

Andrews, L., Kelsall, B.J., & Blankenship, T.A., 1982, J. Phys. Chem., 86, 2916

Berné, O., Joblin, C., Deville, Y., *et al.*, 2007, A&A, 469, 575

Mayer, P.M., Blanchet, V., & Joblin, C., 2011, J. Chem. Phys., 134, 244312

Bouvier, B., Brenner, V., Millié, P., & Soudan, J.-M., 2002, J. Phys. Chem. A, 106, 10326

Bréchignac, Ph., Schmidt, M., Masson, A., *et al.*, 2005, A&A, 442, 239

Bréchignac, Ph., & Pino, T., 1999, A&A, 343, L49

Léger, A., 1995, in The Diffuse Interstellar Bands, edited by A.G.G.M. Tielens & T.P. Snow (Kluwer Academic), 363

Léger, A., & Puget, J.L., 1984, A&A, 137, L5

Joblin, C., & Tielens, A.G.G.M., 2011, PAHs and the Universe: A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH Hypothesis, EAS Publications Series, 46

Pino, T., *et al.*, to be published

Pino, T., Boudin, N., & Bréchignac, Ph., 1999, J. Chem. Phys., 111, 7337

Rapacioli, M., Joblin, C., & Boissel, P., 2005, A&A, 429, 193

Rapacioli, M., Spiegelman, F., Scemama, A., & Mirtschink, A., 2011, J. Chem. Theory Comput., 7, 44

Saigusa, H., & Lim, E.C., 1995, JACS, 117, 3862

Schmidt, W., 1977, J. Chem. Phys., 66, 828

4.5 Synthèse

Les deux dimères cations qui ont fait l'objet de notre étude expérimentale ont démontré des propriétés spectroscopiques similaires. L'interaction de résonance de charge principale (dans chacun des cas) semble légèrement plus forte dans Np_2^+ que dans 2-$MeNp_2^+$. Le dimère méthylé semble plus enclin à exister, et à se former dans nos conditions expérimentales, dans plusieurs configurations (isomères) différentes. La présence des rotateurs internes -CH_3 n'est sans doute pas étrangère à cette constatation. Des calculs de structure réalisées avec des méthodes théoriques adaptées restent indispensables pour confirmer cette suggestion.

Conclusion et perspectives

"Toutes les sciences qui sont soumises à l'expérience et au raisonnement, doivent être augmentées pour devenir parfaites ...nous les laisserons à ceux qui viendront après nous en un état plus accompli que nous ne les avons reçues..."

Blaise PASCAL

Arrivés à la fin de ce mémoire, nous allons dégager les conclusions marquantes de l'étude expérimentale et théorique réalisée durant ma thèse en nous basant sur les principaux résultats obtenus et nous finirons par donner quelques perspectives de ce travail. Il ne faut pas perdre de vue que l'ensemble de ce travail était principalement à caractère expérimental, avec en complément une étude théorique de structure moléculaire.

Etant donnée l'importance des PAHs interstellaires pour la physique et la chimie du milieu interstellaire et l'état des connaissances dans ce domaine, il était utile de les étudier théoriquement et expérimentalement. L'objectif principal de cette thèse était de trouver une réponse à la question de l'éventuel lien entre ces molécules et les bandes diffuses interstellaires (DIBs). Pour cela, nous avons été amenés à effectuer des expériences en phase gazeuse et dans des conditions proches de celles du milieu interstellaire à basse température et à basse densité, afin

d'obtenir les spectres électroniques de quelques cations PAH à savoir les cations Naphtalène$^+$ et le 2-Méthyle-Naphtalène$^+$. Pour ceci, nous avons développé une technique de production de ces cations froids et isolés : la photoionisation UV dans le jet supersonique. Ensuite, les complexes de VdW de ($Np^+_{1,2}$/2-$MeNp^+_{1,2}$)-Ar_n formés ont été photodissociés avec un laser OPO accordable générant un faisceau laser dans la gamme spectrale allant du visible jusqu'au proche infrarouge.
Du fait que la technique de préparation de ces cations est nouvelle, nous avons adopté la molécule Naphtalène comme molécule test. Nous avons débuté cette étude par la mesure du spectre électronique du monomère cation puis nous avons comparé le spectre de photodissociation obtenu avec celui obtenu antérieurement par la technique d'ionisation résonnante à deux photons et deux couleurs (qui reste une technique efficace mais coûteuse, étant donné le nombre de faisceaux laser mis en jeu pour préparer un cation, contrairement à la photoionisation UV). La validation de cette méthode de préparation des cations nous a motivé pour continuer sur une autre espèce qui était le 2-MeNp$^+$, dont nous avons pu mesurer la transition $D_2 \leftarrow D_0$. En analysant de près cette bande, nous avons remarqué une ressemblance au niveau de la structure vibronique avec celle du Np$^+$. Nous avons retrouvé aussi une sous-structure dans la plupart des spectres obtenus ce qui nous a amené à penser qu'il existe contribution de la rotation interne du groupement méthyle. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude théorique complémentaire réalisée avec la méthode de chimie quantique (DFT pour l'état fondamental et TD-DFT pour les états excités) au cours de laquelle les barrières à la rotation pour deux isomères du MeNp$^+$, à savoir le 1/2-MeNp$^+$, ont été calculées .

Ultérieurement, un effort expérimental important nous a permis enfin de continuer cette étude spectroscopique sur les dimères homogènes de chacune de ces molécules PAH. Cette étude s'inscrit dans un cadre astrophysique étant donné que ces agrégats ont été proposés comme modèles des très petits grains et qu'ils peuvent contribuer à la formation des PAHs interstellaires. A travers cette étude nous avons pu mesurer deux transitions dont l'une se trouve dans le domaine du visible : la transition vers l'état localement excité ; et l'autre dans le proche infrarouge : la transition de résonance de charge. A travers cette dernière, nous avons

pu discuter la question de la configuration la plus probable des dimères qui est la configuration "sandwich". Nous pouvons donc retenir de cette étude du phénomène de résonance de charge qu'il induit une forte stabilisation du système. Cette observation provient justement d'un cumul de deux effets : l'interaction électrostatique et la levée de dégénérescence entre deux configurations équivalentes.

En complément de cette étude purement expérimentale, nous avons pu effectuer une étude théorique, énergétique et structurale de la molécule Naphtalène ainsi que ses dérivés déshydrogénés à l'état neutre et monocation afin d'aider à l'identification de la nature précise des porteurs des bandes AIBs [5] observées depuis plusieurs décennies et dont la nature des porteurs reste mal connue. Ceci nous a amené à utiliser une méthode de chimie quantique, la DFT, afin de calculer les structures d'équilibres et les spectres infrarouges de chacune de ces espèces. A travers les spectres infrarouges obtenus, nous avons pu identifier l'effet induit par la charge sur les intensités d'absorption, qui correspond à un facteur deux entre les spectres des cations par rapport à ceux des neutres. L'effet induit par la déshydrogénation n'est pas négligeable non plus ; il s'est avéré que nous avons une diminution globale de l'intensité en diminuant le nombre d'atomes d'hydrogène. Les spectres d'absorption IR obtenus à travers cette étude structurale et énergétique ont été un support pour les modélisations des spectres d'émission infrarouge attendus dans les conditions interstellaires, via la méthode statistique Monte-Carlo cinétique, pour le Naphtalène qui subit une déshydrogénation au cours de la séquence de refroidissement radiatif déclenchée par l'absorption d'un photon UV. Notons que le résultat principal de cette étude est la contribution des fragments au spectre d'émission IR.

Cette thèse a contribué à enrichir les données concernant les dimères PAHs. En effet, l'obtention des spectres de dimères va nous permettre de comparer ces résultats avec ceux obtenus via l'étude théorique effectuée par Mathias Rapacioli et ses collaborateurs à Toulouse dans l'équipe Modélisation, Agrégats, Dynamique du Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques.

5. Aromatic Infrared Bands

Dans la continuité du travail présenté tout au long de ce manuscrit, quelques perspectives peuvent être dégagées. Tout d'abord, l'étude de ces agrégats peut être élargie en passant sur des systèmes mixtes. Ce qui me semble intéressant à réaliser c'est surtout des études spectroscopiques sur les agrégats mixtes de Naphtalène et ses dérivés substitués mais aussi sur les agrégats homogènes de PAH de plus grande taille afin d'étudier comment se traduit le phénomène de résonance de charge dans un système à plus de deux entités. Sur le plan expérimental, une des perspectives pour une telle étude spectroscopique des cations est la photoionisation UV à 213 nm (5.8 eV) qui permettrait une production plus efficace et plus stable des cations. Un autre point important serait l'étude de PAH de plus grande taille, donc réfractaires. Pour cela il faut passer à la désorption laser en la découplant de la photoionisation. On pourrait utiliser un laser dans l'IR pour la première étape et un laser UV pour la deuxième. La faculté de séparation des fragments des parents peut être améliorée en changeant de gaz porteur comme le Néon ou le Krypton pour les gros PAHs. De plus l'utilisation d'un spectromètre de masse réflectron-TOFMS permettrait un meilleur tri des fragments et des parents. Enfin, ce que nous avons mesurer ici ce sont des spectres de photodissociation dans le visible et le proche IR : il serait intéressant d'élargir la gamme spectrale du laser de photodissociation vers l'ultraviolet.

Pour l'astrophysique et l'éventuel lien avec les DIBs, il est important de remarquer que la largeur des bandes obtenues pour les deux monocations rend très difficile l'apport de conclusions marquantes pour l'attribution des DIBs.

Bibliographie

Allain, T., Sedlmayr, E., and Leach, S. (1997). PAHs in circumstellar envelopes. I. Processes affecting PAH formation and growth. *Astronomy and Astrophysics*, 323 :163–176.

Allamandola, L., Sandford, S., and Wopenka, B. (1987). Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and carbon in interplanetary dust particles and meteorites. *Science*, 237(4810) :56–59.

Allamandola, L., Tielens, A., and Barker, J. (1985). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands-Auto exhaust along the Milky Way. *The Astrophysical Journal*, 290 :L25–L28.

Allamandola, L., Tielens, A., and Barker, J. (1989). Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-The infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 71 :733–775.

Andrews, L., Friedman, R. S., and Kelsall, B. J. (1985). Vibronic absorption spectra of dimethylnaphthalene cations in solid argon. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(21) :4550–4553.

Andrews, L., Kelsall, B., and Blankenship, T. (1982). Vibronic absorption spectra of naphthalene and substituted naphthalene cations in solid argon. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(15) :2916–2926.

Antonia Iatì, M., Saija, R., Borghese, F., Denti, P., Cecchi-Pestellini, C., and Williams, D. A. (2008). Stratified dust grains in the interstellar medium–I. An

accurate computational method for calculating their optical properties. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 384(2) :591–598.

Badger, B. and Brocklehurst, B. (1968). Formation of Dimer Cations of Aromatic Hydrocarbons. *Nature*, 219(5151) :263.

Badger, B. and Brocklehurst, B. (1969). Absorption spectra of dimer cations. Part 3.-naphthalene and anthracene derivatives and pyrene. *Transactions of the Faraday Society*, 65 :2588–2594.

Badger, B., Brocklehurst, B., and Russell, R. (1967). The naphthalene dimer cation $(C_{10}H_8)_2^+$. *Chemical Physics Letters*, 1 :122–124.

Bakes, E., Tielens, A., and Bauschlicher Jr, C. W. (2001). Theoretical Modeling of Infrared Emission from Neutral and Charged Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, 556(1) :501.

Barnard, E. E. (1919). On the dark markings of the sky, with a catalogue of 182 such objects. *The Astrophysical Journal*, 49 :1–24.

Basire, M., Parneix, P., and Calvo, F. (2008). Quantum anharmonic densities of states using the Wang-Landau method. *The Journal of chemical physics*, 129(081101) :1–4.

Basire, M., Parneix, P., Calvo, F., Pino, T., and Bréchignac, 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.

Bauschlicher, C. and Langhoff, S. (1998). Infrared spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : methyl substitution and loss of H. *Chemical Physics*, 234(1-3) :79–86.

Bauschlicher, C. W. and Langhoff, S. (1999). Bond dissociation energies for substituted polycyclic aromatic hydrocarbons and their cations. *Molecular Physics*, 96(4) :471–476.

Bauschlicher, C. W. and Langhoff, S. R. (1997). The calculation of accurate harmonic frequencies of large molecules : the polycyclic aromatic hydrocarbons, a case study. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(8) :1225–1240.

Bauschlicher Jr, C. and Bakes, E. (2001). The reaction of polycyclic aromatic hydrocarbon anions with hydrogen. *Chemical Physics*, 274(1) :11–14.

Bauschlicher Jr, C. W. (2008). The Infrared Spectra of $C_{96}H_{24}$, $C_{96}H_{24}^{+}$, and $C_{96}H_{25}^{+}$. *The Astrophysical Journal*, 564(2) :782.

Bauschlicher Jr, C. W. and Bakes, E. (2000). Infrared spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Chemical Physics*, 262(2) :285–291.

Beck, S., Powers, D., Hopkins, J., and Smalley, R. (1980). Jet-cooled naphthalene. i. absorption spectra and line profiles. *The Journal of Chemical Physics*, 73 :2019.

Becke, A. D. (1993a). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98 :1372.

Becke, A. D. (1993b). Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652.

Beintema, D., Van den Ancker, M., Molster, F., Waters, L., Tielens, A., Waelkens, C., De Jong, T., de Graauw, T., Justtanont, K., Yamamura, I., et al. (1996). The rich spectrum of circumstellar PAHs. *Astronomy and Astrophysics*, 315 :L369–L372.

Benharash, P., Gleason, M. J., and Felker, P. M. (1999). Rotational coherence spectroscopy and structure of naphthalene trimer. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(11) :1442–1446.

Berné, O., Joblin, C., Deville, Y., Smith, J., Rapacioli, M., Bernard, J., Thomas, J., Reach, W., and Abergel, A. (2007). Analysis of the emission of very small dust particles from Spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods. *Astronomy and Astrophysics*, 469(2) :575–586.

Berné, O., Joblin, C., Rapacioli, M., Thomas, J., Cuillandre, J., and Deville, Y. (2008). Extended red emission and the evolution of carbonaceous nanograins in ngc 7023. *Astronomy and Astrophysics*, 479(3) :41–44.

Biennier, L., Salama, F., Allamandola, L. J., and Scherer, J. J. (2003). Pulsed discharge nozzle cavity ringdown spectroscopy of cold polycyclic aromatic hydrocarbon ions. *The Journal of Chemical Physics*, 118 :7863.

Biennier, L., Salama, F., Gupta, M., and O'Keefe, A. (2004). Multiplex integrated cavity output spectroscopy of cold PAH cations. *Chemical Physics Letters*, 387(4) :287–294.

Boersma, C., Peeters, E., Martín-Hernández, N., van der Wolk, G., Verhoeff, A., Tielens, A., Waters, L., and Pel, J. (2009). A spatial study of the mid-ir emission features in four herbig ae/be stars. *Astronomy and Astrophysics*, 502(1) :175–187.

Borisevich, N. A., D'yachenko, G. G., Petukhov, V. A., and Semenov, M. A. (2006). Fine-structure spectroscopy of 2-methylnaphthalene cooled in a supersonic jet. *Optics and Spectroscopy*, 101(5) :683–690.

Born, M. and Oppenheimer, J. R. (1954). *On the quantum theory of molecules*. World Scientific.

Boschi, R., Clar, E., and Schmidt, W. (1974). Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. III. The effect of nonplanarity in sterically overcrowded aromatic hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 60 :4406.

Boulanger, F., Abergel, A., Bernard, J., Burton, W., Desert, F., Hartmann, D., Lagache, G., and Puget, J. (1996). The dust/gas correlation at high Galactic latitude. *Astronomy and Astrophysics*, 312 :256–262.

Boulanger, F., Abergel, A., Bernard, J., Cesarsky, D., Puget, J., Reach, W., Ryter, C., Cesarsky, C., Sauvage, M., Tran, D., et al. (1998). The nature of small interstellar dust particles. In *Star formation with the Infrared Space Observatory*, volume 132, page 15.

Bouvier, B., Brenner, V., Millié, P., and Soudan, J.-M. (2002). A Model Potential Approach to Charge Resonance Phenomena in Aromatic Cluster Ions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(43) :10326–10341.

Bréchignac, P. and Pino, T. (1999). Electronic spectra of cold gas phase pah cations : Towards the identification of the diffuse interstellar bands carriers. *Astronomy and Astrophysics*, 343 :L49–L52.

Brechignac, P., Pino, T., and Boudin, N. (2001). Laboratory spectra of cold gas phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbon cations, and their possible relation to the Diffuse Interstellar Bands. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(4) :745–756.

Bregman, J., Allamandola, L., Witteborn, F., Tielens, A., and Geballe, T. (1989). The infrared emission bands. II-A spatial and spectral study of the Orion bar. *The Astrophysical Journal*, 344 :791–798.

Cami, J., Bernard-Salas, J., Peeters, E., and Malek, S. (2010). Detection of C_{60} and C_{70} in a Young Planetary Nebula. *Science*, 329(5996) :1180–1182.

Cecchi-Pestellini, C., Malloci, G., Mulas, G., Joblin, C., and Williams, D. (2008). The role of the charge state of PAHs in ultraviolet extinction. *Astronomy and Astrophysics*, 486(3) :L25–L29.

Cesarsky, D., Lequeux, J., Ryter, C., and Gérin, M. (2000). ISO observations of the reflection nebula Ced 201 : evolution of carbonaceous dust. *Astronomy and Astrophysics*, 354(3) :87–91.

Cherchneff, I. (2011). The formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in evolved circumstellar environments. *PAHs and the universe : a symposium to celebrate the 25th anniversary of the PAH hypothesis*, 46 :177–189.

Cignoli, F., Zizak, G, B. S., and Tencalla, D. (1992). *Atlas of Fluorescence Spectra of Aromatic Hydrocarbons*. Atlas of Editorial group and Graphic design.

Clairemidi, J., Bréchignac, P., Moreels, G., and Pautet, D. (2004). Tentative identification of pyrene as a polycyclic aromatic molecule in UV spectra of comet P/Halley : An emission from 368 to 384nm. *Planetary and Space Science*, 52(8) :761–772.

Clar, E. and Schmidt, W. (1975). Correlations between photoelectron and ultraviolet absorption spectra of polycyclic hydrocarbons and the number of aromatic sextets. *Tetrahedron*, 31(18) :2263–2271.

Clar, E. and Schmidt, W. (1976). Correlations between photoelectron and phosphorescence spectra of polycyclic hydrocarbons. *Tetrahedron*, 32(21) :2563–2566.

Clemett, S., Chillier, X., Gillette, S., Zare, R., Maurette, M., Engrand, C., and Kurat, G. (1998). Observation of indigenous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in "giant" carbonaceous Antarctic micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 28(4-6) :425–448.

Clemett, S. J., Maechling, C. R., Zare, R. N., Swan, P. D., and Walker, R. M. (1993). Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles. *Science*, 262(5134) :721–725.

Cockett, M. C., Ozeki, H., Okuyama, K., and Kimura, K. (1993). Vibronic coupling in the ground cationic state of naphthalene : A laser threshold photoelectron [zero kinetic energy (ZEKE)-photoelectron] spectroscopic study. *The Journal of Chemical Physics*, 98 :7763–7772.

Cohen, M., Anderson, C., Cowley, A., Coyne, G., Fawley, W., Gull, T., Harlan, E., Herbig, G., Holden, F., Hudson, H., et al. (1975). The peculiar object HD 44179/'The red rectangle'. *The Astrophysical Journal*, 196 :179–189.

Colangeli, L., Schwehm, G., Bussoletti, E., Blanco, A., Borghesi, A., Fonti, S., and Orofino, V. (1989). Carbonaceous materials as components of cometary dust. *Advances in Space Research*, 9(3) :285–289.

Cox, N. (2011). The PAH-DIB Hypothesis. *EAS Publications Series*, 46(1) :349–354.

Crawford, M., Tielens, A., and Allamandola, L. (1985). Ionized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Diffuse Interstellar Bands. *The Astrophysical Journal*, 293 :L45–L48.

Darbon, S., Perrin, J., and Sivan, J. (1998). Extended Red Emission (ERE) detected in the 30 Doradus nebula. *Astronomy and Astrophysics*, 333(1) :264–268.

Darbon, S., Zavagno, A., Perrin, J., Savine, C., Ducci, V., and Sivan, J. (2000). Extended Red Emission and unidentified infrared bands in the galactic compact H II region Sh 152. *Astronomy and Astrophysics*, 364 :723–731.

Dartois, E. (2009). Cosmic Dust-Near and Far. *ASPC Series*, 414 :411–427.

DeFrees, D., Miller, M., Talbi, D., Pauzat, F., and Ellinger, Y. (1993). Theoretical infrared spectra of some model Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Effect of ionization. *The Astrophysical Journal*, 408 :530–538.

DeFrees, D. J.Miller, M. D. (1989). Interstellar dust. In NASA CP-3036 ; Dordrecht : Kluwer, ., editor, *Interstellar Dust*, volume 135. Contributed Papers in IAU Symp, NASA Conference Publication ; Dordrecht : Kluwer.

Deleuze, M., Claes, L., Kryachko, E., and François, J.-P. (2003). Benchmark theoretical study of the ionization threshold of benzene and oligoacenes. *The Journal of Chemical Physics*, 119(6) :3106–3119.

Demyk, K., Jones, A., Dartois, E., Cox, P., and d'Hendecourt, L. (1999). The chemical composition of the silicate dust around RAFGL7009S and IRAS 19110+ 1045. *Astronomy and Astrophysics*, 349 :267–275.

Désert, F., Boulanger, F., and Puget, J. (1990). Interstellar dust models for extinction and emission. *Astronomy and Astrophysics*, 237 :215–236.

Dessent, C. E. (2000). A density functional theory study of the anthracene anion. *Chemical Physics Letters*, 330(1) :180–187.

Dewar, M. and Goodman, D. (1972). Photoelectron spectra of molecules. Part 5.- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 68 :1784–1788.

DeWitt, M. J. and Levis, R. J. (1999). Concerning the ionization of large polyatomic molecules with intense ultrafast lasers. *The Journal of Chemical Physics*, 110 :11368.

Douin, S. (1994). *Spectroscopie des agrégats Aniline-(Argon)$_n$ et de quelques dérivés.* Thèse de doctorat, Université de Paris VI, Paris, FRANCE.

Draine, B. (1988). The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *The Astrophysical Journal*, 333 :848–872.

Draine, B. (2003). Interstellar dust grains. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 41 :241–289.

Draine, T. B. (2009). Interstellar dust models and evolutionary implications. *Cosmic Dust – Near and Far ASP Conference Series*, Vol. 000.

Duley, W. and Hu, A. (2012). Fullerenes and proto-fullerenes in interstellar carbon dust. *The Astrophysical Journal Letters*, 745(1) :L11.

Duley, W. and Williams, D. (1981). The infrared spectrum of interstellar dust-Surface functional groups on carbon. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 196 :269–274.

Duley, W. and Williams, D. (1986). The formation of interstellar H_2 on amorphous silicate grains. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 223 :177–182.

Dunbar, R. (1976). Identification of characteristic chromophores in gas-phase ions by photodissociation spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 48(4) :723–726.

Dunbar, R. and Klein, R. (1976). Photodissociation spectroscopy of methylnaphthalene cations and the state assignment of naphthalene ions. *Journal of the American Chemical Society*, 98(25) :7994–7999.

Dunning, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2) :1007.

Dwek, E. (2005). Interstellar dust : what is it, how does it evolve, and what are its observational consequences ? *Aip Conference Proceedings*, 761 :103–122.

D'yachenko, G., Petukhov, V., and Semenov, M. (2007). Comparative analysis of high-resolution spectra of naphthalene and its methyl-substituted derivatives cooled in a supersonic jet. *Journal of Applied Spectroscopy*, 74(3) :374–378.

Ehrenfreund, P. and Charnley, S. B. (2000). Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites : A voyage from dark clouds to the early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38(1) :427–483.

Eilfeld, P. and Schmidt, W. (1981). Resonance theoretical approach to the calculation of the first IP's of polycyclic aromatics. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 24(1) :101–120.

Fock, V. (1930). Approximation method for the solution of the quantum mechanical multibody problems. *Zeitschrift fur Physik*, 15 :126–148.

Foing, B. and Ehrenfreund, P. (1994). *Detection of two interstellar absorption bands coincident with spectral features of* C_{60}^{+}. Nature Publishing Group.

Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Montgomery Jr, J., Vreven, T., Kudin, K., Burant, J., et al. (2003). Gaussian 03 online manual. *Gaussian Inc., Pittsburgh, PA*.

Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Montgomery Jr, J., Vreven, T., Kudin, K., Burant, J., et al. (2004). Gaussian 03, rev. c. 02. gaussian. *Inc., Wallingford, CT*.

Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H. B., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G., et al. (2009). Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian. *Inc., Wallingford, CT*, 270 :271.

Fu, E., Dymerski, P., and Dunbar, R. (1976). The photodissociation and high resolution laser photodissociation of halogen-substituted toluene cations. *Journal of the American Chemical Society*, 98(2) :337–342.

Fujiwara, T. and Lim, E. C. (2003). Binding energies of the neutral and ionic clusters of naphthalene in their ground electronic states. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(22) :4381–4386.

Furton, D. and Witt, A. (1990). The spatial distribution of Extended Red Emission in the planetary nebula NGC 7027. *The Astrophysical Journal*, 364 :L45–L48.

Furton, D. and Witt, A. (1992). Extended red emission from dust in planetary nebulae. *The Astrophysical Journal*, 386 :587–603.

Galazutdinov, G., Lee, B.-C., Song, I.-O., Kazmierczak, M., and Krełowski, J. (2011). A search for interstellar naphthalene and anthracene cations. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 412(2) :1259–1264.

García-Hernández, D. and Díaz-Luis, J. (2013). Diffuse Interstellar Bands in fullerene planetary nebulae : the fullerenes-Diffuse Interstellar Bands connection. *Astronomy and Astrophysics*, 550.

Geballe, T., Najarro, F., Figer, D., Schlegelmilch, B., and de La Fuente, D. (2011). Infrared diffuse interstellar bands in the galactic centre region. *Nature*, 479(7372) :200–202.

George, P., Bock, C. W., Stezowski, J. J., Hildenbrand, T., and Glusker, J. P. (1988). Molecular orbital studies of methylation effects in aromatic hydrocarbons. 1. Ab initio calculations of the structure, electronic properties and energy of toluene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20) :5656–5666.

Gillett, F., Forrest, W., and Merrill, K. (1973). 8-13-micron spectra of NGC 7027, BD+ 30 3639, and NGC 6572. *The Astrophysical Journal*, 183 :87–93.

Gilliéron, C., Sharma, N., Nauta, K., and Schmidt, T. (2007). Structure of the naphthalene dimer from rare gas tagging. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(20) :4211–4214.

Gonzalez, C. and Lim, E. C. (2002). On the equilibrium geometries of anthracene trimer and naphthalene tetramer : comparison of the exp-6-1 and HFD structure predictions with experiment. *Chemical Physics Letters*, 357(3) :161–167.

Gordon, K. (1997). Detection of Extended Red Emission in the diffuse interstellar medium. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 109 :1190.

Gordon, R. D. (1986). Changes in the phase of the barrier to internal rotation upon electronic excitation. *International Reviews in Physical Chemistry*, 5(2-3) :121–126.

Hahn, J., Zenobi, R., Zare, R., and Bada, J. (1988). Application of Two-Step Laser Mass Spectrometry to Cosmogeochemistry : Direct Analysis of Meteorites. *Science*, 239(4847) :1523–1525.

Hartree, D. (1928). The wave mechanics of an atom with a noncoulomb central field. II. Some results and discussion. In *Proc. Camb. Phil. Soc*, volume 24.

Hayes, J. M. and Small, G. J. (1982). Rotationally cooled laser-induced fluorescence/gas chromatography. *Analytical Chemistry*, 54(7) :1202–1204.

Hayes, J. M. and Small, G. J. (1983). Supersonic Jets, Rotational Cooling, and Analytical-Chemistry. *Analytical Chemistry*, 55(4) :565A–574A.

Heger, M. L. (1922). Further study of the sodium lines in class B stars ; The spectra of certain class B stars in the regions 5630A-6680A and 3280A-3380A ; Note on the spectrum of [gamma] Cassiopeiae between 5860A and 6600A. *Lick Observatory Bulletin*, 10 :141–148.

Herbig, G. (1995). The diffuse interstellar bands. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 33 :19–74.

Herbig, G. (2000). The search for interstellar C_{60}. *The Astrophysical Journal*, 542(1) :334.

Herschel, W. (1785). On the Construction of the Heavens. By William Herschel, Esq. FRS. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 75 :213–266.

Hirata, S., Head-Gordon, M., Szczepanski, J., and Vala, M. (2003). Time-dependent density functional study of the electronic excited states of polycyclic aromatic hydrocarbon radical ions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(24) :4940–4951.

Hiraya, A., Achiba, Y., Mikami, N., Kimura, K., et al. (1985). Vibrationally resolved photoelectron spectra of jet-cooled naphthalene : Intramolecular relaxation processes in S_1 and S_2 states. *The Journal of Chemical Physics*, 82 :1810.

Hobbs, L., York, D., Snow, T., Oka, T., Thorburn, J., Bishof, M., Friedman, S., McCall, B., Rachford, B., Sonnentrucker, P., et al. (2008). A catalog of Diffuse Interstellar Bands in the spectrum of HD 204827. *The Astrophysical Journal*, 680(2) :1256.

Hobbs, L., York, D., Thorburn, J., Snow, T., Bishof, M., Friedman, S., McCall, B., Oka, T., Rachford, B., Sonnentrucker, P., et al. (2009). Studies of the Diffuse Interstellar Bands. III. HD 183143. *The Astrophysical Journal*, 705(1) :32.

Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864.

Hoijtink, G., Velthorst, N., and Zandstra, P. (1960). Correlations between the electronic spectra of alternant hydrocarbon molecules and their mono-and di-valent ions. *Molecular Physics*, 3(6) :533–546.

Hoijtink, G. and Zandstra, P. (1960). Polarization of electronic transitions in aromatic hydorcarbon molecules and their mono-and di-valent ions. *Molecular Physics*, 3(4) :371–389.

Hollas, John Michael (1995). *Jet spectroscopy and molecular dynamics*. Springer.

Hollenbach, D. and McKee, C. (1979). Molecule formation and infrared emission in fast interstellar shocks. I Physical processes. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 41 :555–592.

Hollenbach, D. and Salpeter, E. (1971). Surface recombination of hydrogen molecules. *The Astrophysical Journal*, 163 :155.

Hollenbach, D. and Tielens, A. (1997). Dense photodissociation regions (pdrs). *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 35(1) :179–215.

Hollenbach, D. and Tielens, A. (1999). Photodissociation regions in the interstellar medium of galaxies. *Reviews of Modern Physics*, 71(1) :173.

Honovich, J. P., Segall, J., and Dunbar, R. C. (1985). Fragmentation thermochemistry of gas-phase ions by threshold photodissociation and charge-exchange ionization. Methylnaphthalene and methylstyrene ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(17) :3617–3622.

Hoppe, P. and Zinner, E. (2000). Presolar dust grains from meteorites and their stellar sources. *Journal of Geophysical Research : Space Physics (1978–2012)*, 105(A5) :10371–10385.

Hudgins, D. and Allamandola, L. (2008). Interstellar PAH Emission in the 11-14 Micron Region : New Insightsfrom Laboratory Data and a Tracer of Ionized PAHs. *The Astrophysical Journal Letters*, 516(1) :L41.

Hudgins, D., Bauschlicher, C., and Allamandola, L. (2001). Closed-shell polycyclic aromatic hydrocarbon cations : a new category of interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(4) :907–930.

Hudgins, D. and Sandford, S. (1998a). Infrared spectroscopy of matrix isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 1. PAHs containing two to four rings. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(2) :329–343.

Hudgins, D. and Sandford, S. (1998b). Infrared spectroscopy of matrix isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 2. PAHs containing five or more rings. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(2) :344–352.

Hudgins, D. and Sandford, S. (1998c). Infrared spectroscopy of matrix isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 3. Fluoranthene and the benzofluoranthenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(2) :353–360.

Huffman, D. (1977). Interstellar grains the interaction of light with a small-particle system. *Advances in Physics*, 26(2) :129–230.

Iglesias-Groth, S. (2007). Fullerenes and the 4430 angstrom diffuse interstellar band. *Astrophysical Journal*, 661(2, Part 2) :L167–L170.

Iglesias-Groth, S., González Hernández, J., and Manchado, A. (2012). A search for naphthalene in diffuse interstellar clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 420(4) :2785–2792.

Iglesias-Groth, S., Manchado, A., García-Hernández, D., Hernández, J. G., and Lambert, D. (2008). Evidence for the naphthalene cation in a region of the interstellar medium with anomalous microwave emission. *The Astrophysical Journal Letters*, 685(1) :L55.

Iglesias-Groth, S., Manchado, A., Rebolo, R., Hernández, J. G., García-Hernández, D., and Lambert, D. (2010). A search for interstellar anthracene towards the Perseus anomalous microwave emission region. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 407(4) :2157–2165.

Inokuchi, Y. and Nishi, N. (2001). Photodissociation spectroscopy of benzene cluster ions in ultraviolet and infrared regions : Static and dynamic behavior of positive charge in cluster ions. *The Journal of Chemical Physics*, 114 :7059.

Inokuchi, Y., Ohashi, K., Matsumoto, M., and Nishi, N. (1995). Photodissociation Spectrum of naphthalene Dimer Cation. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(11) :3416–3418.

Inokuchi, Y., Ohashi, K., Sekiya, H., and Nishi, N. (2002). Positive charge distribution in benzene toluene$_2^+$ and benzene$_2$ toluene$^+$ studied by photodissociation spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 117 :10648.

Ito, M. (1987). Spectroscopy and dynamics of aromatic molecules having large-amplitude motions. *Journal of Physical Chemistry*, 91(3) :517–526.

Jacobson, B. A., Guest, J. A., Novak, F. A., and Rice, S. A. (1987). Systematic features of the energy dependence of radiationless processes in large molecules : The substituted naphthalenes. *The Journal of Chemical Physics*, 87(269).

Jäger, C., Huisken, F., Mutschke, H., Jansa, I. L., and Henning, T. (2009). Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and carbonaceous solids in gas-phase condensation experiments. *The Astrophysical Journal*, 696(1) :706.

Jenniskens, P. and Désert, F.-X. (1994). A survey of diffuse interstellar bands (3800-8680 a). *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, 106 :39–78.

Joblin, C., Boissel, P., Leger, A., d'Hendecourt, L., and Defourneau, D. (1995a). Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. II. Role of the temperature. *Astronomy and Astrophysics*, 299 :835.

Joblin, C., d'Hendecourt, L., Léger, A., and Defourneau, D. (1994). Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. 1 : Role of the physical environment. *Astronomy and Astrophysics*, 281 :923–936.

Joblin, C., Léger, A., and Martin, P. (1992). Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules to the interstellar extinction curve. *The Astrophysical Journal*, 393 :L79–L82.

Joblin, C., Salama, F., and Allamandola, L. (1999). Absorption and emission spectroscopy of perylene ($C_{20}H_{12}$) isolated in Ne, Ar, and N_2 matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 110(15) :7287–7297.

Joblin, C. and Tielens, A. (2011). PAHs and the Universe. *EAS Publications Series*.

Joblin, C., Tielens, A., Allamandola, L., and Geballe, T. (1996). Spatial Variation of the 3.29 and 3.40 Micron Emission Bands within Reflection Nebulae and the Photochemical Evolution of Methylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, 458 :610–620.

Joblin, C., Tielens, A., Allamandola, L., Léger, A., d'Hendecourt, L., Geballe, T., and Boissel, P. (1995b). PAHs as the carriers of the 3.3 and 3.4 μm emission bands. *Planetary and Space Science*, 43(10) :1189–1194.

Jochims, H., Baumgärtel, H., and Leach, S. (1999). Structure-dependent photostability of polycyclic aromatic hydrocarbon cations : Laboratory studies and astrophysical implications. *The Astrophysical Journal*, 512(1) :500.

Jolibois, F., Klotz, A., Gadéa, F., and Joblin, C. (2005). Hydrogen dissociation of naphthalene cations : a theoretical study. *Astronomy and Astrophysics*, 444(2) :629–634.

Joo, D.-L., Takahashi, R., O'Reilly, J., Kato, H., and Baba, M. (2002). High-Resolution Spectroscopy of Jet-Cooled Naphthalene : the 0_0^0 and 33_0^1 Bands of the Transition. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 215(1) :155–159.

Jourdain de Muizon, M., d'Hendecourt, L., and Geballe, T. (1990a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the near-infrared spectra of 24 iras sources. *Astronomy and Astrophysics*, 227 :526–541.

Jourdain de Muizon, M., d'Hendecourt, L., and Geballe, T. (1990b). Three micron spectroscopy of IRAS sources-Observed and laboratory signatures of PAHs. *Astronomy and Astrophysics*, 235 :367–378.

Kato, T. and Yamabe, T. (2002). Electron–intramolecular-phonon coupling and possible superconductivity in negatively charged coronene and corannulene. *The Journal of Chemical Physics*, 117 :2324.

Kato, T., Yoshizawa, K., and Yamabe, T. (1999). Jahn–teller effects in the coronene anions and cations. *The Journal of Chemical Physics*, 110(1) :249–255.

Kemper, F., Vriend, W., and Tielens, A. (2004). The absence of crystalline silicates in the diffuse interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 609(2) :826.

Khon, W. and Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev*, 140 :A1133–A1138.

Kimura, Y., Saito, M., Sakon, I., and Kaito, C. (2007). Laboratory study on the formation of pah clusters and their uv irradiation effects using anthracene. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 38, page 1511.

Kira, A. and Imamura, M. (1979). Absorption spectra of dimer cations and other cationic species produced by warming of. gamma.-irradiated glassy solutions of aromatic hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry*, 83(17) :2267–2273.

Kira, A., Imamura, M., and Shida, T. (1976). Spectroscopic study on aggregate ion radicals of naphthalene and pyrene in. gamma.-irradiated alkane glasses. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(13) :1445–1448.

Knacke, R., Brooke, T., and Joyce, R. (1988). The 3.2-3.6 μm emission features in comet P/Halley : Spectral identifications and similarities. In *Exploration of Halley's Comet*, pages 625–628. Springer.

Krełowski, J., Beletsky, Y., Galazutdinov, G., Kołos, R., Gronowski, M., and Lo-Curto, G. (2010). Evidence for diacetylene cation as the carrier of a diffuse interstellar band. *The Astrophysical Journal Letters*, 714(1) :L64.

Krełowski, J., Galazutdinov, G., Musaev, F., and Nirski, J. (2001). Identification of the naphthalene cation in space ? *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 328(3) :810–814.

Kusaka, R., Inokuchi, Y., and Ebata, T. (2012). Vibrational energy relaxation of benzene dimer and trimer in the CH stretching region studied by picosecond time-resolved IR-UV pump-probe spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 136(4) :044304.

Kwok, S. (2004). The synthesis of organic and inorganic compounds in evolved stars. *Nature*, 430(7003) :985–991.

Langhoff, S. (1996). Theoretical infrared spectra for polycyclic aromatic hydrocarbon neutrals, cations, and anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(8) :2819–2841.

Langhoff, S., Bauschlicher Jr, C., Hudgins, D., Sandford, S., and Allamandola, L. (1998). Infrared spectra of substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(9) :1632–1646.

Le Page, V., Snow, T., and Bierbaum, V. (2001). Hydrogenation and charge states of PAHs in diffuse clouds. I. Development of a model. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 132 :233.

Le Page, V., Snow, T., and Bierbaum, V. (2003). Hydrogenation and charge states of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in diffuse clouds. II. Results. *The Astrophysical Journal*, 584 :316.

Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2) :785.

Lee, N. K., Park, S., and Kim, S. K. (2002). Ab initio studies on the Van der Waals complexes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. II. Naphthalene dimer and naphthalene-anthracene complex. *The Journal of Chemical Physics*, 116 :7910.

Léger, A. and d'Hendecourt, L. (1985). Are Polycyclic Aromatic Hydrocarbons the carriers of the Diffuse Interstellar Bands in the visible ? *Astronomy and Astrophysics*, 146 :81–85.

Léger, A., d'Hendecourt, L., and Défourneau, D. (1995). Proposed identification for the (common) carrier of the 4430Å and 7565Å DIBs. *Astronomy and Astrophysics*, 293 :L53–L56.

Léger, A. and Puget, J. (1984). Identification of the Unidentified IR emission features of interstellar dust ? *Astronomy and Astrophysics*, 137 :L5–L8.

Lequeux, J. (2002). *Le milieu interstellaire*. EDP SCIENCES.

Li, A. (2005). Interstellar grains- The 75th anniversary. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 6, page 229. IOP Publishing.

Li, A. and Draine, B. (2001a). Do the infrared emission features need uv excitation ? the pah model in uv-poor reflection nebulae. In *Bulletin of the American Astronomical Society*, volume 33, page 1451.

Li, A. and Draine, B. (2001b). On ultrasmall silicate grains in the diffuse interstellar medium. *The Astrophysical Journal Letters*, 550(2) :L213.

Maier, J., Chakrabarty, S., Mazzotti, F., Rice, C., Dietsche, R., Walker, G., and Bohlender, D. (2011a). Assignment of 5069 Å Diffuse Interstellar Band to HC_4H^+ : Disagreement with Laboratory Absorption Band. *The Astrophysical Journal Letters*, 729(2) :L20.

Maier, J. and Turner, D. (1972). Steric inhibition of resonance studied by molecular photoelectron spectroscopy. Part 1.-Biphenyls. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 54 :149–167.

Maier, J., Walker, G., Bohlender, D., Mazzotti, F., Raghunandan, R., Fulara, J., Garkusha, I., and Nagy, A. (2011b). Identification of H_2CCC as a diffuse interstellar band carrier. *The Astrophysical Journal*, 726(1) :41.

Maier, J. P. (1974). Photoelectron Spectroscopy of peri-Amino naphthalenes. *Helvetica Chimica Acta*, 57(4) :994–1003.

Maier, J. P., Boguslavskiy, A. E., Ding, H., Walker, G. A., and Bohlender, D. A. (2006). The gas phase spectrum of cyclic C_{18} and the Diffuse Interstellar Bands. *The Astrophysical Journal*, 640(1) :369.

Maier, J. P., Lakin, N. M., Walker, G. A., and Bohlender, D. A. (2001a). Detection of C_3 in diffuse interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 553(1) :267.

Maier, J. P. and Thommen, F. (1981). Fluorescence quantum yields and lifetimes of fluorobenzene cations in selected levels of their $\tilde{B}$ and $\tilde{C}$ states determined by photoelectron-photon coincidence spectroscopy. *Chemical Physics*, 57(3) :319–332.

Maier, J. P., Walker, G. A., and Bohlender, D. A. (2001b). Limits to Interstellar C_4 and C_5 Towards ζOphiuchi. *Astrophysical Journal*, 566(1) :332–335.

Maier, J. P., Walker, G. A., and Bohlender, D. A. (2004). On the possible role of carbon chains as carriers of Diffuse Interstellar Bands. *The Astrophysical Journal*, 602(1) :286.

Malloci, G., Joblin, C., and Mulas, G. (2007). On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical physics*, 332(2) :353–359.

Malloci, G., Mulas, G., Cecchi-Pestellini, C., and Joblin, C. (2008). Dehydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and UV bump. *Astronomy and Astrophysics*, 489(3) :1183–1187.

Malloci, G., Mulas, G., and Joblin, C. (2004). Electronic absorption spectra of PAHs up to vacuum UV. *Astronomy and Astrophysics*, 426(1) :105–117.

Martin, J. M., El-Yazal, J., and François, J.-P. (1996). Structure and vibrational spectrum of some polycyclic aromatic compounds studied by density functional theory. 1. naphthalene, azulene, phenanthrene, and anthracene. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(38) :15358–15367.

Martin-Drumel, M., Pirali, O., Loquais, Y., Falvo, C., and Bréchignac, P. (2012). Lowest energy vibrational modes of some naphthalene derivatives : Azulene, quinoline, isoquinoline ; Experiment and Theory. *Chemical Physics Letters*.

Mathis, J. S. (1998). The near-infrared interstellar silicate bands and grain theories. *The Astrophysical Journal*, 497(2) :824.

Mathis, J. S., Rumpl, W., and Nordsieck, K. H. (1977). The size distribution of interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, 217 :425–433.

McCall, B. J. and Griffin, R. E. (2013). On the discovery of the Diffuse Interstellar Bands. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Science*, 469(2151).

McConkey, J., Trajmar, S., Man, K., and Ratliff, J. (1992). Excitation of naphthalene by electron impact. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 25 :2197.

Merrill, P. W. (1934). Unidentified interstellar lines. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 46 :206–207.

Moreels, G., Clairemidi, J., Hermine, P., Brechignac, P., and Rousselot, P. (1994). Detection of a polycyclic aromatic molecule in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics*, 282 :643–656.

Mulas, G., Malloci, G., Joblin, C., and Cecchi-Pestellini, C. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons and the extinction curve. *EAS Publications Series*, 46(1) :327–340.

Nakai, H. and Kawamura, Y. (2000). π^*-σ^* Hyperconjugation mechanism on the rotational barrier of the methyl group (II) : 1-and 2-Methylnaphthalenes in the S_0, S_1, C_0, and A_1 states. *Chemical Physics Letters*, 318(4) :298–304.

Ohashi, K., Inokuchi, Y., Izutsu, H., Hino, K., Yamamoto, N., Nishi, N., and Sekiya, H. (2000a). Electronic and vibrational spectra of aniline-benzene heterodimer and aniline homo-dimer ions. *Chemical Physics Letters*, 323(1-2) :43–48.

Ohashi, K., Izutsu, H., Inokuchi, Y., Hino, K., Nishi, N., and Sekiya, H. (2000b). Vibrational and electronic spectra of (benzene-benzyl alcohol)$^+$- Predominance of charge resonance interaction over hydrogen-bonding interaction. *Chemical Physics Letters*, 321(5-6) :406–410.

Ohashi, K., Nakai, Y., Shibata, T., and Nishi, N. (1994). Photodissociation Spectroscopy of C_6H_6. *Laser Chem*, 14 :3–14.

Ohashi, K. and Nishi, N. (1991). Photodissociation spectroscopy of benzene cluster ions :$(C_6H_6)_2^+$ and $(C_6H_6)_3^+$. *The Journal of Chemical Physics*, 95 :4002.

Ohashi, K. and Nishi, N. (1992). Photodepletion spectroscopy on charge resonance band of benzene clusters $(C_6H_6)_2^+$ and $(C_6H_6)_3^+$. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(7) :2931–2932.

Orville-Thomas, W. J. and Redshaw, M. (1974). *Internal rotation in molecules*. Wiley-Interscience.

Parac, M. and Grimme, S. (2003). A tddft study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical physics*, 292(1) :11–21.

Pathak, A. and Rastogi, S. (2005). Computational study of neutral and cationic catacondensed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chemical physics*, 313(1) :133–150.

Pathak, A. and Rastogi, S. (2007). Theoretical spectra of PAHs in modeling astrophysical IR features. *Advances in Space Research*, 40(11) :1620–1627.

Pauli, W. (1925). Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 31(1) :765–783.

Pauzat, F. and Ellinger, Y. (2001). The 3.2–3.5 μm region revisited–II. A theoretical study of the effects of hydrogenation on some model PAHs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 324(2) :355–366.

Pauzat, F., Talbi, D., and Ellinger, Y. (1995). UIR bands : computational experiments on the IR spectra of naphthalene derivatives as models for PAHs. *Astronomy and Astrophysics*, 293 :263–277.

Pauzat, F., Talbi, D., and Ellinger, Y. (1997). The PAH hypothesis : a computational experiment on the combined effects of ionization and dehydrogenation on the IR signatures. *Astronomy and Astrophysics*, 319 :318–330.

Pauzat, F., Talbi, D., and Ellinger, Y. (1999). The 3.2–3.5 μm region revisited-I. A theoretical study of the effects of aliphatic substitution on some model PAHs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 304(2) :241–253.

Pauzat, F., Talbi, D., Miller, M., DeFrees, D., and Ellinger, Y. (1992). Theoretical IR spectra of ionized naphthalene. *The Journal of physical chemistry*, 96(20) :7882–7886.

Pering, K. L. and Ponnamperuma, C. (1971). Aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Science*, 173(3993) :237–239.

Perrin, J., Darbon, S., and Sivan, J. (1995). Observation of Extended Red Emission (ERE) in the halo of M82. *Astronomy and Astrophysics*, 304(1) :L21–L24.

Perrin, J. and Sivan, J. (1992). Discovery of a red luminescence band in the spectrum of the Orion Nebula. *Astronomy and Astrophysics*, 255 :271–280.

Pierini, D., Majeed, A., Boroson, T., and Witt, A. (2001). Extended Red Emission in the Evil Eye Galaxy. In *Bulletin of the American Astronomical Society*, volume 33, page 797.

Pino, T. (1999). *Spectroscopie électronique et dynamique intramoléculaire de cations aromatiques dans les conditions du milieu interstellaire ; implications astrophysiques*. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, Paris, FRANCE.

Pino, T., Boudin, N., and Brechignac, P. (1999). Electronic absorption spectrum of cold naphthalene cation in the gas phase by photodissociation of its Van der Waals complexes. *Journal of Chemical Physics,*, 111(16) :7337–7347.

Pino, T., Brechignac, P., Dartoid, E., Demyk, K., and d'Hendecourt, L. (2001). Electronic spectroscopy of a cyclopentafused PAH cation, the Fluorene$^+$: comparison between gas phase and matrix spectra. *Chemical Physics Letters*, 339(64) :70.

Pino, T., Parneix, P., Calvo, F., and Bréchignac, P. (2007). Theoretical rates for the emission of atomic hydrogen from a naphthalene cation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(20) :4456–4463.

Pirali, O., Van-Oanh, N.-T., Parneix, P., Vervloet, M., and Bréchignac, P. (2006). Far-infrared spectroscopy of small Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(32) :3707–3714.

Pirali, O. and Vervloet, M. (2006). Far-infrared Fourier transform emission spectroscopy in the gas phase. *Chemical Physics Letters*, 423(4) :376–381.

Pirali, O., Vervloet, M., Mulas, G., Malloci, G., and Joblin, C. (2009). High-resolution infrared absorption spectroscopy of thermally excited naphthalene.

Measurements and calculations of anharmonic parameters and vibrational interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(18) :3443–3454.

Piuzzi, F. (1993). Hole-burning spectra of the isomeric forms of jet-cooled anthracene complexes with aniline derivatives. *Chemical Physics Letters*, 209(5) :484–492.

Podeszwa, R. and Szalewicz, K. (2008). Physical origins of interactions in dimers of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(19) :2735–2746.

Poveda, J. C., Alvarez, I., and Cisneros, C. (2011). Multiphoton ionization of naphthalene clusters at 266 nm. *Revista Mexicana De Fisica*, 57(1) :68–74.

Poveda, J. C., Guerrero, A., Alvarez, I., and Cisneros, C. (2010). Multiphoton ionization and dissociation of naphthalene at 266, 355, and 532 nm. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 215(2-3) :140–146.

Rapacioli, M., Calvo, F., Spiegelman, F., Joblin, C., Wales, D., et al. (2005a). Stacked clusters of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons molecules. *Journal of Chemical Physics*, 109.

Rapacioli, M., Joblin, C., and Boissel, P. (2005b). Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *Astronomy and Astrophysics*, 429(1) :193–204.

Rapacioli, M., Simon, A., Dontot, L., and Spiegelman, F. (2012). Extensions of DFTB to investigate molecular complexes and clusters. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 249(2) :245–258.

Rapacioli, M., Spiegelman, F., Scemama, A., and Mirtschink, A. (2010). Modeling charge resonance in cationic molecular clusters : combining DFT-tight binding with configuration interaction. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(1) :44–55.

Rhee, Y. M., Lee, T. J., Gudipati, M. S., Allamandola, L. J., and Head-Gordon, M. (2007). Charged polycyclic aromatic hydrocarbon clusters and the galactic

Extended Red Emission. *Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America*, 104(13) :5274–5278.

Rienstra-Kiracofe, J. C., Barden, C. J., Brown, S. T., and Schaefer III, H. F. (2001). Electron affinities of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(3) :524–528.

Rivail, J.-L. (1994). *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. Inter-Editions.

Romanini, D., Biennier, L., Salama, F., Kachanov, A., Allamandola, L., and Stoeckel, F. (1999). Jet-discharge cavity ring-down spectroscopy of ionized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : progress in testing the PAH hypothesis for the diffuse interstellar band problem. *Chemical Physics Letters*, 303(1) :165–170.

Roser, J. and Allamandola, L. (2010). Infrared Spectroscopy of naphthalene Aggregation and cluster Formation in Argon Matrices. *The Astrophysical Journal*, 722(2) :1932.

Rosi, M., Bauschlicher, C. W., and Bakes, E. L. O. (2004). The stability of $C_6H_6^{+2}$: The implication for polycyclic aromatic hydrocarbon dications. *Astrophysical Journal*, 609(2) :1192–1196.

Saigusa, H. and Lim, E. (1994). Photodissociation Spectra of naphthalene cluster ions $(C_{10}H_8)_n^+$, n= 2-7 : Evidence for Dimer Core Structure and Comparison with Neutral clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51) :13470–13475.

Saigusa, H. and Lim, E. (1995). Excited-state dynamics of aromatic clusters : correlation between exciton interactions and excimer formation dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(43) :15738–15747.

Saigusa, H., Sun, S., and Lim, E. (1992). Photodissociation spectroscopy of excimers in naphthalene clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(25) :10099–10101.

Salama, F. (2001). Molecular spectroscopy in astrophysics : the case of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Molecular Structure*, 563(SI) :19–26.

Salama, F. and Allamandola, L. (1991). Electronic absorption spectroscopy of matrix ?isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. I. The naphthalene cation ($C_{10}H_8^+$). *Journal of Chemical Physics*, 94(11) :6964–6977.

Salama, F. and Allamandola, L. (1992a). Is a pyrene-like molecular ion the cause of the 4,430Å diffuse interstellar absorption band ? *Nature*, 358 :42.

Salama, F. and Allamandola, L. (1992b). The ultraviolet and visible spectrum of the polycyclic aromatic hydrocarbon $C_{10}H_8^+$: Possible contributions to the Diffuse Interstellar Bands and to the ultraviolet-visible extinction. *The Astrophysical Journal*, 395 :301–306.

Salama, F. and Allamandola, L. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbon ions and the Diffuse Interstellar Bands. *Advances in Space Research*, 15(3) :413–422.

Salama, F., Bakes, E., Allamandola, L., and Tielens, A. (1996). Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Diffuse Interstellar Band Proposal. *The Astrophysical Journal*, 458 :621.

Salama, F., Galazutdinov, G., Krelowski, J., Allamandola, L., and Musaev, F. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Diffuse Interstellar Bands : A survey. *Astrophysical Journal*, 526(1, Part 1) :265–273.

Salama, F., Joblin, C., and Allamandola, L. (1994). Electronic absorption spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. II. The phenanthrene cation ($C_{14}H_{10}^+$) and its 1-methyl derivative. *The Journal of Chemical Physics*, 101 :10252.

Salama, F., Joblin, C., and Allamandola, L. (1995). Neutral and ionized PAHs : contribution to the interstellar extinction. *Planetary and Space Science*, 43(10) :1165–1173.

Sarre, P. J. (2006). The Diffuse Interstellar Bands : A major problem in astronomical spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 238(1) :1–10.

Schaeffer, M. W., Kim, W., Maxton, P. M., Romascan, J., and Felker, P. (1995). Raman spectroscopy of naphthalene clusters. Evidence for a symmetrical trimer and an unsymmetrical tetramer. *Chemical Physics Letters*, 242(6) :632–638.

Schmidt, G., Cohen, M., and Margon, B. (1980). Discovery of optical molecular emission from the bipolar nebula surrounding HD 44179. *The Astrophysical Journal*, 239 :L133–L138.

Schroder, D., Loos, J., Schwarz, H., Thissen, R., Preda, D. V., Scott, L. T., Caraiman, D., Frach, M. V., and Bohme, D. (2001). Single and double ionization of corannulene and coronene. *Helvetica Chimica Acta*, 84(6) :1625–1634.

Searles, J. M., Destree, J. D., Snow, T. P., Salama, F., York, D. G., and Dahlstrom, J. (2011). Searching for naphthalene cation absorption in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 732(1) :50.

Sellgren, K. (1984). The near-infrared continuum emission of visual reflection nebulae. *The Astrophysical Journal*, 277 :623–633.

Sellgren, K., Uchida, K., and Werner, M. (2008). The 15-20 μm Spitzer spectra of interstellar emission features in NGC 7023. *The Astrophysical Journal*, 659(2) :1338.

Sellgren, K., Werner, M., Ingalls, J., Smith, J., Carleton, T., and Joblin, C. (2010). C_{60} in reflection nebulae. *The Astrophysical Journal Letters*, 722(1) :L54.

Series, A. C., editor (2004). *The unidentified infrared features after ISO*, volume 309. Astrophysics of Dust.

Shida, T. and Iwata, S. (1973). Electronic spectra of ion radicals and their molecular orbital interpretation. III. Aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 95(11) :3473–3483.

Sivan, J. and Perrin, J. (1993). Scattering and luminescence in the Bubble Nebula. *The Astrophysical Journal*, 404 :258–263.

Slater, J. (1929). The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10) :1293–1322.

Slater, J. C. (1930a). Cohesion in monovalent metals. *Physical Review*, 35(5) :509.

Slater, J. C. (1930b). Note on Hartree's Method. *Physical Review*, 35(2) :210.

Smith, T. and Witt, A. (2008). The photophysics of the carrier of Extended Red Emission. *The Astrophysical Journal*, 565(1) :304.

Snow, T. P. (1992). On ionized napthalene ($C_{10}H_8^+$) as a carrier of Diffuse Interstellar Bands. *The Astrophysical Journal*, 401 :775–777.

Snow, T. P., Le Page, V., Keheyan, Y., and Bierbaum, V. M. (1998). The interstellar chemistry of PAH cations. *Nature*, 391(6664) :259–260.

Snow, T. P. and McCall, B. J. (2006). Diffuse atomic and molecular clouds. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 44 :367–414.

Srivastava, A. and Singh, V. (2007). Theoretical and experimental studies of vibrational spectra of naphthalene and its cation. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 45(9) :714.

Steglich, M., Bouwman, J., Huisken, F., and Henning, T. (2011). Can Neutral and Ionized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Be Carriers of the Ultraviolet Extinction Bump and the Diffuse Interstellar Bands ? *The Astrophysical Journal*, 742(1) :2.

Steglich, M., Carpentier, Y., Jäger, C., Huisken, F., Räder, H.-J., and Henning, T. (2012). The smoothness of the interstellar extinction curve in the UV : Comparison with recent laboratory measurements of PAH mixtures. *Astronomy and Astrophysics*, 540.

Steglich, M., Jäger, C., Rouillé, G., Huisken, F., Mutschke, H., and Henning, T. (2010). Electronic spectroscopy of medium-sized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : implications for the carriers of the 2175 Å UV bump. *The Astrophysical Journal Letters*, 712(1) :L16.

Stephens, P., Devlin, F., Chabalowski, C., and Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45) :11623–11627.

Studier, M. H., Hayatsu, R., and Anders, E. (1968). Origin of organic matter in early solar system-I. Hydrocarbons. *Geochimica et cosmochimica acta*, 32(2) :151–173.

Studier, M. H., Hayatsu, R., and Anders, E. (1972). Origin of organic matter in early solar system-V. Further studies of meteoritic hydrocarbons and a discussion of their origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36 :189–215.

Swamy, K. (2005). *Dust in the universe : similarities and differences*, volume 7. World Scientific Pub Co Inc.

Syage, J. and Wessel, J. (1987). Resonance ion dissociation spectroscopy of naphthalene ions prepared in a supersonic expansion. *The Journal of Chemical Physics*, 87(6) :3313–3320.

Szczepanski, J., Chapo, C., and Vala, M. (1993a). Visible and infrared spectra of matrix-isolated perylene cations. *Chemical Physics Letters*, 205(4) :434–439.

Szczepanski, J., Roser, D., Personette, W., Eyring, M., Pellow, R., and Vala, M. (1992). Infrared spectrum of matrix-isolated naphthalene radical cation. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(20) :7876–7881.

Szczepanski, J., Vala, M., Talbi, D., Parisel, O., and Ellinger, Y. (1993b). Electronic and vibrational spectra of matrix isolated anthracene radical cations : Experimental and theoretical aspects. *The Journal of Chemical Physics*, 98 :4494.

Szomoru, A. and Guhathakurta, P. (2009). Optical spectroscopy of galactic cirrus clouds : Extended red emission in the diffuse interstellar medium. *The Astrophysical Journal Letters*, 494(1) :L93.

Tan, X., Majewski, W., Plusquellic, D., and Pratt, D. (1991). Methyl group torsional dynamics from rotationally resolved electronic spectra. 1-and 2-methylnaphthalene. *The Journal of Chemical Physics*, 94 :7721.

Thantu, N. and Weber, P. M. (1993). Resonant two photon ionization of phenanthrene via its transient S_2 state. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and clusters*, 28(3) :191–194.

Thomas, K., Blanford, G., Clemett, S., Flynn, G., Keller, L., Klöck, W., Maechling, C., Mc Kay, D., Messenger, S., Nier, A., et al. (1995). An asteroidal breccia : The anatomy of a cluster IDP. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(13) :2797–2815.

Thornberg, S. M. and Maple, J. R. (1984). Laser-Induced Fluorescence Spectrometry of Methylnaphthalene Derivatives Prepared In a Low-Temperature Aromatic Crystal. *Analytical Chemistry*, 56(8) :1542–1544.

Thornberg, S. M. and Maple, J. R. (1985). Tow-Photon Excitation of Fluorescence Spectrometry of Methylnaphthalene Derivatives Prepared in a Low-Temperature Durence Crystal. *Analytical Chemistry*, 57(2) :436–439.

Tielens, A. (2008). Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 46 :289–337.

Townes, C. H. and Schawlow, A. L. (1955). *Microwave spectroscopy, Chapitre 12.* McGraw-Hill Book Company New York.

Trumpler, R. (1930). Absorption of light in the galactic system. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 42(248) :214–227.

Tsuchida, A., Tsujii, Y., Ito, S., Yamamoto, M., and Wada, Y. (1989). Conformations of naphthalene dimer cation radicals studies by laser photolysis. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(4) :1244–1248.

Tsujii, Y., Tsuchida, A., Yamamoto, M., Momose, T., and Shida, T. (1991). Studies of conformation and electronic structure of the radical cations of 2, 4-di (N-carbazolyl) pentane and 1, 3-dinaphthylpropanes in fluids and in rigid matrices by optical spectroscopy and molecular orbital analyses. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(22) :8635–8640.

Uchida, K., Sellgren, K., Werner, M., and Houdashelt, M. (2008). Infrared Space Observatory mid-infrared spectra of reflection nebulae. *The Astrophysical Journal*, 530(2) :817.

Van der Zwet, G. and Allamandola, L. (1985). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Diffuse Interstellar Bands. *Astronomy and Astrophysics*, 146 :76–80.

Van-Oanh, N. (2003). *Spectroscopie et stabilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les conditions du milieu interstellaire*. PhD thesis, Université Paris XI.

Verstraete, L. and Léger, A. (1992). The visible and ultraviolet absorption of large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Astronomy and Astrophysics*, 266 :513–519.

Verstraete, L., Leger, A., d'Hendecourt, L., Defourneau, D., and Dutuit, O. (1990). Ionization cross-section measurements for two PAH molecules-Implications for the heating of diffuse interstellar gas. *Astronomy and Astrophysics*, 237 :436–444.

Verstraete, L., Pech, C., Moutou, C., Sellgren, K., Wright, C., Giard, M., Léger, A., Timmermann, R., and Drapatz, S. (2001). The Aromatic Infrared Bands as seen by ISO-SWS : Probing the PAH model. *Astronomy and Astrophysics*, 372(3).

Walsh, T. (2002). An ab initio study of the low energy structures of the naphthalene dimer. *Chemical Physics Letters*, 363(1) :45–51.

Warren, J. A., Hayes, J. M., and Small, G. J. (1984). Symmetry reduction–vibronically induced mode mixing in the S_1 state of β-Methylnaphthalene. *The Journal of Chemical Physics*, 80 :1786.

Wessel, J. and Syage, J. (1990). Excitonic interactions in naphthalene clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 94(2) :737–747.

Wiberg, K. B. (1997). Properties of Some Condensed Aromatic Systems. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(17) :5720–5727.

Wiley, W. and McLaren, I. H. (1955). Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26 :1150.

Witt, A., Clayton, G., and Draine, B. (2004). Astrophysics of dust. In *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, volume 309.

Witt, A., Gordon, K., Vijh, U., Sell, P., Smith, T., and Xie, R. (2006). The Excitation of Extended Red Emission : New Constraints on its Carrier From Hubble Space Telescope Observations of NGC 7023. *The Astrophysical Journal*, 636(1) :303.

Witt, A., Mandel, S., Sell, P., Dixon, T., and Vijh, U. (2008). Extended Red Emission in High Galactic Latitude Interstellar Clouds. *The Astrophysical Journal*, 679(1) :497.

Woon, D. E. and Dunning Jr, T. H. (1993). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *The Journal of Chemical Physics*, 98 :1358.

Xiang, F., Li, A., and Zhong, J. (2011). A tale of two mysteries in interstellar astrophysics : The 2175Å extinction bump and Diffuse Interstellar Bands. *The Astrophysical Journal*, 733(2) :91.

Yoshida, K., Semba, Y., Kasahara, S., Yamanaka, T., and 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 :194304.

Zenobi, R., Philippoz, J.-M., Zare, R. N., and Buseck, P. R. (1989). Spatially resolved organic analysis of the Allende meteorite. *Science*, 246(4933) :1026–1029.

Zhang, Y. and Kwok, S. (2011). Detection of C_{60} in the Protoplanetary Nebula IRAS 01005+ 7910. *The Astrophysical Journal*, 730(2) :126.