



**HAL**  
open science

# Croissance moléculaire dans des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par des collisions avec des ions

Rudy Delaunay

► **To cite this version:**

Rudy Delaunay. Croissance moléculaire dans des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par des collisions avec des ions. Physique [physics]. Normandie Université, France, 2016. Français. NNT: . tel-01640994

**HAL Id: tel-01640994**

**<https://theses.hal.science/tel-01640994>**

Submitted on 20 Nov 2017

**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.

Copyright



Normandie Université

## THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Croissance moléculaire dans des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par des collisions avec des ions**

Présentée et soutenue par  
**M. Rudy DELAUNAY**

Thèse soutenue publiquement le mardi 11 octobre 2016  
devant le jury composé de

Mme Emily LAMOUR	Professeure des Universités, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Rapporteur
M. Arnaud LE PADELLEC	Maître de conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
M. Mathias RAPACIOLI	Chargé de recherches CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse	Examineur
M. Ian SIMS	Professeur des Universités, Université Rennes I	Examineur
M. Lamri ADOUI	Professeur des Universités, Université de Caen Normandie	Président du jury
M. Patrick ROUSSEAU	Maître de conférences, Université de Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par M. Patrick ROUSSEAU, laboratoire CIMAP





---

*À Laurence  
et mes enfants.*





---

## Remerciements

Ma thèse ayant été réalisée au Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, je commencerai par remercier mon laboratoire et ses tutelles le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, le Centre Nationale de la Recherche Scientifique, l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen et l'université de Caen Normandie ainsi que le Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour son financement de thèse. Je souhaite également remercier le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds accueillant mon bureau et le dispositif expérimental COLIMACON sur lequel j'ai réalisé mes expériences.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres de mon jury pour leur implication dans l'évaluation de mon travail de thèse, pour leurs remarques et leurs conseils. Merci aux rapporteurs, Emily Lamour et Arnaud Le Padellec d'avoir examiné mon manuscrit au cours de l'été ainsi qu'au président du jury Lamry Adoui pour sa bienveillance.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse Patrick Rousseau pour la confiance qu'il m'a accordé au cours de cette thèse. J'ai pris plaisir à travailler avec quelqu'un d'aussi dynamique et dont les qualités scientifiques ne font aucun doute. Son implication dans cette thèse m'a permis d'obtenir de nombreux résultats scientifiques et de travailler en relation avec des équipes étrangères venant de l'université de Stockholm, de l'université autonome de Madrid ou encore du CNR ISM.

Je souhaite remercier chaleureusement Bernd Huber pour m'avoir fait bénéficier de ses lumières et de ses connaissances inestimables tout au long de ces 3 années (presque 4 avec le stage) malgré le fait qu'il n'orthographe toujours pas bien mon prénom (Rudy avec un y et non pas un i).

Un grand merci à Sylvain Maclot avec qui j'ai partagé ma première année de thèse (et aussi mon stage de M2) et qui m'a transmis une quantité d'informations précieuses. En dépit de son langage généralement grossier, j'ai apprécié les moments passés à ses côtés (et j'ai quand même gardé ma Dacia!).

De manière générale, je tiens à remercier l'équipe AMA du CIMAP pour son accueil et sans qui ma thèse n'aurait pas été la même : Alicja Domaracka pour son aide et ses conseils, Violaine Vizcaïno pour son accent du sud et son travail de simulations et de développement expérimental, ainsi qu'Alain Méry, Jean-Christophe Pouilly et Jimmy Rangama, mais également Jean-Yves Chesnel mon chef d'équipe et Amine Cassimi le directeur du CIMAP, sans oublier les doctorants Arek Mika pour notre garde partagée sur COLIMACON, Mathieu Lalande pour les infos lapin et Lucas Hipster Schwob et sa gâpette.

Une dédicace spéciale à celui qui a partagé mon bureau pendant deux longues années : Basile Augé le Haut-Savoyard Srilankais dont la croziflette fait rêver la Normandie! Merci pour tous ces bons moments de travail passés ensemble (et toutes les pauses qui vont avec ...). N'oublie pas de décrocher le Chamour avant de finir ta thèse.

Je remercie également l'ensemble du personnel du CIMAP pour son implication, de près ou de loin, dans la réalisation de cette thèse. Merci à Lucie Bercker, Linda De Baeremaker et Delphine Hasley pour leur aide dans les tâches administratives, à Fabien Noury et Stéphane Guillous pour les faisceaux d'ARIBE, à Charles Bourin pour ses coups de main maintes fois répétés sur ARIBE lorsque j'étais seul, à Quentin Legend pour l'ensemble de mes demandes d'utilisation de gaz explosifs et inflammables, ainsi qu'à l'équipe technique qui a su se montrer toujours disponible et qui est inlassablement sollicitée.

---

Je me dois de remercier les réseaux et les institutions qui m'ont permis de participer à de nombreuses expériences et à des conférences : COST Nano-IBCT, COST XLIC, l'ED SIMEM et le LIA DYNAMO. Cela m'a donné l'opportunité de rencontrer et de travailler en collaboration avec de nombreuses personnes : Darek Piekarski le calculateur de PES fou, Sergio Díaz-Tendero, Paola Bolognesi, Henrick Cederquist, Henning Zettergren, Michael Gatchell, Tao Chen, Janina Kopyra et ceux que j'oublie ...

Il est également important pour moi d'adresser un très grand MERCI à Marc, Simon et Adrien qui m'ont permis d'avoir une véritable vie en parallèle de la thèse. Merci pour toute la joie, les câlin-catches et les siestes dont vous m'avez fait profiter.

Pour finir, il m'est impensable de ne pas exprimer ma profonde reconnaissance à Laurence pour son soutien indéfectible au cours de cette thèse. Sans elle, tout cela n'aurait pas été possible et ce manuscrit n'existerait pas. Mille mercis !

---

---



---

## Liste des abréviations utilisées

AIREBO	Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order
ARIBE	Accélérateurs pour les Recherches avec les Ions de Basses Énergies
CID	Dissociation Induite par les Collisions
COLIMACON	COLLision entre des Ions et des Molécules ou des Agrégats COMplexes Neutres
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
DFTB	Density Functional Tight Binding
DSP	détecteur sensible en position
$E_C$	énergie cinétique
$E_{CM}$	énergie dans le référentiel du centre de masse
GANIL	Grand Accélérateur National d'Ions Lourds
HAHA	hydrocarbure aromatique hétérocyclique azoté
HAP	hydrocarbure aromatique polycyclique
IR	infrarouge
$\frac{m}{q}$	rapport de la masse sur la charge
PI	potentiel d'ionisation
RCE	résonance cyclotronique électronique
RX	rayon X
$S$	pouvoir d'arrêt total
$S_E$	pouvoir d'arrêt électronique
$S_N$	pouvoir d'arrêt nucléaire
SAG	source d'agrégation gazeuse
ua	unité arbitraire
UV	ultraviolet
$v_p$	vitesse de l'ion projectile
XUV	extrême ultraviolet
ZBL	Ziegler, Biersack, Littmark
ZI	zone d'interaction

## Liste des constantes utilisées

angström	Å	$10^{-10}$ m
électronvolt	eV	$1,60 \times 10^{-19}$ kg.m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup>
masse de l'électron	$m_{\text{électron}}$	$9,11 \times 10^{-31}$ kg
rayon de Bohr	$a_0$	$0,53 \times 10^{-10}$ m
unité de masse atomique	u	$1,66 \times 10^{-27}$ kg
vitesse de Bohr	$v_e$	$2,19 \times 10^6$ m.s <sup>-1</sup>



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Contexte</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction	1
1.2	Propriétés physico-chimiques des HAP	3
1.3	Identification des HAP dans le milieu interstellaire	5
1.4	Exposition des HAP aux radiations	10
1.5	État de l'art de l'étude des HAP	11
1.5.1	Molécules isolées	11
1.5.2	Agrégats moléculaires	15
1.6	Croissance des HAP	17
1.6.1	Mécanismes de croissance moléculaire	17
1.6.2	Croissance moléculaire induite par les collisions avec les ions	18
<b>2</b>	<b>Interaction des ions de basse énergie avec les systèmes moléculaires complexes en phase gazeuse</b>	<b>21</b>
2.1	Processus d'interaction	22
2.2	Processus de désexcitation	23
2.3	Transfert d'énergie dans le système	24
2.3.1	Paramètre d'impact	25
2.3.2	Pouvoir d'arrêt du projectile	26
2.4	Bilan	30
<b>3</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>31</b>
3.1	Principe de fonctionnement	32
3.2	Production du faisceau projectile	33
3.2.1	Source d'ions de type Résonance Cyclotronique Électronique	33
3.2.2	Canon à ions	36
3.3	Production du faisceau cible	38
3.3.1	Molécule isolée	38
3.3.2	Source d'agrégation gazeuse	39
3.3.3	Cas spécifique des gaz	42
3.4	Spectromètre de masse	43
3.4.1	Zone d'extraction	43
3.4.2	Zone de vol libre	46
3.5	Détection des particules chargées	47
3.5.1	Détecteur de type Daly	47
3.5.2	Détection directe à haute tension	48
3.5.3	Système d'acquisition	50
3.5.3.1	Chaîne électronique	50
3.5.3.2	Pulsations des tensions	50



3.5.3.3	Extraction retardée . . . . .	52
3.5.3.4	Acquisition des spectres . . . . .	56
3.5.4	Évaporation retardée . . . . .	59
3.5.5	Mesure en coïncidence . . . . .	60
3.5.5.1	Conditions d'acquisition . . . . .	61
3.5.5.2	Carte de coïncidence . . . . .	62
3.6	Bilan . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Étude de l'interaction entre des ions de basse énergie et des systèmes isolés</b>	<b>65</b>
4.1	Désexcitation des molécules isolées de HAP . . . . .	65
4.1.1	Stabilité de la molécule . . . . .	66
4.1.2	Effet de la charge et du projectile . . . . .	69
4.1.3	Fragmentation statistique . . . . .	70
4.1.3.1	Déshydrogénation . . . . .	71
4.1.3.2	Évaporation de groupement $C_2H_X$ . . . . .	73
4.1.3.3	Voies de fragmentation privilégiées . . . . .	76
4.1.3.4	Fragmentation retardée . . . . .	79
4.1.4	Fragmentation non-statistique . . . . .	82
4.2	Effet de la présence d'atomes d'azote . . . . .	84
4.3	Bilan . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Réactivité chimique induite par les ions</b>	<b>89</b>
5.1	Formation de nouvelles espèces chimiques . . . . .	90
5.2	Étude de la croissance moléculaire dans des agrégats de pyrène . . . . .	90
5.2.1	Mesures en coïncidence de l'interaction ion - agrégats de pyrène . . . . .	92
5.2.1.1	Détection d'un seul produit chargé . . . . .	94
5.2.1.2	Détection de plusieurs produits chargés . . . . .	95
5.2.2	Importance de l'ion projectile . . . . .	96
5.2.2.1	Effet de la charge du projectile . . . . .	96
5.2.2.2	Effet de la masse du projectile . . . . .	97
5.2.3	Simulations de dynamique moléculaire . . . . .	100
5.2.4	Effet de la taille des agrégats . . . . .	103
5.2.5	Mesures en haute résolution . . . . .	105
5.3	Isomérisation structurale de $C_{16}H_{10}$ . . . . .	107
5.4	Effet de la présence d'azote dans la structure des HAP . . . . .	114
5.4.1	Agrégats purs d'anthracène, d'acridine et de phénazine . . . . .	114
5.4.2	Produits de croissance formés . . . . .	114
5.4.3	Hydrogénation . . . . .	118
5.5	Bilan . . . . .	119
<b>6</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>121</b>
6.1	Conclusions . . . . .	121
6.1.1	Molécules isolées . . . . .	121
6.1.2	Agrégats . . . . .	122
6.1.3	Intérêts astrophysiques . . . . .	122
6.2	Perspectives . . . . .	124
6.2.1	Vers les nano-grains . . . . .	124

6.2.2	Vers l'aromaticité . . . . .	125
<b>Bibliographie</b>		<b>133</b>



## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Propriétés physico-chimiques des HAP</b>	<b>3</b>
<b>1.3</b>	<b>Identification des HAP dans le milieu interstellaire</b>	<b>5</b>
<b>1.4</b>	<b>Exposition des HAP aux radiations</b>	<b>10</b>
<b>1.5</b>	<b>État de l'art de l'étude des HAP</b>	<b>11</b>
1.5.1	Molécules isolées	11
1.5.2	Agrégats moléculaires	15
<b>1.6</b>	<b>Croissance des HAP</b>	<b>17</b>
1.6.1	Mécanismes de croissance moléculaire	17
1.6.2	Croissance moléculaire induite par les collisions avec les ions	18

---

## 1.1 Introduction

Les sources lumineuses et d'ions rapides modernes ont ouvert de nouvelles routes dans l'étude de la réactivité chimique [1]. Des pulses de photons émis dans les domaines de l'extrême ultraviolet (XUV) ou des rayons X (RX) avec une durée de l'ordre de l'attoseconde (as, avec  $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) permettent de visualiser le mouvement des électrons à l'intérieur d'une molécule et une amélioration dans le contrôle des réactions chimiques. Les lasers à électrons libres, les synchrotrons ou les ions rapides peuvent être utilisés pour créer des molécules hautement excitées et dans des états de charge élevée pouvant présenter une réactivité nouvelle et parfois inattendue. En 2010, par exemple, dans une expérience pompe-sonde effectuée avec le laser à électrons libres FLASH à Hambourg produisant des pulses de photons d'une largeur temporelle de l'ordre de l'as, Jiang et collaborateurs ont mis en évidence un processus d'isomérisation ultrarapide dans la gamme de la femtoseconde (fs,  $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) pour la molécule d'acétylène  $C_2H_2$  (équation 1.1) lors de son ionisation par des photons XUV d'une énergie de 38 eV [2].



L'étude de molécules soumises à ces conditions extrêmes a pour objectif de comprendre, de suivre et de contrôler les dynamiques électronique et nucléaire complexes et rapides qui ont lieu dans des systèmes moléculaires larges. C'est autour de ces thématiques que se concentre le réseau interdisciplinaire européen XLIC (XUV/XRAY Light and fast Ions for ultrafast Chemistry) auquel est associé le Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP). Ce réseau a pour objectif de promouvoir les collaborations entre les équipes de recherche européennes travaillant sur les réactions chimiques ultrarapides induites par l'irradiation avec des rayons UV et RX, par un rayonnement synchrotron, par un rayonnement laser possédant des pulses temporels de l'ordre de l'as ou encore lors de l'interaction avec des ions. Le réseau XLIC fait partie de l'organisation intergouvernementale européenne COST (COopération européenne

en Sciences et Technologie).

L'excitation de systèmes moléculaires complexes en collision avec des ions est une technique accessible et la détection des produits d'une seule collision par la méthode de coïncidences multiples permet d'obtenir une description bien plus précise de la réaction et de la stabilité des produits intermédiaires chargés. Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) occupe une place importante dans la production d'ions énergétiques pouvant être utilisés pour apporter un point de vue innovant dans les processus chimiques rapides. L'activité de recherche de l'équipe Atomes, Molécules et Agrégats du CIMAP se concentre ainsi sur l'étude expérimentale de la dynamique des processus suivant l'interaction d'un faisceau d'ions avec des systèmes moléculaires. Les thèses antérieures se sont ainsi intéressées à la dynamique de fragmentation d'agrégats d'eau [3] ou de molécules d'intérêt biologique [4] mais aussi à l'effet de l'environnement sur ces processus comme la redistribution de l'énergie au sein d'un agrégat [5] ou de charge dans un dimère de gaz rare [6]. Enfin, au sein d'un environnement, une molécule excitée peut réagir avec ses voisines formant des polymères dans le cas des agrégats d'acides aminés [7].

Ce travail de doctorat porte sur l'étude de la stabilité de molécules complexes excitées et chargées en phase gazeuse et sur l'exploration de leur réactivité, c'est-à-dire leur interaction avec d'autres molécules voisines dans le cas d'agrégat moléculaire ainsi que la formation de nouvelles espèces chimiques à travers l'isomérisation ou la fragmentation. Ce manuscrit a pour objectif de décrire les processus physiques auxquels sont soumis les hydrocarbures aromatiques polycycliques, plus communément appelés HAP, sous l'effet d'une irradiation par des ions. Plus précisément, il s'intéresse à la réactivité induite dans des agrégats de HAP lors de leur interaction avec des ions d'une énergie de quelques kiloélectronvolts (keV), aussi nommés ions lents ou ions de basse énergie. Les molécules de HAP représentent une famille de composés chimiques organiques constitués seulement d'atomes de carbone et d'hydrogène ( $C_nH_x$ ). Elles sont présentes sur la Terre [8] et dans l'espace [9].

Sur la Terre, les HAP font partie des composés chimiques les plus abondamment trouvés. Ils sont naturellement présents dans les huiles et le charbon. Les molécules de HAP sont formées lors de processus de combustion incomplète de combustibles contenant du carbone. Les principales sources de HAP sont d'origine anthropique et sont liées à la combustion de carburant (dans les secteurs automobile et domestique), de charbon (notamment dans l'industrie), de gaz ou encore de bois. La présence de HAP est également observée dans les fumées de cigarette ou lors de l'incinération des déchets. Les HAP ont aussi une origine naturelle et peuvent être produits lors de feux de forêt ou d'éruptions volcaniques. La multitude de sources de ces composés chimiques fait qu'ils représentent l'une des pollutions organiques les plus répandues [10]. Ils sont également difficilement dégradables et s'accumulent dans l'environnement. De plus, les HAP sont généralement considérés comme toxiques et certains d'entre eux ont été identifiés comme étant mutagènes, cancérigènes et toxiques pour la reproduction comme le benzo[a]pyrène ou le chrysène [10–13]. Ils sont également considérés comme des composés organiques volatils qui sont soumis à une directive de l'Union Européenne relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils (Directive 1999/13/CE). Ils font donc l'objet d'une attention particulière des médias ainsi que des services publics et des mesures des concentrations des HAP dans l'atmosphère sont donc réalisées régulièrement, notamment dans les milieux urbains [10, 14, 15].

Les HAP sont également l'objet de recherches en astrophysique depuis qu'ils ont été proposés comme responsables de l'émission interstellaire de bandes infrarouges (IR) par Léger et Puget en 1984 [16] et Allamandola et collaborateurs en 1985 [17]. Ils sont considérés comme omniprésents dans le milieu interstellaire et représenteraient jusqu'à 20% du carbone de la matière interstellaire [18], où ces molécules

sont exposées à différents rayonnements ionisants (photons, électrons et ions). Par conséquent, les HAP jouent un rôle crucial dans la physico-chimie du milieu interstellaire.

Cette thèse se découpe en six chapitres. Ce premier chapitre a pour objectif de décrire les propriétés physico-chimiques des HAP, leur importance d'un point de vue astrophysique ainsi que l'état de l'art de l'interaction entre des ions et des HAP en phase gazeuse. Le second chapitre décrit le principe d'interaction entre les ions ayant une énergie de l'ordre du keV et des systèmes moléculaires complexes en phase gazeuse. Le dispositif expérimental permettant l'interaction entre le faisceau moléculaire cible et le faisceau d'ions projectiles est ensuite décrit dans son ensemble dans le chapitre 3. Puis, le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus pour l'irradiation de molécules isolées de HAP et d'hydrocarbures aromatiques hétérocycliques azotés (HAHA) correspondant aux analogues azotés des molécules de HAP. Les expériences réalisées sur les molécules isolées ont pour objectif de définir leurs propriétés intrinsèques et leurs comportements à la suite de l'interaction avec des ions. Le chapitre 5 présente les résultats expérimentaux obtenus sur le mécanisme de croissance moléculaire observée dans des agrégats de HAP et de HAHA induite par la collision avec des ions de basse énergie. La croissance est liée à la fragmentation des molécules de HAP à une échelle de temps de la fs qui vont par la suite réagir avec les autres molécules présentes dans l'agrégat. La conclusion de cette thèse ainsi que les perspectives concernant la formation de cycle aromatique à partir d'agrégats d'hydrocarbures sont traitées dans le chapitre 6.

## 1.2 Propriétés physico-chimiques des HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques représentent une famille de molécules constituées de plusieurs cycles fusionnés entre eux et de liaisons périphériques avec des atomes d'hydrogène. Les HAP sont généralement planaire [12]. Ils sont composés d'atomes de carbone C et d'hydrogène H et ils sont caractérisés par leur importante stabilité. L'élément de base d'un HAP est un cycle benzénique. C'est un cycle constitué de 6 atomes de carbone. Le benzène de formule chimique  $C_6H_6$  est le plus simple hydrocarbure aromatique (figure 1.1). Sa structure correspond à une alternance de liaison simple  $\sigma$  et double  $\pi$  entre les atomes de carbone. Dans l'état fondamental, un atome de carbone a une configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$  suggérant que l'atome de carbone ne peut former que deux liaisons. L'hybridation des orbitales atomiques permet la promotion d'un électron  $2s$  vers l'orbitale  $2p$ . Cela mène à une configuration  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  (ou  $sp^3$ ) possédant 4 électrons non appariés. Dans cette configuration  $sp^3$ , l'atome de carbone peut former 4 liaisons  $\sigma$  comme c'est le cas pour la molécule de méthane  $CH_4$  (figure 1.2).

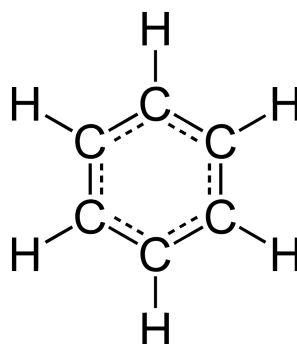
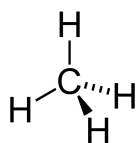
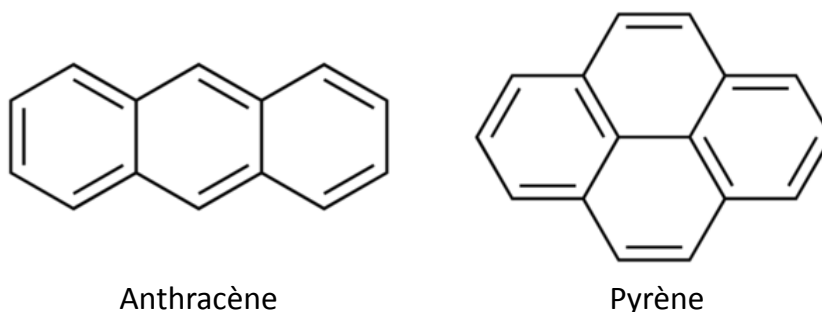


Figure 1.1 : Molécule de benzène de formule chimique  $C_6H_6$ .



**Figure 1.2 :** Molécule de méthane de formule chimique  $CH_4$ .

Dans les HAP, tous les atomes de carbone sont liés à trois atomes voisins (soit 3 atomes de carbone, soit 2 atomes de carbone et 1 atome d'hydrogène). Cela signifie que l'atome de carbone forme 3 liaisons  $\sigma$  dans le même plan déterminant la forme hexagonale du cycle benzénique et que le dernier électron crée une liaison  $\pi$  délocalisée. La molécule de benzène étant constituée de 6 atomes de carbone, il y a donc 6 électrons permettant de former 3 liaisons  $\pi$ , appelé sextet. Plus précisément, les électrons des liaisons  $\pi$  sont délocalisés sur l'ensemble des 6 liaisons entre les atomes de carbone du cycle. C'est cette propriété électronique qui est appelée l'aromaticité et implique une grande stabilité de la molécule de benzène ainsi qu'aux HAP [19]. Un hydrocarbure est considéré comme aromatique lorsqu'il répond à la règle de Hückel. La molécule d'hydrocarbure doit être plane et posséder un nombre  $4n+2$  électrons délocalisés où  $n$  correspond au nombre de cycle benzénique. La règle de Hückel n'est valable que pour les acènes dont les carbones ne participent qu'à deux cycles au maximum (naphtalène, anthracène, phénanthrène, ...). La règle de Clar étend l'aromaticité aux hydrocarbures péricondensés où les atomes de carbone peuvent participer à trois cycles par un effet de migration des sextets à travers le système conjugué. Ainsi, la molécule d'anthracène  $C_{14}H_{10}$  (figure 1.3) est un HAP car elle obéit à la règle de Hückel et la molécule de pyrène  $C_{16}H_{10}$  (figure 1.3) ne respectant pas la loi de Hückel est un HAP car elle répond à la règle de Clar.



**Figure 1.3 :** Molécules d'anthracène de formule chimique  $C_{14}H_{10}$  (à gauche) et de pyrène de formule chimique  $C_{16}H_{10}$  (à droite).

Plus d'une centaine de molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques différentes sont référencées [12] et sont constituées d'au moins deux cycles d'atomes de carbone fusionnés. Les HAP peuvent être classés en deux catégories : non-alternant et alternant. Les HAP non-alternants possèdent au moins deux types de cycles différents (par exemple, un cycle benzénique et un cycle à 5 ou 7 atomes de carbone). Les HAP alternants sont constitués exclusivement de cycles benzéniques et se déclinent en deux groupes : les HAP catacondensés où les atomes de carbone de la molécule ne participent pas à plus de deux cycles comme l'anthracène  $C_{14}H_{10}$  (figure 1.3) et les HAP péricondensés où au moins un atome de carbone participe à la formation de trois cycles comme le pyrène  $C_{16}H_{10}$  (figure 1.3). Les HAP péricondensés sont plus compacts et peuvent être associés à des fragments de graphène saturés en hydrogène. Ils possèdent une grande stabilité car les électrons  $\pi$  sont fortement délocalisés sur de nombreux cycles. Les molécules

d'anthracène et de pyrène, montrées à la figure 1.3, correspondent aux systèmes principalement étudiés lors de nos expériences et servent de référence pour les processus physiques mis en évidence au cours de ce travail de thèse.

Les dimensions des HAP peuvent être déterminées en sachant que la distance entre deux atomes de carbone dans un cycle est proche de  $1,4 \text{ \AA}$  ( $1,4 \times 10^{-10} \text{ m}$ ). La surface d'un cycle hexagonal est donc d'environ  $5 \text{ \AA}^2$ . Une publication de Omont [20] montre que le rayon  $r$  et la surface  $S$  pour les HAP péricondensés peuvent être calculés en utilisant les formules suivantes :

$$r = 0,9\sqrt{N_C} \text{ en \AA} \quad (1.2)$$

$$S = 2,5 \times N_C \text{ en \AA}^2 \quad (1.3)$$

où  $N_C$  correspond au nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule. Dans le cas des HAP linéaires, tels que le naphthalène (2 cycles benzéniques), l'anthracène (3 cycles benzéniques) ou encore le tétracène (4 cycles benzéniques), la longueur  $L$  de la molécule peut être déterminée à partir de la formule ci-dessous :

$$L = 0,6 \times N_C \text{ en \AA}. \quad (1.4)$$

Bien que l'intérêt atmosphérique soit important pour les HAP comme cela a été écrit dans l'introduction de ce chapitre, le travail réalisé au cours de cette thèse se porte sur l'intérêt astrophysique. La partie suivante s'intéresse à l'identification des HAP dans le milieu interstellaire via l'assignation de bandes d'émission infrarouge ainsi qu'aux processus d'irradiation auxquels ils y sont soumis.

### 1.3 Identification des HAP dans le milieu interstellaire

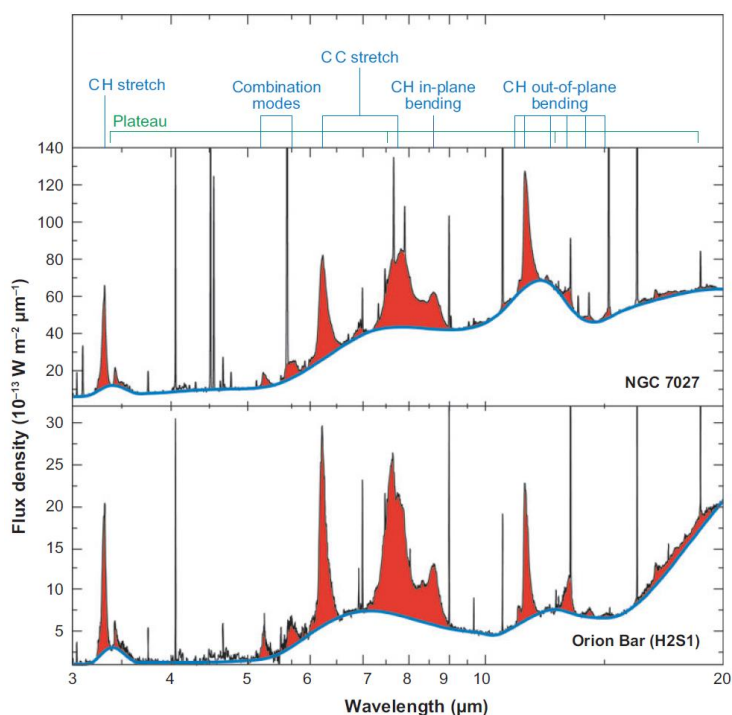
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont considérés comme étant omniprésents dans le milieu interstellaire où ils jouent un rôle important dans les processus astrophysiques et astrochimiques [9, 17, 21]. Le milieu interstellaire concerne la matière située entre les étoiles dans les galaxies. Il est principalement composé de gaz d'hydrogène et d'hélium ainsi que d'une faible contribution d'éléments plus lourds. Le milieu interstellaire se compose d'une variété de phases caractérisées par des propriétés physiques différentes [22]. Les HAP font partie des molécules de grande taille du milieu interstellaire et sont souvent reliés aux grains. Ils sont principalement formés dans les flux de matière des étoiles en fin de vie. Il est possible de distinguer en fonction du rayon  $r$  des systèmes trois classes de molécules (tableau 1.1).

**Tableau 1.1** : Classe de molécules dans le milieu interstellaire en fonction du rayon  $r$  des molécules. Le nombre d'atomes de carbone  $N_C$  est calculé à partir de l'équation 1.2.

Classe	$r$ (en $\text{\AA}$ )	$N_C$
Gros grains	150 – 1100	$3 \times 10^4 - 1,5 \times 10^6$
Très petits grains	12 – 150	180 – 280
HAP	4 – 12	20 – 180



Depuis 1995, la richesse du spectre infrarouge du milieu interstellaire a été révélée par les télescopes spatiaux ISO et Spitzer. De nombreuses zones du milieu interstellaire montrent d'importantes bandes d'émission dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique comme cela est visible sur la figure 1.4. Ces bandes IR sont généralement associées à la fluorescence de HAP contenant entre 20 et 100 atomes de carbone et soumis à une irradiation par des photons ultraviolet (UV) [9]. Les modes de vibrations associés à ces bandes IR sont notés en haut de la figure 1.4. Les bandes d'émission observées peuvent être corrélées à différents modes de vibration des HAP. Par exemple, les longueurs d'onde à 3,3 - 8,6 - 11,3  $\mu\text{m}$  sont caractéristiques des modes de vibrations des liaisons C-H et les longueurs d'ondes 6,2 et 7,7  $\mu\text{m}$  des modes de vibration des liaisons C-C des hydrocarbures aromatiques [23].

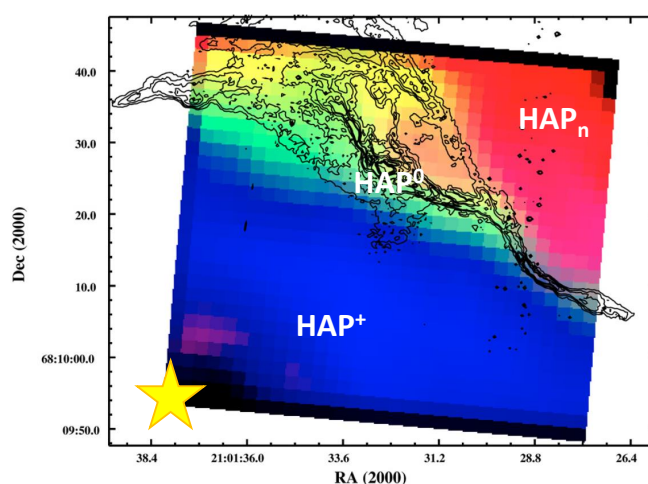


**Figure 1.4 :** Spectres d'émission infrarouge de la nébuleuse NGC 7027 (en haut de la figure) et de la région de photodissociation de la ceinture d'Orion H2S1 (en bas de la figure). Les spectres sont issus de la référence [9].

L'assignation des bandes d'émission IR est sans réserve associée à des espèces de nature aromatique mais une identification précise des espèces reste un sujet de débat pour la communauté scientifique. En effet, les solides carbonés, par exemple les charbons et les suies, présentent également des spectres d'émission similaires à ceux observés dans le milieu interstellaire. L'assignation des bandes d'émission IR de la figure 1.4 aux HAP plutôt qu'aux solides carbonés s'explique par plusieurs raisons. La première étant que les solides carbonés correspondent à des matériaux désordonnés et que leurs bandes d'émission sont généralement plus larges que celles observées dans le milieu interstellaire. De plus, pour émettre dans l'IR un système doit être chauffé suffisamment (sans pour autant fragmenter). Cela n'est pas le cas pour les grains dont la température atteinte lorsqu'ils sont soumis aux radiations UV reste basse comparée aux HAP. La capacité calorifique estimée pour les espèces du milieu interstellaire émettant dans l'IR suggère que des molécules comprenant entre 50 et 100 atomes de carbone sont des candidats potentiels. Les rapports d'intensité pour les bandes d'émission entre 3,3 et 11,3  $\mu\text{m}$  attribuent ces bandes à des espèces contenant entre 20 et 100 atomes de carbone, et le plateau à des agrégats de HAP constitués de 100 à 1000 atomes de

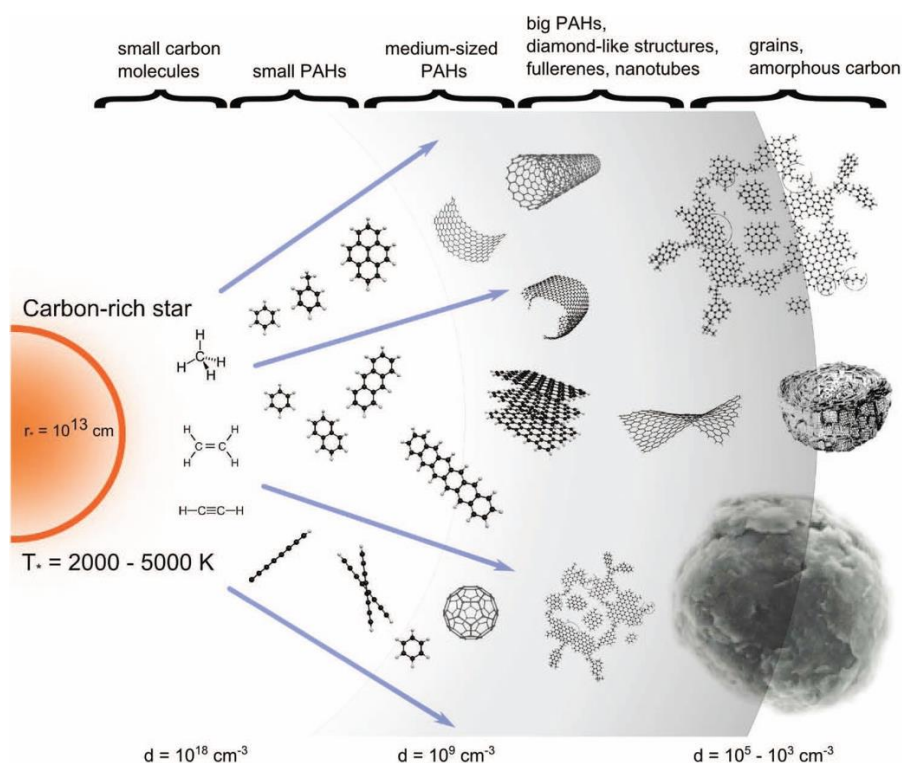
carbone [9]. En partant du principe que l'émission IR totale est équivalente à l'absorption UV, l'abondance des HAP dans le milieu interstellaire a pu être estimée à partir des sections efficaces d'absorption dans l'UV. Ainsi, l'abondance relative des molécules et des agrégats de HAP est respectivement de 14 ppm (particules par million) et 8 ppm par rapport à l'abondance de l'hydrogène [9].

L'importance de l'état de charge sur les caractéristiques spectrales a également été mise en évidence par Allamandola et collaborateurs [24] où les spectres d'absorption d'un mélange de HAP (anthracène, tétracène, 1,2-benzanthracène, chrysène, pyrène et coronène) neutre et cationique sont comparés. Cette étude a montré que l'ionisation affecte peu les fréquences des bandes d'absorption mais qu'elle modifie fortement l'intensité de ces bandes. Les variations observées dans les spectres d'émission IR peuvent ainsi être attribuées à la présence de HAP neutres ou ionisés dans les différents environnements interstellaires. De plus, Rapacioli et collaborateurs [25] ainsi que Berné et collaborateurs [26,27] ont montré, qu'en fonction de l'environnement astrophysique, différentes populations de HAP sont attendues. Dans la région de photodissociation de la nébuleuse NGC 7023 NW, les bandes d'émission IR associées aux espèces aromatiques observées par les télescopes spatiaux ISO et Spitzer ont permis d'évaluer l'évolution des HAP et des très petits grains correspondant à des agrégats de HAP et composés de plus d'une centaine d'atomes de carbone. La figure 1.5 montre les distributions spatiales attribuées aux populations de HAP cationiques (zone bleue), neutres (zone verte) et agrégés (zone rouge). Dans cette région de photodissociation, les agrégats de HAP sont irradiés par un important flux de photons UV et évaporent des molécules neutres de HAP pouvant ensuite être ionisées. Les populations de HAP évoluent en fonction de la distance de l'étoile. À proximité de l'étoile, la population de HAP se trouve principalement sous la forme de cations. Dans la zone intermédiaire, les HAP sont neutres et, si la distance avec l'étoile devient encore plus importante, la population se compose d'agrégats de HAP. La présence possible de dications de HAP ( $\text{HAP}^{2+}$ ) [28] et de cations de dimère de HAP ( $[\text{HAP}]_2^+$ ) [29] a été proposée pour expliquer la présence de certaines bandes d'émission. Berné et collaborateurs ont montré que les études réalisées vont plutôt dans le sens de la présence de dimères cationiques [27].



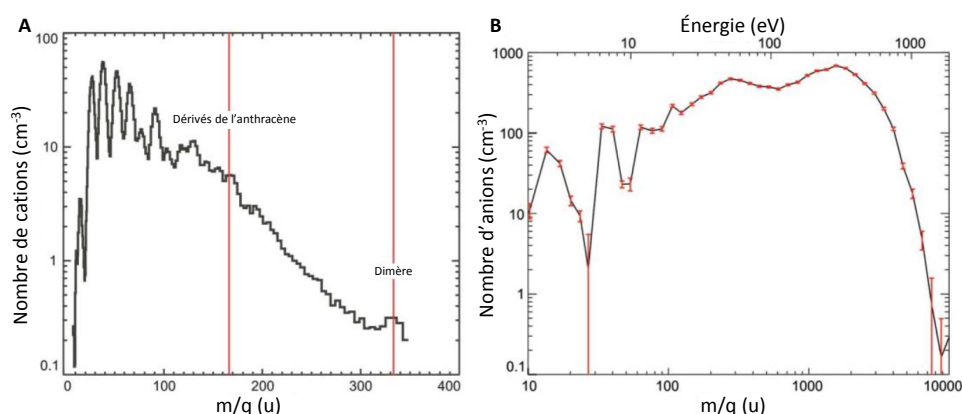
**Figure 1.5 :** Carte des trois populations de HAP cationiques  $\text{HAP}^+$  (zone bleue), neutres  $\text{HAP}^0$  (zone verte) et agrégés  $\text{HAP}_n$  (zone rouge) dans la nébuleuse NGC 7023 NW basée sur les observations du télescope spatial Spitzer [27]. La présence d'une étoile dans la nébuleuse est signalée en bas à gauche de la figure par une étoile jaune.

L'omniprésence des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu interstellaire fait qu'ils jouent un rôle important dans les processus astrophysiques. À travers les phénomènes d'irradiation UV, d'émission IR et de collisions, les HAP occupent une place importante dans le chauffage et le refroidissement du milieu interstellaire et donc dans son évolution. De par leur importante stabilité et les similarités entre leur ossature et celle des suies, les HAP sont considérés comme les composants de base dans la croissance des systèmes carbonés. Les HAP offrent une surface importante pour les réactions chimiques et leur présence dans le milieu interstellaire peut donc être significative dans le domaine de l'astrochimie. Les HAP interstellaires sont formés à partir de sous-produits de systèmes carbonés créés dans les flux stellaires d'étoiles riches en carbone [30]. La variété de HAP produits par ces sources stellaires est supposée être beaucoup plus importante que celle observée dans le milieu interstellaire car les photons UV ainsi que les ions issus des ondes de choc produits lors de supernova peuvent détruire les espèces les moins stables. Les espèces stables sont laissées dans un important état d'excitation vibrationnelle où elles peuvent perdre des atomes d'hydrogène [31]. La déshydrogénation des HAP favorise la formation de fullerènes et de cages. La figure 1.6 présente un schéma de la distribution des espèces carbonées produites dans les environs d'une étoile ayant une température de surface comprise entre 2000 et 5000 K. Selon Pascoli et Polleux [32], les processus de nucléation se produisent à une température d'environ 2000 K. Ils sont suivis par un phénomène de croissance dans la gamme de température comprise entre 1500 et 2000 K. Lorsque la température descend aux alentours de 1100 K, la formation de molécules aromatiques en phase gazeuse commence. Ces molécules se condensent en des systèmes plus grands croissant jusqu'à des structures carbonées très larges telles que les grains.



**Figure 1.6 :** Schéma de la distribution des systèmes carbonés dans une atmosphère stellaire riche en carbone aux alentours d'une étoile possédant une température de surface entre 2000 et 5000 K. Le schéma a été réalisé par Contreras et Salama [33] et s'inspire d'une publication de Pascoli et Polleux [32].

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont également importants pour les atmosphères planétaires. Dans l'introduction de ce chapitre, il a été vu que les HAP sont présents en grande quantité dans l'atmosphère terrestre, où ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. À la suite de la mission spatiale Cassini-Huygens dont le but était l'exploration de la planète Saturne et de ses lunes, notamment Titan, la présence de nombreux composés aromatiques a été mise en évidence lors des mesures de spectrométrie de masse réalisées pendant le survol de l'orbiteur Cassini autour de Titan [34]. En effet, les spectromètres INMS (Ion Neutral Mass Spectrometer) et CAPS (Cassini Plasma Spectrometer) embarqués sur l'orbiteur ont révélé une atmosphère riche en méthane  $\text{CH}_4$  et en diazote  $\text{N}_2$  ainsi que la présence de molécules d'hydrocarbures dans de plus faibles proportions [35, 36]. Ces hydrocarbures pouvant être azotés et cycliques ont été détectés sous la forme neutre et cationique dans l'atmosphère haute de Titan, c'est-à-dire à une altitude comprise entre 950 et 1100 km. De plus, Waite et collaborateurs [35] font état de la présence de cations de naphthalène et d'anthracène, respectivement des HAP bi- et tricyclique, du dimère d'anthracène cationique (figure 1.7A) ainsi que d'espèces anioniques pouvant avoir une masse de plusieurs milliers d'unité de masse atomique  $u$  (figure 1.7B). Toujours d'après Waite et collaborateurs, la présence de ces anions de grande taille est un indicateur de la formation de molécules complexes constituées d'un grand nombre d'atomes d'azote et de carbone. Elles pourraient servir de précurseurs pour la formation des aérosols présents à la surface de Titan.



**Figure 1.7 :** Spectres de masse des cations (A) et des anions (B) détectés par le spectromètre CAPS lors du survol de Titan par l'orbiteur Cassini à une altitude de 960 km pour les cations et de 950 km pour les anions. La présence de dérivés de la molécule d'anthracène cationique et du dimère d'anthracène cationique est indiquée sur le spectre de masse. L'image est issue de la référence [35].

Les données issues de la mission Cassini-Huygens ont permis de mettre en évidence la présence de nombreuses espèces chimiques neutres et cationiques dans l'atmosphère haute de Titan pouvant jouer un rôle majeur dans la complexification moléculaire partant de la molécule de benzène vers les HAP et ensuite les aérosols. En effet, les ions (majoritairement  $\text{O}^+$  et  $\text{H}^+$ ) d'une énergie de l'ordre du keV provenant de la magnétosphère de Saturne et du vent solaire déposent une quantité importante d'énergie dans la ionosphère de Titan formant des espèces moléculaires ioniques [37]. Au cours de leur chute dans la partie basse de l'atmosphère de Titan, ces particules ionisées peuvent croître en des espèces plus complexes telles que les HAP jusqu'à devenir des aérosols responsables de la brume orangée observée à la surface de Titan.

## 1.4 Exposition des HAP aux radiations

De par leur importante stabilité, les HAP possédant plusieurs dizaines d'atomes de carbone devraient survivre à des échelles de temps très grandes sous l'irradiation par les rayons UV lointains du milieu interstellaire, bien qu'ils peuvent être détruits lors d'onde de choc produite par une supernova. Les données issues du télescope spatial Spitzer ont révélé la présence des HAP dans des zones soumises à des vents stellaires intenses [38] et aux vents galactiques [39].

Dans les vents stellaires, les gaz peuvent atteindre une vitesse allant de 20 à 2000  $\text{km.s}^{-1}$  (correspondant à une énergie de 2 eV à 20 keV pour un proton). Pour notre système solaire, le vent est constitué de deux composantes : la composante lente correspondant à une vitesse moyenne de 400  $\text{km.s}^{-1}$  (soit une énergie d'environ 1 keV pour un proton) et la composante rapide d'une vitesse moyenne de 750  $\text{km.s}^{-1}$  (soit une énergie de 3 keV pour un proton). Dans les vents galactiques, la vitesse est comprise entre 300 et 3000  $\text{km.s}^{-1}$  (correspondant à une énergie de 5 eV à 50 keV pour un proton). Les chocs interstellaires produisent également des rayonnements d'énergie de quelques dizaines d'eV par nucléon et, dans le cas de vestiges de supernova, l'énergie peut atteindre 1 keV par nucléon. La principale voie d'érosion des HAP lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements dans les chocs interstellaires ou post-chocs interstellaires correspond à la perte de groupements  $\text{C}_2$  périphériques permettant la préservation du caractère aromatique de la molécule [40, 41]. Il y a également le rayonnement cosmique qui est une source d'ions très énergétiques pouvant atteindre des énergies de l'ordre du GeV. Soumis à l'ensemble de ces rayonnements, les HAP devraient être détruits et pourtant leur présence est observée dans de nombreuses régions du milieu interstellaire. La survie des HAP requiert donc des mécanismes de reconstitution ou la présence d'un environnement protecteur.

Dans le cas spécifique de la lune Titan, l'atmosphère est bombardée par le vent solaire mais également par les ions produits principalement par la dissociation de molécules d'eau accélérées par les champs de la magnétosphère de Saturne. La formation d'ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{O}_2^+$  d'une énergie de l'ordre du keV a été observée lors des mesures de spectrométrie de masse réalisées par l'orbiteur Cassini dans la magnétosphère de Saturne [42]. La présence de HAP ayant été détectée dans la haute atmosphère de Titan, il est pertinent de considérer ces ions comme des acteurs de la physico-chimie de l'atmosphère planétaire de Titan.

Dans l'espace, les HAP sont ainsi soumis à de nombreux rayonnements parmi lesquels les ions. Lorsqu'un ion interagit avec un atome ou une molécule, il perd de l'énergie dans le système subissant la collision. Il ralentit à la suite de collisions élastiques entre l'ion projectile et les noyaux de la cible et de collisions inélastiques entre l'ion projectile et le nuage électronique du ou des atomes constituant la cible. Le dépôt d'énergie de l'ion dans la cible correspond au pouvoir d'arrêt, noté  $S$ , de celle-ci.  $S$  possède une contribution spécifique à l'interaction ion-noyau, on parle alors de pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$ , et une contribution correspondant à l'interaction entre l'ion et les électrons de la cible appelée pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$ . Ces deux contributions jouent un rôle important dans le dépôt d'énergie dans la cible selon le domaine d'énergie de l'ion projectile.

À basse énergie (généralement de l'ordre du keV), la contribution de  $S_N$  occupe une place importante dans le transfert d'énergie alors qu'à haute énergie, le pouvoir d'arrêt dépend principalement de  $S_E$ . Les énergies accessibles dans le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse se situent entre 1 keV et quelques centaines de keV. Elles correspondent principalement à la gamme haute des vents stellaires et galactiques mais également au bombardement subit par l'atmosphère de Titan. Dans cette gamme d'énergie, les

pouvoirs d'arrêt électronique  $S_E$  et nucléaire  $S_N$  occupent tous les deux une place importante dans le dépôt d'énergie. De par leur dépôt de charge et d'énergie spécifique dans la matière, les ions représentent un outil intéressant pour étudier et comprendre les mécanismes de formation et de destruction des HAP (isolés ou en agrégat) nécessaires pour expliquer le cycle de vie des HAP dans l'espace. L'utilisation des ions de basse énergie a pour objectif d'étudier les processus physiques fondamentaux mis en jeu lors de la dissociation des molécules et des agrégats de HAP. Les études présentées dans ce manuscrit mettent en lumière un phénomène de croissance inattendu de ces molécules complexes à la suite de l'interaction avec les ions. Il sera vu dans la suite de ce manuscrit l'importance de l'origine du pouvoir d'arrêt du projectile et son implication dans les processus mis en jeu lors de l'interaction entre des ions et des molécules ou des agrégats de HAP.

## 1.5 État de l'art de l'étude des HAP

Ce travail de thèse porte sur la réactivité induite par l'interaction des ions de basse énergie dans des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques en phase gazeuse menant à une croissance moléculaire. Cette section présente l'état de l'art sur l'étude de l'effet des rayonnements sur ces systèmes isolés ou agrégés, notamment les phénomènes d'ionisation et de dissociation moléculaire.

### 1.5.1 Molécules isolées

Les études sur les molécules isolées de HAP ont été principalement réalisées sur des systèmes de petite taille car ceux-ci sont facilement évaporés par le chauffage d'une poudre dans un four et sont moins onéreux que les HAP de grande taille, ces derniers étant difficiles à synthétiser. Ainsi, de nombreuses études ont porté sur les molécules de naphthalène ( $C_{10}H_8$ ), d'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ), de pyrène ( $C_{16}H_{10}$ ) ou encore de coronène ( $C_{24}H_{12}$ ) dans le but d'étudier leurs propriétés.

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier les potentiels d'ionisation des molécules de HAP. L'une des premières en date est la méthode d'ionisation par impact électronique. Elle a été utilisée à partir de la fin des années 1950 et permet l'ionisation multiple des molécules de HAP. Cela a permis de déterminer les potentiels d'ionisation de nombreux HAP [43–46]. Les potentiels de première ionisation  $PI^+$  et de seconde ionisation  $PI^{2+}$ , lorsqu'ils ont été obtenus, sont donnés dans le tableau 1.2. La figure 1.8 montre les potentiels de première ionisation  $PI^+$  en fonction du nombre d'électrons  $\pi$  de la molécule (graphique à gauche de la figure) et du rapport des potentiels de seconde ionisation sur celui de première ionisation  $\frac{PI^{2+}}{PI^+}$  en fonction du nombre d'électrons  $\pi$  de la molécule (graphique à droite de la figure) pour les données issues de la référence [46]. La courbe à gauche de la figure 1.8 indique clairement que les  $PI^+$  sont dépendants de la structure des HAP. Il est ainsi possible d'observer un comportement particulier des  $PI^+$  pour les différents types de HAP (linéaire ou structuré). La courbe à droite de la figure 1.8 montre que le rapport  $\frac{PI^{2+}}{PI^+}$  évolue quasiment linéairement en fonction du nombre d'électrons  $\pi$  et dépend peu de la structure de la molécule.

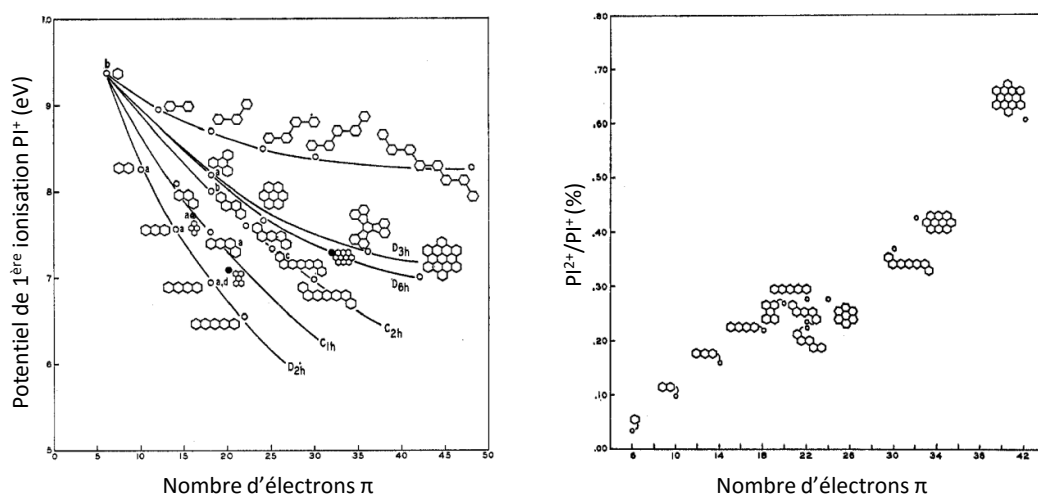
La fragmentation des molécules de HAP en série de fragments de type  $C_nH_x$  a également pu être observée à partir de ces différentes études par impact électronique. De même, la présence de fragments dicationiques correspondant à la perte de  $C_2H_3$  et  $C_2H_5$  par plusieurs molécules de HAP a été mise en évidence lors de ces expériences.

**Tableau 1.2 :** Potentiels de première ionisation  $PI^+$  et de deuxième ionisation  $PI^{2+}$  d'hydrocarbures aromatiques déterminés par impact électronique. Les  $PI$  sont indexés de  $a$  à  $d$  en fonction de leur référence de la façon suivante  $a$  : [43],  $b$  : [44],  $c$  : [45] et  $d$  : [46].

Molécule	Formule chimique	Masse (u)	$PI^+$ (eV)	$PI^{2+}$ (eV)
Benzène	$C_6H_6$	78	9,38 <sup>a</sup>	
Naphtalène	$C_{10}H_8$	128	8,26 <sup>a</sup>	
Azulène	$C_{10}H_8$	128	7,72 <sup>c</sup>	
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	178	7,55 <sup>a</sup>	
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	178	8,03 <sup>a</sup>	
Pyrène	$C_{16}H_{10}$	202	7,72 <sup>b</sup>	
Tétracène	$C_{18}H_{12}$	228	6,95 <sup>b</sup>	
Benzanthracène	$C_{18}H_{12}$	228	7,53 <sup>b</sup>	
Chrysène	$C_{18}H_{12}$	228	8,01 <sup>b</sup>	
Triphénylène	$C_{18}H_{12}$	228	8,19 <sup>b</sup>	
Pérylène	$C_{20}H_{12}$	252	7,10 <sup>d</sup>	20,0 <sup>d</sup>
Picène	$C_{22}H_{14}$	278	7,80 <sup>d</sup>	21,5 <sup>d</sup>
Pentacène	$C_{22}H_{14}$	278	6,55 <sup>d</sup>	19,6 <sup>d</sup>
Dibenz[a,h]anthracène	$C_{22}H_{14}$	278	7,59 <sup>d</sup>	20,8 <sup>d</sup>
Coronène	$C_{24}H_{12}$	300	7,65 <sup>d</sup>	21,0 <sup>d</sup>
Dibenz[a,l]pentacène	$C_{30}H_{22}$	382	6,95 <sup>d</sup>	19,0 <sup>d</sup>
Ovalène	$C_{32}H_{14}$	398	7,24 <sup>d</sup>	19,6 <sup>d</sup>
Décacyclène	$C_{36}H_{18}$	450	7,27 <sup>d</sup>	20,1 <sup>d</sup>
Hexabenzocoronène	$C_{42}H_{18}$	522	7,05 <sup>d</sup>	19,6 <sup>d</sup>

En 1985, Kingston et collaborateurs ont étudié l'abondance de l'ionisation multiple de HAP [47]. Pour réaliser ces ionisations multiples, ils ont utilisé la technique d'impact électronique seule ou bien couplée à la méthode d'arrachage de charge CSR (Charge Stripping Reaction) où la molécule de HAP est d'abord ionisée par impact électronique avant d'être envoyée sur un gaz neutre où, lors de la collision, il peut se produire l'arrachage d'un électron menant à la formation d'ion  $HAP^{(q+1)+}$ . Une étude de l'abondance des HAP en fonction de leur état de charge a ainsi pu montrer que la taille de la molécule joue le rôle de tampon. En effet, le nombre de degrés de liberté pour une molécule constituée de  $N$  atomes est de  $3N-6$ . Ainsi, plus la molécule comprend de cycles, plus elle peut rester stable lorsque son nombre de charge  $q$  est grand. L'observation de  $q$  important pour les systèmes de grande taille peut être expliquée par la diminution du potentiel d'ionisation pour les molécules plus larges et par l'augmentation du nombre d'électrons  $\pi$  permettant une meilleure redistribution de l'énergie à travers les différents degrés de liberté de la molécule. Le nombre de charge maximale  $q$  observé lors des expériences d'impact électronique est de 4. Les voies de dissociation privilégiées en fonction de l'état de charge de la molécule ont également pu être mises en exergue par cette étude. Elles correspondent à la perte d'une molécule de  $CH_3^+$ ,  $C_2H_2^+$  et  $C_3H_3^+$  par les HAP ionisés.

Le bombardement par atome rapide a été utilisé par Takayama avec des faisceaux d'hélium et d'argon neutre ou monochargé à une énergie de 7 et 8 keV [48, 49] où la formation d'un grand nombre de molécules et de fragments plusieurs fois chargés a été observée suggérant une importante énergie d'excitation. Une comparaison des spectres de la molécule de pyrène ( $C_{16}H_{10}$ ) à la suite de son irradiation par impact



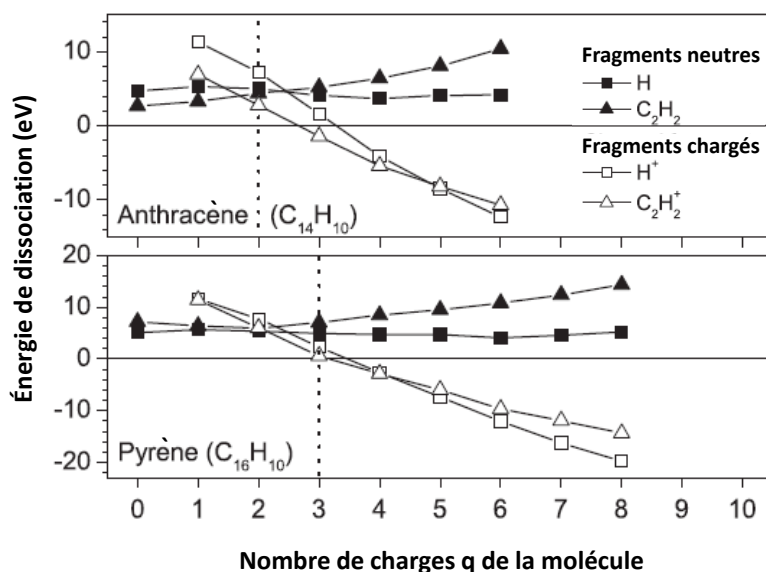
**Figure 1.8 :** À gauche, les potentiels de première ionisation  $PI^+$  en fonction du nombre d'électrons  $\pi$  de la molécule. À droite, le rapport du potentiel de seconde ionisation sur celui de première ionisation  $\frac{PI^{2+}}{PI^+}$  pour chaque molécule en fonction du nombre d'électrons  $\pi$  de la molécule. Les courbes sont issues de la référence [46].

électronique à une énergie de 70 eV et par bombardement d'hélium à une énergie de 7 keV a montré une importante dépendance de l'ionisation multiple et des produits de fragmentation créés lors de l'interaction. Ainsi, une fragmentation plus importante a été mise en évidence lors de l'utilisation du bombardement par des atomes. Il a également été souligné l'importance du projectile pour la perte d'atomes d'hydrogène par la molécule irradiée. Une perte plus conséquente d'atomes d'hydrogène est observée dans le cas de la collision avec des ions  $He^+$  en comparaison des ions  $Ar^+$ . L'utilisation du rayonnement synchrotron de l'anneau de stockage d'électrons de BESSY en Allemagne a permis de mesurer les premiers et deuxièmes potentiels d'ionisation pour 21 HAP à partir des courbes de rendement de cations produits par photo-ionisation [50]. De plus, Jochims et collaborateurs ont étudié la stabilité des HAP à la suite de leur irradiation par des photons, on parle alors de photo-stabilité, en utilisant la technique expérimentale de spectrométrie de masse à photo-ionisation (PIMS) [51]. Les photons sont produits par un rayonnement synchrotron monochromatique et possèdent une énergie comprise entre 7 et 35 eV. Cette étude a montré que l'énergie nécessaire pour perdre un atome d'hydrogène ou une molécule de dihydrogène ou d'acétylène augmente lorsque la taille du PAH croît. Par conséquent, les grandes molécules possèdent une plus grande photo-stabilité. Ce résultat est en accord avec les études réalisées par impact électronique.

Une comparaison de la stabilité des HAP planaires (constitués uniquement de cycles benzéniques) et de la molécule de corannulène (un HAP à trois dimensions comportant un cycle à 5 atomes de carbone) a été réalisée par Wang et collaborateurs en 1997 en utilisant la méthode de Dissociation Induite par les Collisions sur un gaz neutre (CID) [52]. Elle a montré que la cassure des liaisons C-H est plus favorable énergétiquement que celle des liaisons C-C et que les plus grandes molécules de HAP évaporent moins d'atomes ou de groupes de molécules que les petites. Cela concorde avec les résultats obtenus par Jochims et collaborateurs spécifiant que les HAP de grande taille sont plus stables [51]. La perte d'acétylène  $C_2H_2$  par la molécule de corannulène est clairement observée sur les spectres de masse alors qu'elle est absente pour la molécule de coronène. Cela tend à montrer que les liaisons C-C des HAP à trois dimensions sont plus faibles que celles des HAP planaires dont l'aromaticité est plus importante.



Une étude couplant l'expérience et la théorie réalisée par Schröder et collaborateurs en 2001 a déterminé avec précision les  $PI^+$  et  $PI^{2+}$  des molécules de coronène ( $C_{24}H_{12}$ ) et de corannulène ( $C_{20}H_{10}$ ) [53]. Une étude par impact électronique a été réalisée en 2006 par Denifl et collaborateurs [54]. Ils ont mesuré les potentiels d'ionisation pour les cations de coronène  $C_{24}H_{12}^{q+}$  jusqu'à  $q = 3$  et le corannulène  $C_{20}H_{10}^{q+}$  jusqu'à  $q = 2$ . En 2007, Malloci et collaborateurs ont publié des résultats théoriques pour les  $PI^+$  et  $PI^{2+}$  de 40 molécules de HAP comprenant jusqu'à 66 atomes de carbone [55]. Ils ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour obtenir les propriétés électroniques des molécules dans l'état fondamental et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour étudier les propriétés des états excités. Plus récemment, des calculs théoriques de DFT ont été menés en 2011 par le département de physique de l'université de Stockholm sur des HAP [56]. Outre l'analyse de la stabilité thermodynamique des molécules en fonction de leur état de charge, cette étude a également permis d'obtenir les potentiels d'ionisation théoriques pour des nombres de charges  $q$  élevés (jusqu'à  $q = 9$  pour le coronène) et d'étudier la compétition entre les voies de dissociation concernant la perte de H,  $H^+$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H_2^+$  pour les molécules en fonction de leur état de charge (figure 1.9). Pour les différents états de charge des molécules d'anthracène et de pyrène, les énergies de dissociation sont quasiment constantes autour de 5 eV pour la perte d'un atome d'hydrogène neutre et augmente légèrement quand la charge est plus grande pour la perte d'une molécule de  $C_2H_2$  neutre. À l'inverse, les énergies de dissociation diminuent fortement pour les pertes de proton  $H^+$  et d'acétylène cationique  $C_2H_2^+$  quand la charge augmente. Cela permet de déterminer la charge pour laquelle la fragmentation de la molécule devient exothermique et donc de définir sa limite de stabilité thermodynamique.



**Figure 1.9 :** Énergies de dissociation pour la perte d'un atome d'hydrogène neutre ou chargé et pour la perte d'un groupement acétylène  $C_2H_2$  neutre ou chargé par les molécules d'anthracène et de pyrène en fonction de leur nombre de charges  $q$  [56]. Les lignes pointillées indiquent la limite de stabilité thermodynamique des molécules.

À la suite de leur ionisation, les HAP peuvent perdre une partie de leur énergie interne par différents moyens de désexcitation. Comme cela a été précisé précédemment, la stabilité des HAP a été intensivement étudiée expérimentalement par le biais de différentes techniques telles que l'impact électronique [43–47, 54], le bombardement par des atomes rapides [48, 49], la dissociation induite par surface (SID) [57], la photo-

dissociation [51, 58–65] ou encore la CID [52, 66, 67]. Ces études ont démontré que les voies de dissociation de plus basses énergies correspondent à la perte d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène  $n\text{H}$  ainsi qu'à la perte d'une molécule d'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Si l'énergie interne de la molécule est suffisante, cela peut mener à sa fragmentation créant de petits hydrocarbures de type  $\text{C}_n\text{H}_x^{q+}$  où généralement  $q = 0, 1, 2$ . Les études théoriques sur l'exploration des surfaces d'énergie potentielle ont permis de confirmer que les pertes de H et  $\text{C}_2\text{H}_2$  représentent les voies de dissociation de plus basses énergies et que la perte de molécules de  $\text{H}_2$  devient importante lorsque la température interne de la molécule augmente [68, 69]. La fragmentation moléculaire des cations de HAP a également été étudiée à partir d'un piège à ions quadripolaire couplé à un spectromètre de masse par Nourse et collaborateurs [70]. Cette méthode permet de sélectionner une espèce chargée en fonction de sa masse et de sa charge puis de la piéger pour en étudier la dissociation. Ainsi, il a été observé qu'à la suite de leur ionisation, les HAP mono- et dicationiques perdent séquentiellement des atomes neutres d'hydrogène, des molécules d'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  et plus rarement des molécules comprenant plus de deux atomes de carbone. La distribution des fragments  $\text{C}_n\text{H}_x^{q+}$  produits à la suite du processus d'excitation est fonction de l'énergie transférée dans la molécule. Lorsque des HAP cationiques entrent en collision avec une surface, les produits formés à la suite de la collision dépendent fortement de l'énergie de collision [57]. En effet, si l'énergie de collision augmente, les fragments produits se décalent vers les petites masses. Ainsi, pour des énergies de collision faibles, les spectres de masse des molécules de naphthalène et d'anthracène montrent que les signaux sont principalement centrés sur la molécule intacte et la perte d'un groupement acétylène. Au fur et à mesure que l'énergie de collision augmente, un décalage vers les plus petites masses est observé montrant bien la dépendance de la fragmentation avec l'énergie de collision. Pour une faible énergie d'excitation, le processus d'évaporation se produit [71]. Lorsque l'énergie d'excitation est importante, la fragmentation devient le processus majoritaire. Par la méthode de CID, Pachuta et collaborateurs [66] et Arakawa et collaborateurs [67] ont étudié la dissociation de HAP pour différentes énergies de collision. Pour toutes les molécules de HAP étudiées, ils ont observé des distributions bimodales dues à la présence des processus d'évaporation et de fragmentation et les attribuent à une distribution de l'énergie transférée dans la molécule à la suite de l'interaction.

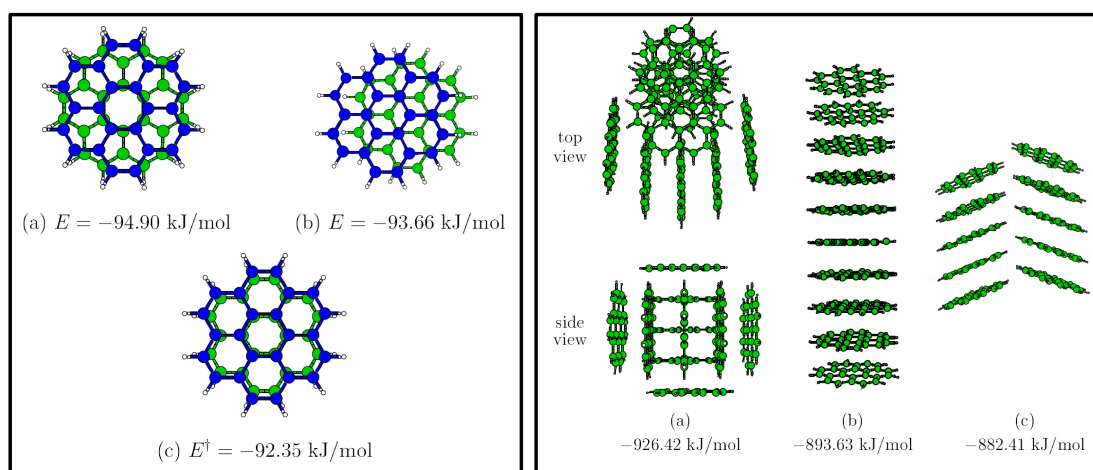
Vers la fin des années 2000, plusieurs publications font état de l'importance des ions possédant une énergie de l'ordre du keV dans les environnements astrophysiques [38–40]. Ces ions sont présents dans les vents solaire, stellaire et galactique, aux côtés des photons, et peuvent interagir avec les HAP présents dans le milieu interstellaire ou dans les atmosphères planétaires. Cette découverte a motivé la réalisation de nombreuses expériences en laboratoire sur les collisions entre des ions lents d'une énergie de l'ordre du keV et des molécules [72–79] ou des agrégats de HAP [69, 74, 75, 80, 81]. Les spectres de masse pour les molécules isolées de HAP (naphthalène, anthracène, pyrène, fluoranthène et coronène) montrent un comportement similaire à ceux observés avec d'autre méthode d'excitation ou d'ionisation. Cependant, dans le cas des ions lents, il est possible de remarquer une préférence dans la production des molécules intactes une ou plusieurs fois chargées, dénotant une forte stabilité des HAP lors de leur ionisation par des ions lents, et la formation de fragments plusieurs fois chargés dont le signal sur les spectres de masse est particulièrement fort pour les ions avec un nombre de charge élevé (par exemple les ions  $\text{Xe}^{20+}$ ).

### 1.5.2 Agrégats moléculaires

Bien que les agrégats de HAP soient importants pour la physico-chimie du milieu interstellaire [9], il existe peu d'études expérimentales sur ce sujet [18, 69, 74, 75, 80–83] et elles concernent généralement des HAP de petite taille ( $14 \leq N_C \leq 24$  avec  $N_C$  le nombre d'atomes de carbone contenu dans la molécule). En 1999, Duncan et collaborateurs réussirent par ablation laser à former des agrégats anioniques de coronène  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  comprenant jusqu'à 5 molécules  $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}]_5^-$  permettant de mesurer les affinités électroniques du

monomère, du dimère et du trimère de coronène. Le dispositif expérimental PIRENEA (Piège à ions pour la Recherche et l'Étude de Nouvelles Espèces Astrochimiques) de l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie de Toulouse est dédié à l'étude des propriétés des macromolécules et des nanograins dans les conditions interstellaires. Il a permis la production de dimères de coronène à partir de la réaction entre un cation et une vapeur de molécules neutres [84]. Les dimères sont isolés dans un piège et sont ensuite irradiés par une lampe à arc au xénon. Il se produit principalement l'évaporation d'un monomère intact de coronène menant à un important signal observé pour le monomère de coronène. L'utilisation d'un jet supersonique a permis la formation d'agrégats d'anthracène  $[C_{14}H_{10}]_n$  avec  $2 \leq n \leq 5$  par Piuze et collaborateurs [85]. Des calculs ont également été réalisés pour proposer des structures théoriques des agrégats formés. Bouvier et collaborateurs ont effectué des calculs théoriques pour des agrégats neutres ou simplement chargés de benzène, de naphthalène et d'anthracène [86,87]. Les potentiels d'ionisation pour le dimère, le trimère et le tétramère de chaque molécule ont également été calculés. Une distribution d'agrégat de benzène a été produite dans un jet supersonique par Krause et collaborateurs [88]. Les énergies de liaison des agrégats de benzène neutres ou simplement chargés ont pu être mesurées expérimentalement et correspondent aux valeurs théoriques obtenues par Bouvier et collaborateurs [87]. Récemment, une étude portant sur la photo-ionisation et l'auto-ionisation des monomères, dimères et trimères de coronène a été réalisée par Bréchnac et collaborateurs au synchrotron SOLEIL [89].

L'utilisation d'une source d'agrégation gazeuse pour produire une distribution d'agrégats de HAP a été faite en 2005 par Bréchnac et collaborateurs [18]. Elle a permis la formation d'une distribution d'agrégats cationiques purs de la molécule de coronène  $[C_{24}H_{12}]_n^+$  avec  $2 \leq n \leq 13$ . L'ionisation des agrégats de coronène est réalisée à partir d'une décharge située dans la source. Cette source d'agrégation gazeuse fonctionne sur le même principe que la source utilisée au cours de cette thèse dont une description détaillée est faite dans la section 3.3.2 du chapitre décrivant le dispositif expérimental. L'ionisation des agrégats de coronène a également été réalisée à partir d'une irradiation laser d'une énergie de 4 eV. À la suite de l'irradiation laser, les agrégats observés sur le spectre de masse sont de plus petite taille. L'étude de la stabilité et de la thermodynamique des agrégats de coronène à la suite d'une excitation par des photons a montré que la destruction des agrégats se produit par l'évaporation successive de monomère [83].



**Figure 1.10 :** À gauche, les 3 structures de plus basses énergies pour le dimère neutre de coronène. À droite, les 3 structures de plus basses énergies pour le décimère neutre de coronène. Les structures et les énergies (en kJ/mol) sont issues de Rapacioli et collaborateurs [90].

En 2005, une étude théorique sur la structure d'agrégats purs neutres comprenant entre 2 et 32 molécules de pyrène, de coronène ou de circumcoronène a été réalisée par Rapacioli et collaborateurs [90] du Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) de Toulouse. Les résultats de cette étude montrent que les structures les plus favorables énergétiquement pour les agrégats neutres de HAP correspondent à des empilements comme il est possible de le voir à la figure 1.10 pour le dimère et le décimère du coronène. La forme initiale de l'agrégat correspond à une pile unidimensionnelle pour les agrégats de petite taille (jusqu'à un agrégat composé de 8 molécules pour le coronène). Au-delà, des structures constituées de plusieurs piles deviennent énergétiquement plus favorables. Rapacioli et collaborateurs ont également étudié la formation et la destruction des agrégats neutres ou chargés dans le milieu interstellaire [25]. Ils ont ainsi montré que les HAP viennent de l'évaporation des très petits grains correspondant à des agrégats de HAP, ces derniers pouvant être chargés par l'effet de l'irradiation par des photons UV [29]. Le scénario proposé par les simulations indique que, pour les cas étudiés, le processus d'évaporation mène à une importante destruction des agrégats de HAP dans la région de photodissociation NGC 7023. Des études sur la modélisation d'agrégats cationiques de HAP sont également réalisées au LCPQ [91,92]. Elles portent principalement sur la délocalisation de la charge, les énergies de liaison ainsi que les potentiels d'ionisation des agrégats cationiques de benzène, de naphthalène, de pyrène et de coronène.

## 1.6 Croissance des HAP

Les HAP ainsi que les particules carbonées sont présentes dans de nombreux environnements, que ce soit dans l'espace [9, 93] ou dans notre atmosphère. Sur la Terre, les HAP sont produits lors de processus de combustion [8]. Dans le milieu interstellaire ou les atmosphères planétaires comme celle de Titan, le cheminement pour former les grains (correspondant à des agrégats de HAP ou à de larges édifices moléculaires carbonés) ainsi que les nombreuses espèces moléculaires présentes [9, 94] reste toujours une question ouverte. Les mécanismes de croissance partant de molécules individuelles (hydrocarbures, HAP, ...) et menant à des particules carbonées plus grandes (suies, grains, ...) est une thématique de recherche importante dans les sciences de la combustion [95]. La compréhension des premières étapes de ces processus de croissance est également capitale pour comprendre les processus de formation des HAP [9] et des fullerènes [96] dans le milieu interstellaire ainsi que la présence des nombreuses espèces moléculaires observées dans l'univers [94]. L'étude de la croissance moléculaire des HAP peut se faire par une approche descendante ou ascendante. Les mécanismes de croissance ascendants dits "bottom-up" implique un processus de croissance moléculaire en partant de petits systèmes pour créer des espèces de plus grande taille. L'approche descendante dite "top-down" se fait par l'érosion d'un matériau de grande taille (une surface de graphène par exemple) à partir duquel sont formées des espèces chimiques de plus petites tailles.

### 1.6.1 Mécanismes de croissance moléculaire

Le domaine des sciences de la combustion fait état de plusieurs mécanismes de croissance pour les HAP. Ils se fondent sur l'abstraction d'un atome d'hydrogène par la molécule de HAP suivie par l'addition d'un hydrocarbure comme l'acétylène, un groupement phényle, un groupement méthyle ou un groupement vinyl [97, 98]. En phase condensée, des oligomères de HAP sont formés par pyrolyse [99, 100]. La croissance de molécules de HAP peut également être réalisée à partir d'irradiation laser sur des matières solides. Une croissance moléculaire pour l'anthracène a ainsi pu être observé lors de l'irradiation d'une surface polycristalline d'anthracène par un laser femtoseconde [101] mais également sur le coronène par ablation laser à la suite de sa pyrolyse [99]. De plus, la désorption par rayonnement IR sur des films de C<sub>60</sub> et des

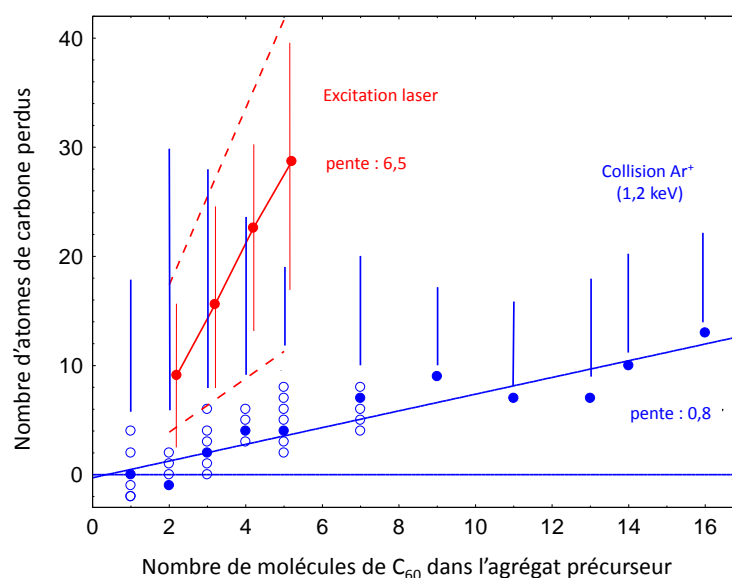
films d'anthracène  $C_{14}H_{10}$  mène à la formation d'espèces chimiques plus grandes [102]. Très récemment, la formation de nanoparticules de carbone à partir de naphthalène en phase gazeuse par excitation avec des photons UV a été montrée [103]. Des HAP de petites tailles peuvent être formés en phase gazeuse à la suite de la réaction entre un ion et une molécule à basse température [104–107]. Le naphthalène, un HAP de formule chimique  $C_{10}H_8$ , a été formé à partir du cation de benzène  $C_6H_6^+$  par une réaction en deux étapes avec des molécules d'acétylène  $C_2H_2$  [104]. La réaction entre un radical de phényl  $C_6H_5$  et une molécule de vinylacétylène  $CH_2=CH-C\equiv CH$  permet également la formation de naphthalène [106]. En partant d'ions naphthyl  $C_{10}H_7^+$  plongés dans une atmosphère de benzène  $C_6H_6$ , il a été observé la formation de produits de croissance allant de  $C_{12}H_{11}^+$  jusqu'à  $C_{16}H_{13}^+$  comprenant les molécules d'anthracène  $C_{14}H_{10}$  et de pyrène  $C_{16}H_{10}$  [105]. La polymérisation d'hydrocarbures induite par impact électronique et par irradiation avec des photons a également été rapportée par El-Shall [108].

La formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ou de fullerènes (souvent considérés comme des molécules apparentées aux HAP) en partant de la croissance de petites molécules d'hydrocarbure ou bien de la dégradation de larges systèmes comme le graphène est souvent discutée [109, 110]. Concernant les processus de croissance, des expériences récentes ont permis la formation de grandes molécules de fullerène à partir de l'inclusion d'atomes de C ou de molécules de  $C_2$  [111]. D'autres travaux montrent la formation d'endofullerènes et de complexes fullerène-HAP en phase gazeuse [112]. Il a également été montré que l'exposition d'agrégats de  $C_{60}$  en phase gazeuse à une irradiation par des photons [113] mène à la fusion moléculaire de ces molécules. Sachant que la barrière de fusion de deux cages de  $C_{60}$  se situe autour de 80 eV, l'espèce excitée ainsi créée ne peut survivre (à l'échelle de la microseconde ( $\mu s$ , avec  $1 \mu s = 10^{-6} s$ )) et il est observé une importante perte de groupement  $C_2$  correspondant aux lignes verticales en rouge sur la figure 1.11.

En plus des processus de croissance, la formation des fullerènes dans le milieu interstellaire pourrait résulter de la détérioration de molécules de HAP [112, 114] ou de particules aromatiques (des hydrocarbures amorphes) constitués de plus d'une centaine d'atomes de carbone [31]. En effet, Berné et collaborateurs proposent que les molécules de  $C_{60}$  sont formées à partir de HAP soumis à des photons UV [114]. L'irradiation UV mène à des processus de déshydrogénation, de fragmentation et d'isomérisation. La déshydrogénation complète de la molécule de HAP peut se produire à proximité d'une étoile et forme un matériau de type graphène. L'isomérisation des HAP déshydrogénés peut ensuite conduire à la formation de cages ou de fullerènes. Ainsi, Zhen et collaborateurs ont observé après l'irradiation UV de grands HAP piégés dans une trappe ionique la formation de fullerènes  $C_{60}$  ou  $C_{70}$  [115]. Dunk et collaborateurs ont étudié la formation de complexes coronène-fullerènes ( $C_{60}$  et  $C_{70}$ ) montrant une importante stabilité et pouvant être un processus possible de croissance des fullerènes dans le milieu interstellaire [112].

### 1.6.2 Croissance moléculaire induite par les collisions avec les ions

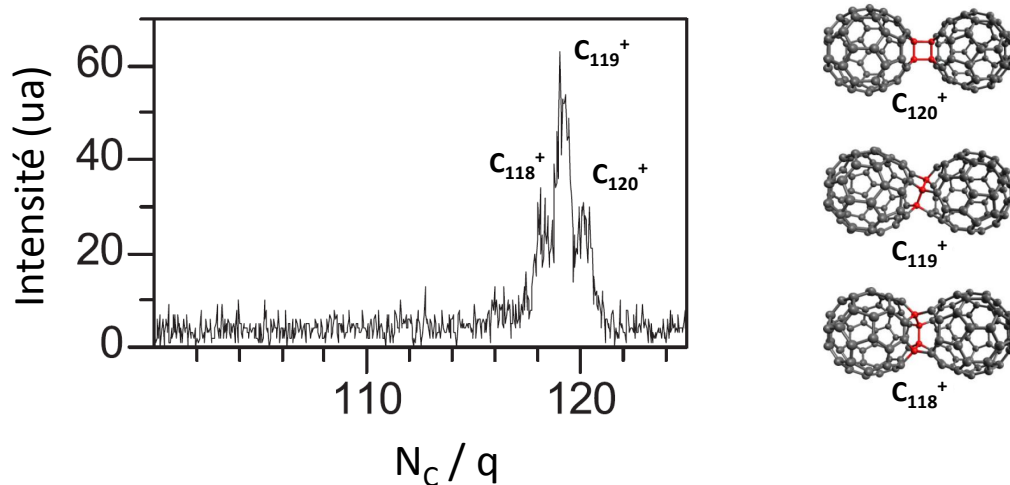
L'irradiation d'agrégats de type van der Waals de  $(C_{60})_n$  avec des ions  $Xe^{20+}$  à une énergie de 400 keV a montré la formation d'une distribution d'agrégats cationiques une ou plusieurs fois chargés [116]. Lorsque la taille des agrégats augmente, un phénomène de fusion est observé sur le spectre de masse issu de l'interaction et correspond à la présence de pics espacés par deux atomes de carbone (la dissociation de deux atomes de carbone étant privilégiée devant la perte d'un atome de carbone) [117]. Ce phénomène s'explique par la destruction des molécules individuelles le long de la trajectoire de l'ion créant des fragments d'atomes de carbone. Ces fragments peuvent ensuite réagir avec les molécules voisines de  $C_{60}$  avant que l'agrégat ne se dissocie.



**Figure 1.11 :** Nombre d'atomes de carbone émis en fonction de la taille de l'agrégat fusionné initial de  $C_{60}$ . La courbe rouge est issue de Hedén et collaborateurs [113]. La courbe bleue est issue d'une étude sur l'interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV sur une distribution d'agrégats neutres de  $C_{60}$  en phase gazeuse. L'expérience a été réalisée au cours cette thèse mais elle ne sera pas traitée dans ce manuscrit. Les ronds rouges et bleus représentent le maximum d'intensité pour chaque taille d'agrégat précurseur observé sur les spectres de masse à la suite de l'irradiation. Les cercles bleus représentent les intensités intermédiaires pour chaque taille d'agrégat précurseur. Les barres rouges et bleues correspondent à la plage d'évaporation des atomes de carbone par l'agrégat précurseur.

Plus récemment, un nouveau type de fusion moléculaire a été mis en évidence lors de la collision entre des ions  $He^{2+}$  à une énergie de 22,5 keV et des agrégats de  $C_{60}$  [118]. Une importante partie du signal observé pour le dimère  $[C_{60}]_2^+$  est visible dans le spectre de masse en coïncidence, c'est-à-dire lorsque au moins deux produits chargés sont détectés à la suite de la collision entre un ion et un agrégat de fullerène. Il apparaît que le signal observé au niveau du dimère est due à trois pics correspondant à  $C_{118}^+$ ,  $C_{119}^+$  et  $C_{120}^+$  (figure 1.12). Le signal le plus intense correspond au produit de fusion  $C_{119}^+$ . Sa formation peut s'expliquer par un processus de collision binaire entre l'ion  $He^{2+}$  et un ou plusieurs atomes de la molécule de  $C_{60}$ . La collision forme des molécules de  $C_{58}^+$  ou  $C_{59}^+$  à une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde et celle-ci peut ensuite réagir avec les molécules voisines de  $C_{60}$  intactes avant que l'agrégat ne se soit dissocié. Une étude théorique de dynamique moléculaire a également été réalisée et confirme ce scénario [119].

La formation d'espèces réactives au sein d'un agrégat peut fortement abaisser la barrière énergétique de fusion de cages. Ainsi, une étude menée dans le cadre de ma thèse mais non détaillée dans ce manuscrit porte sur les collisions d'ions  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV avec des agrégats neutres de fullerène  $C_{60}$ . Les résultats sont comparés à la figure 1.11 à ceux de Hedén et collaborateurs décrits dans la section précédente. La zone en dessous de la ligne pointillée rouge correspond à la zone où l'énergie interne est insuffisante pour induire une fusion moléculaire selon les prédictions réalisées par Hedén et collaborateurs en prenant en compte les barrières énergétiques de fusion moléculaire [113]. Dans le cas de la collision avec les ions  $Ar^+$  (zone bleue dans la figure 1.11), nous nous trouvons en dessous de cette limite. Cela implique que les deux processus ont des origines différentes probablement liées à un abaissement important de la barrière de fusion dû à la formation d'espèces réactives.



**Figure 1.12 :** Spectre de masse en coïncidence dans la région du dimère de fullerène. Les structures à droite de la figure ont été obtenues à la suite de calculs de dynamique moléculaire et représentent les systèmes covalents les plus stables énergétiquement pour les molécules  $C_{118}^+$ ,  $C_{119}^+$  et  $C_{120}^+$ . Le spectre de masse et les structures sont issus de Zettergren et collaborateurs [118].

Ce processus de fragmentation ultra-rapide (fs) a également été mis en évidence lors de collisions entre des molécules isolées de HAP cationiques ( $HAP^+$ ) et un gaz d'He [120–123]. L'énergie de collision dans le référentiel du centre de masse est de 110 eV. Cela correspond à un dépôt d'énergie issu principalement du pouvoir d'arrêt nucléaire pouvant mener à une importante fragmentation dite non-statistique de la molécule. Le terme de fragmentation non-statistique sera explicité dans le chapitre suivant portant sur l'interaction entre les ions et la matière. À la suite de l'interaction, à l'instar du fullerène, des fragments réactifs sont produits et sont de parfaits candidats pour induire une réactivité dans des systèmes moléculaires complexes tels que les agrégats de HAP. C'est autour de ce processus de formation de fragments réactifs dans des agrégats moléculaires de HAP produits par la collision avec des ions de basse énergie que se concentre ce travail de thèse.

# Interaction des ions de basse énergie avec les systèmes moléculaires complexes en phase gazeuse

# 2

## Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Processus d'interaction</b>	<b>22</b>
<b>2.2</b>	<b>Processus de désexcitation</b>	<b>23</b>
<b>2.3</b>	<b>Transfert d'énergie dans le système</b>	<b>24</b>
2.3.1	Paramètre d'impact	25
2.3.2	Pouvoir d'arrêt du projectile	26
<b>2.4</b>	<b>Bilan</b>	<b>30</b>

L'étude de l'interaction des rayonnements sur la matière trouve son origine dans la découverte de la radioactivité par Henri Becquerel en 1896. Cette découverte a été l'un des domaines privilégiés de la physique du vingtième siècle et occupe toujours une place importante dans la recherche actuelle. Elle a permis des avancées considérables, tant d'un point de vue fondamental que technologique. Les besoins constants de la recherche fondamentale, l'avènement du nucléaire civil à la fin des années 50 ainsi que les applications médicales (radiologie X, hadronthérapie, ...) ne sont que des exemples parmi tant d'autres ayant stimulé la recherche des effets des rayonnements sur la matière.

Un rayonnement correspond à la propagation d'une énergie dans l'espace. Il peut être classé en fonction de sa charge électrique où il est possible de distinguer les particules neutres (photons, neutrons) des particules chargées (électrons, ions). Une autre classification des rayonnements tient compte cette fois de leur effet sur le milieu. Ils sont ainsi définis en fonction de leur caractère ionisant ou non. Un rayonnement est dit ionisant s'il possède une énergie suffisante pour arracher un ou plusieurs électrons aux atomes du milieu rencontré et les transforme de ce fait en ions positifs. Il est dit non ionisant dans le cas contraire. La matière dans laquelle les rayonnements transfère de l'énergie est composée d'atomes. Ils sont composés d'une part de noyaux, possédant une masse allant d'une unité de masse atomique ( $\simeq 1,66 \times 10^{-27}$  kg) à quelques centaines et une charge électrique positive, et d'autre part d'électrons, plus nombreux, légers en comparaison du noyau ( $m_{\text{électron}} \simeq 9,11 \times 10^{-31}$  kg) et chargés négativement. Ces deux constituants de la matière conduisent à séparer l'interaction du rayonnement avec le cortège électronique et celle du rayonnement avec les noyaux. Suivant la nature du rayonnement, celui-ci peut interagir ou non avec les électrons et les noyaux. L'interaction peut être soit élastique, lors de la collision d'un ion sur les noyaux de la cible, soit inélastique, lors de la collision entre un ion et les électrons de la cible.

Les expériences présentées dans cette thèse nécessitent la compréhension des différents processus physiques fondamentaux ayant lieu lors de l'interaction entre des systèmes moléculaires complexes en phase gazeuse et des ions de basse énergie, une seule ou plusieurs fois chargés positivement. L'interaction peut être décrite comme un processus en deux étapes. La première est la collision en elle-même, impliquant l'excitation ou la perte d'un ou plusieurs électrons par la molécule par transfert de charge dans un temps



d'interaction de quelques femtosecondes. La seconde étape fait référence à la désexcitation du système à la suite de son excitation par l'ion projectile. Elle dépend fortement de l'énergie déposée dans le système par le projectile.

Après une description générale de la collision, ce chapitre présente les mécanismes responsables de la capture électronique, de l'ionisation et de l'excitation pour finalement décrire la fragmentation induite par ces différents mécanismes. L'importance du paramètre d'impact de la collision et du pouvoir d'arrêt est également introduite.

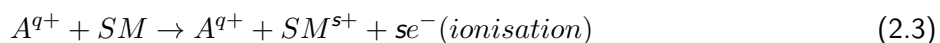
## 2.1 Processus d'interaction

Comme cité précédemment, plusieurs processus sont en compétition lors de l'interaction entre un ion de basse énergie  $A^{q+}$ , avec  $q$  le nombre de charge du projectile  $A$ , et un système moléculaire complexe noté  $SM$  [124, 125]. La collision peut entraîner une excitation du système (équation 2.1).

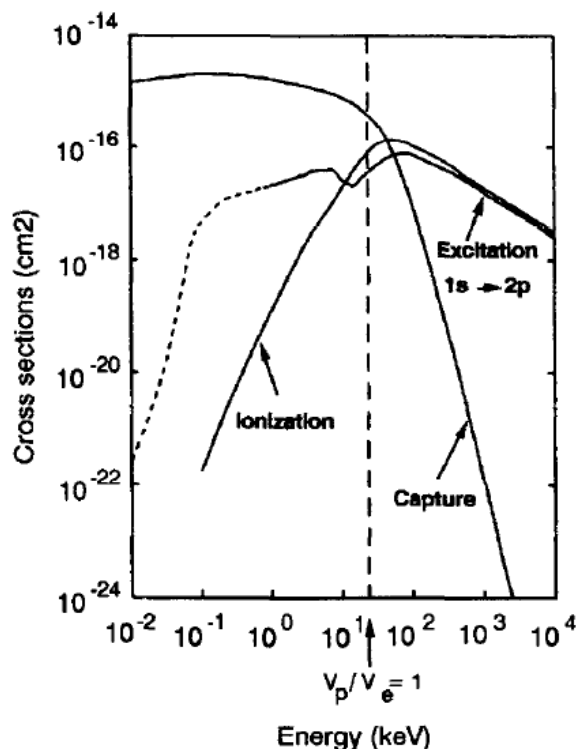


L'excitation de la molécule peut être électronique ou rovibrationnelle et se produit lors de la plupart des collisions. Elle peut également conduire à la fragmentation de la molécule mais ce cas spécifique ne sera pas traité dans cette thèse car il ne mène pas à la formation de produits chargés détectables par notre dispositif expérimental.

La collision peut également mener à un transfert de charge créant ainsi un système ionisé par les processus de capture électronique (équation 2.2) ou d'ionisation (équation 2.3).



Ces processus peuvent se produire simultanément donnant lieu à la formation d'un système excité et ionisé. L'importance de ces processus d'interaction dépend principalement de la vitesse de l'ion projectile  $v_p$  par rapport à la vitesse des électrons de la cible  $v_e$  comme cela est visible à la figure 2.1 montrant les sections efficaces des processus d'interaction entre un ion  $H^+$  et un atome d'hydrogène [124]. Le paramètre d'impact ainsi que l'asymétrie de la collision [126] sont aussi à prendre en considération. Dans le régime des hautes vitesses, où  $v_p \gg v_e$ , les processus d'ionisation et d'excitation sont prépondérants. Les interactions au cours de cette thèse ont été réalisées avec des ions de basse énergie où  $0,04 \leq \frac{v_p}{v_e} \leq 0,63$  (avec  $v_e = 2,19 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ ). On parle dans ce cas d'*ions lents*. Bien que les processus d'interaction soient en compétition, le mécanisme dominant dans cette gamme de vitesse est la capture électronique simple (ou multiple) correspondant à un échange de charge(s) de la molécule cible vers l'ion projectile. Le terme d'ionisation sera utilisé par la suite pour définir l'état de charge du système irradié sans distinction du processus d'ionisation ou de capture électronique.



**Figure 2.1 :** Sections efficaces des processus de capture électronique, d'ionisation (ionization sur le graphique) et d'excitation en fonction de l'énergie du proton projectile  $H^+$  sur une cible d'hydrogène  $H$  [124]. Les notations  $v_p$  et  $v_e$  sont associées respectivement à la vitesse du projectile et à la vitesse de l'électron dans le modèle de Bohr, soit approximativement  $2,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ .

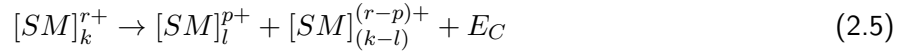
## 2.2 Processus de désexcitation

À la suite de l'interaction avec un ion projectile, la molécule isolée  $SM$  ou l'agrégat  $[SM]_k$  constitué de  $k$  molécules sont ionisés. Ils sont donc potentiellement instables à cause de l'énergie d'excitation et des forces de répulsion coulombienne si une ionisation multiple a eu lieu. Dans le cas de la molécule isolée ionisée  $SM^{r+}$ , il peut se produire une évaporation d'un ou plusieurs produits neutres ou bien une fragmentation de la molécule en plusieurs produits chargés. L'équation 2.4 montre la dissociation de la molécule ionisée en deux corps (chargés ou neutres) où  $r$  correspond au nombre d'électrons arrachés à la molécule lors de l'interaction,  $p$  la charge du fragment  $S$  et  $r - p$  la charge du fragment  $M$ . Au cours de cette dissociation, une partie de l'énergie d'excitation se retrouve dans l'énergie cinétique des fragments, notée  $E_C$ .



Dépendant de la charge et de l'énergie transférée, une molécule ionisée peut ainsi évaporer plusieurs molécules neutres ou fragmenter en de nombreux corps chargés possédant différents états de charge et différentes énergies cinétiques. Les processus d'évaporation et de fragmentation se font généralement dans un temps de l'ordre de la picoseconde (ps, avec  $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ). Cependant, des processus retardés peuvent avoir lieu à des échelles de temps plus longues. Des mécanismes de dissociation se produisant à l'échelle de la microseconde seront traités dans la suite de ce manuscrit.

De la même manière, lorsqu'un agrégat est excité et ionisé, les processus d'évaporation et de fragmentation sont également mis en jeu. L'évaporation implique la rupture des liaisons de van der Waals maintenant la cohésion des molécules de l'agrégat. Il en va de la même manière pour la fragmentation de l'agrégat en deux corps chargés (ou plus). Les fragments issus de la dissociation sont donc constitués d'un nombre entier de molécules. La dissociation d'un agrégat constitué de  $k$  molécules en deux corps est associée à l'équation 2.5.



Le nombre d'électrons arrachés à la molécule lors de l'interaction est noté  $r$ . La charge des agrégats  $[SM]_l$  et  $[SM]_{(k-l)}$  correspond respectivement à  $p$  et  $r - p$ . La dissociation de l'agrégat se fait principalement par l'évaporation de monomère (correspondant à une molécule intacte isolée) en un temps de l'ordre de la ps bien que des processus retardés aient lieu à une échelle de temps de la  $\mu s$ . Ils seront traités eux aussi dans la suite de ce manuscrit. Les monomères évaporés par l'agrégat peuvent être excités et, par la suite, fragmenter.

La fragmentation des molécules constituant les systèmes isolés ou agrégés peut se faire par deux mécanismes différents. Le premier mécanisme est la fragmentation dite statistique. Il est attribué à une redistribution de l'énergie à travers tous les degrés de liberté du système et mène à la fragmentation de la molécule par les voies de dissociation de plus basses énergies. Le deuxième mécanisme correspond à la fragmentation dite non-statistique. Il est associée à un dépôt d'énergie localisé et important et implique d'autres voies de dissociation. Ces deux mécanismes seront traités dans le chapitre 4 portant sur l'étude des systèmes isolés après leur interaction avec des ions de basse énergie. La suite de cette section traite du dépôt d'énergie dans la cible à la suite de l'interaction avec l'ion projectile.

### 2.3 Transfert d'énergie dans le système

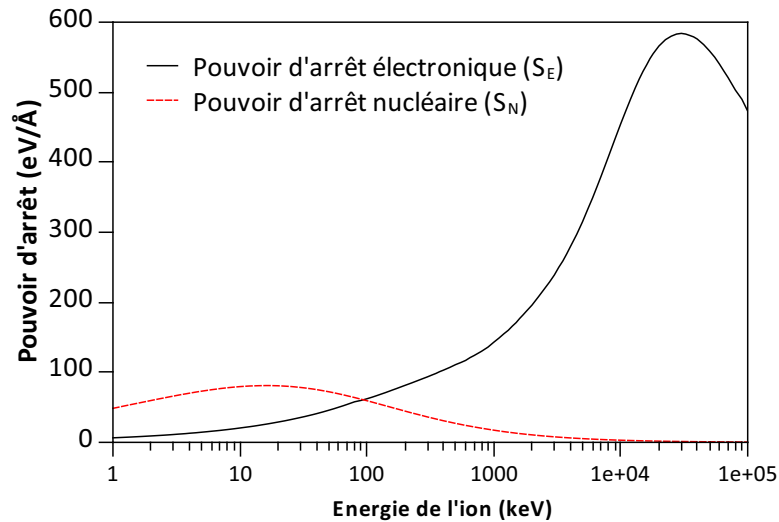
En traversant la matière, les ions projectiles interagissent avec les molécules se trouvant sur leur trajectoire [127]. Les ions sont donc ralentis tout au long de leur parcours à travers la cible et y déposent de l'énergie. Le pouvoir d'arrêt de la matière peut être défini simplement par l'équation :

$$S = \frac{dE}{dx} \quad (2.6)$$

où  $E$  représente l'énergie et  $x$  la distance parcourue. L'ion projectile interagit à la fois avec le cortège électronique et avec les noyaux des atomes de la cible.  $S$  correspond à la somme du pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$  et du pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  (équation 2.7).

$$S = S_E + S_N \quad (2.7)$$

Plus précisément, le pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$  provient des collisions inélastiques entre l'ion projectile et les électrons de la cible. L'électron peut soit être extrait du cortège électronique ou éjecté de l'atome selon l'énergie qu'il a reçu. Cela peut entraîner une ionisation simple ou multiple de la cible ou déplacer une orbite électronique sur une autre provoquant ainsi une excitation des atomes de la cible.  $S_E$  est généralement calculé à partir de la formule de Bethe [128] qui décrit la perte d'énergie des particules chargées traversant la matière. Le pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  est issu des collisions élastiques entre l'ion projectile et les noyaux de la cible.



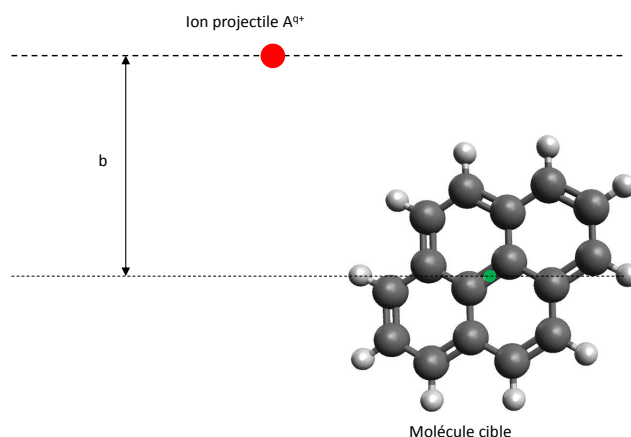
**Figure 2.2 :** Courbes des pouvoirs d'arrêt électronique (en noir) et nucléaire (en rouge) en fonction de l'énergie de ions argon dans du carbone. Les données présentées sont issues du logiciel de simulations SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [129].

Comme le montre la figure 2.2 pour un projectile d'argon dans une cible de carbone, l'énergie du projectile, et par conséquent sa vitesse, joue un rôle majeur dans les mécanismes de transfert d'énergie lors de l'interaction. Le pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  devient une composante non négligeable du pouvoir d'arrêt pour les énergies de collision faibles, c'est-à-dire inférieures ou de l'ordre de la centaine de keV. Cependant, pour les ions légers ( $H^+$ ,  $He^{q+}$ , ...), le pouvoir d'arrêt électronique est toujours supérieur au pouvoir d'arrêt nucléaire. Les expériences réalisées au cours de cette thèse avec la source d'ions à résonance cyclotronique électronique (RCE) se situe dans la gamme d'énergie de 10 keV à 165 keV.  $S_E$  et  $S_N$  occupent donc tous deux une place importante dans le dépôt d'énergie. Dans le cas du canon à ions, l'énergie des ions est comprise entre 1 keV et 5 keV. Le dépôt d'énergie se fait donc principalement par l'interaction entre le projectile et les noyaux de la cible. Lors de la collision, le pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  ainsi que le paramètre d'impact, noté  $b$ , jouent un rôle important dans le processus de fragmentation non-statistique cité précédemment. La suite de cette section définit  $b$ , les pouvoirs d'arrêt  $S_E$  et  $S_N$  ainsi que les modèles théoriques utilisés pour les déterminer.

### 2.3.1 Paramètre d'impact

Le paramètre d'impact  $b$  correspond à la distance entre l'axe de la direction initiale de l'ion et le centre de la molécule ou de l'agrégat (figure 2.3). Lors de l'interaction entre un ion et un système moléculaire complexe en phase gazeuse,  $b$  occupe une place importante dans les processus physiques engagés dans l'interaction. En effet, le passage de l'ion à un paramètre d'impact  $b$  lointain fait que les transferts d'énergie et de charge sont relativement faibles. Le système peut donc rester stable après l'interaction. On parle alors de collisions périphériques où  $b$  est grand devant la taille de l'édifice moléculaire irradié. Pour les collisions périphériques, le dépôt d'énergie se fait principalement avec les électrons de la cible.

À l'inverse, lors de collisions centrales pour lesquelles  $b$  est inférieur aux dimensions du système irradié, les ions le traversent et cela implique un important transfert d'énergie et de charge dans le système et peut même mener à des fragmentations non-statistiques lorsque l'ion projectile entre en collision directe



**Figure 2.3 :** Paramètre d'impact  $b$  d'un ion projectile  $A^{q+}$  sur une molécule cible de pyrène.

avec un ou plusieurs atomes de la cible. Pour des collisions centrales, le dépôt d'énergie est donc plus important que pour les collisions à plus grand paramètre d'impact. Le système aura donc une probabilité plus grande de fragmenter et d'évaporer des atomes ou des molécules pour des collisions centrales. Le paramètre d'impact  $b$  a donc une importance particulière dans le transfert d'énergie lors de l'interaction entre l'ion projectile et la cible.

### 2.3.2 Pouvoir d'arrêt du projectile

La figure 2.4 montre les résultats de calculs Monte Carlo pour les processus de perte d'énergie électronique et nucléaire lors de la collision entre un atome d'hélium et une molécule d'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ) à une énergie de 110 eV et 11 keV dans le référentiel du centre de masse [130]. Dans ces simulations, la trajectoire des ions est perpendiculaire au plan de la molécule cible. Le modèle utilisé simule des collisions entre des molécules de HAP neutres et des atomes alors que, lors des expériences, le projectile ou les cibles de HAP peuvent être chargés. Cependant, comme le nombre d'électrons  $\pi$  délocalisés dans ces systèmes est important, la charge est supposée jouer un rôle mineur dans les processus de pouvoir d'arrêt nucléaire. Chen et collaborateurs ont en effet montré que les résultats expérimentaux et les simulations sont en accord soulignant que ce modèle peut être utilisé à la fois pour des systèmes neutres et simplement chargés [131].

Le pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$  est dû à l'interaction du projectile avec le cortège électronique des atomes de la cible. Les calculs de  $S_E$  ont été réalisés pour les collisions  $He + C_{14}H_{10}$  en traitant comme un gaz d'électrons libres les électrons de valence, c'est-à-dire tous les électrons des atomes exceptés ceux des couches 1s. Cela tient compte de l'hypothèse que les électrons se déplacent dans un potentiel effectif constant qui résulte de l'interaction moyenne de l'électron avec les autres électrons du nuage électronique. Lorsqu'un atome ou un ion traverse le gaz d'électrons libres, la perte d'énergie dépend de la densité électronique le long de la trajectoire du projectile [132]. La modélisation de  $S_E$  se base sur un travail théorique de l'interaction entre des ions  $He^+$  et des molécules de  $C_{60}$  réalisé par Schlathölter et collaborateurs [133] ainsi que sur des collisions d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques avec des protons et des particules  $\alpha$  réalisées par Postma et collaborateurs [72]. Une description complète du modèle est faite dans l'article de Chen et collaborateurs [131]. Le pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$  d'un atome ou d'un ion ayant une énergie de l'ordre du keV pénétrant un gaz d'électrons libres est ainsi défini comme

étant proportionnel au produit d'un coefficient de friction  $\gamma(r_s)$  et de la vitesse du projectile  $v_p$  (équation 2.8).

$$S_E = \gamma(r_s) \cdot v_p \quad (2.8)$$

Le coefficient  $\gamma(r_s)$  dépend de  $r_s$  le rayon d'une sphère contenant en moyenne un seul électron,

$$r_s = \left(\frac{1}{4} \times \pi \cdot n_0\right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (2.9)$$

dépendant de la densité d'électrons de valence  $n_0$ . Des valeurs de  $r_s$  ont été calculées pour des atomes plongés dans un gaz homogène d'électrons libres par Puska et Nieminen [134] et ont permis de déterminer les valeurs de  $r_s$  par une fonction d'ajustement. Les simulations mesurent  $S_E$  le long des trajectoires aléatoires passant à travers les nuages électroniques de la molécule de HAP.

Le pouvoir d'arrêt nucléaire correspond à la perte d'énergie du projectile lors de sa diffusion sur les noyaux de la cible. Ce processus d'interaction avec les noyaux est dominant pour les projectiles de basse énergie comme cela est visible sur la figure 2.2. L'interaction entre l'atome projectile et les noyaux de la cible est décrite par un potentiel coulombien écranté  $V(r)$ . Le potentiel  $V(r)$  entre ces deux corps peut être décrit par l'équation suivante :

$$V(r) \propto \frac{Z_1 \cdot Z_2}{r} \times f(r), \quad (2.10)$$

où  $Z_1$  (projectile) et  $Z_2$  (cible) sont les numéros atomiques des deux atomes entrant en collision,  $r$  la distance entre le projectile et la cible et  $f(r)$  une fonction simulant l'écrantage dû aux électrons. Pour décrire les interactions associées au pouvoir d'arrêt nucléaire, la fonction d'écrantage Ziegler, Biersack, Littmark (ZBL) [129] a été utilisée. La fonction ZBL (équation 2.11) est généralement utilisée pour décrire les interactions entre les ions et la matière. À partir de cette fonction, les simulations permettent de remonter au pouvoir d'arrêt nucléaire, correspondant à l'énergie transférée dans les noyaux de la molécule.

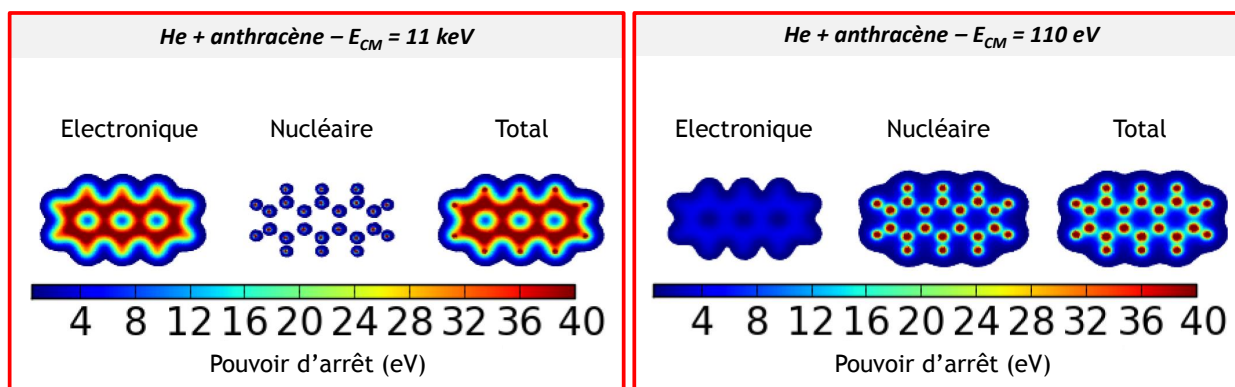
$$f_{ZBL}(r) = 0,1818e^{-3,2 \times \frac{r}{a_{ZBL}}} + 0,5099e^{-0,9423 \times \frac{r}{a_{ZBL}}} + 0,2802e^{-0,4029 \times \frac{r}{a_{ZBL}}} + 0,02817e^{-0,2016 \times \frac{r}{a_{ZBL}}} \quad (2.11)$$

où

$$a_{ZBL} = \frac{0,8853 \times a_0}{Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}} \quad (2.12)$$

avec  $a_{ZBL}$  le paramètre d'écrantage ZBL et  $a_0$  le rayon atomique de Bohr (0,529 Å).

Les pouvoirs d'arrêt  $S_E$  et  $S_N$  sont ainsi calculés simultanément et la somme des deux contributions pour chaque trajectoire donne le pouvoir d'arrêt total du projectile (correspondant à l'énergie déposée dans le système lors de l'interaction). La figure 2.4 montre les pouvoirs d'arrêt électronique, nucléaire et total (données respectivement de gauche à droite sur la figure) lors de la collision entre un atome d'hélium et une molécule d'anthracène pour deux énergies différentes. Le cadre rouge à gauche de la figure 2.4 donne les pouvoirs d'arrêt pour une énergie dans le centre de masse ( $E_{CM}$ ) de 11 keV. À cette énergie, il apparaît clairement que le pouvoir d'arrêt électronique est dominant et qu'il est à l'origine de la plus grande partie de l'énergie transférée à la molécule d'anthracène. Autre fait marquant,  $S_E$  est délocalisée sur l'ensemble de la molécule d'anthracène alors que  $S_N$  se fait principalement sur les noyaux de l'anthracène. Pour



**Figure 2.4 :** Pouvoirs d'arrêt électronique, nucléaire et total pour la collision entre un atome d'hélium avec une molécule d'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ) à une énergie  $E_{CM}$  de 11 keV et de 110 eV dans le référentiel du centre de masse.

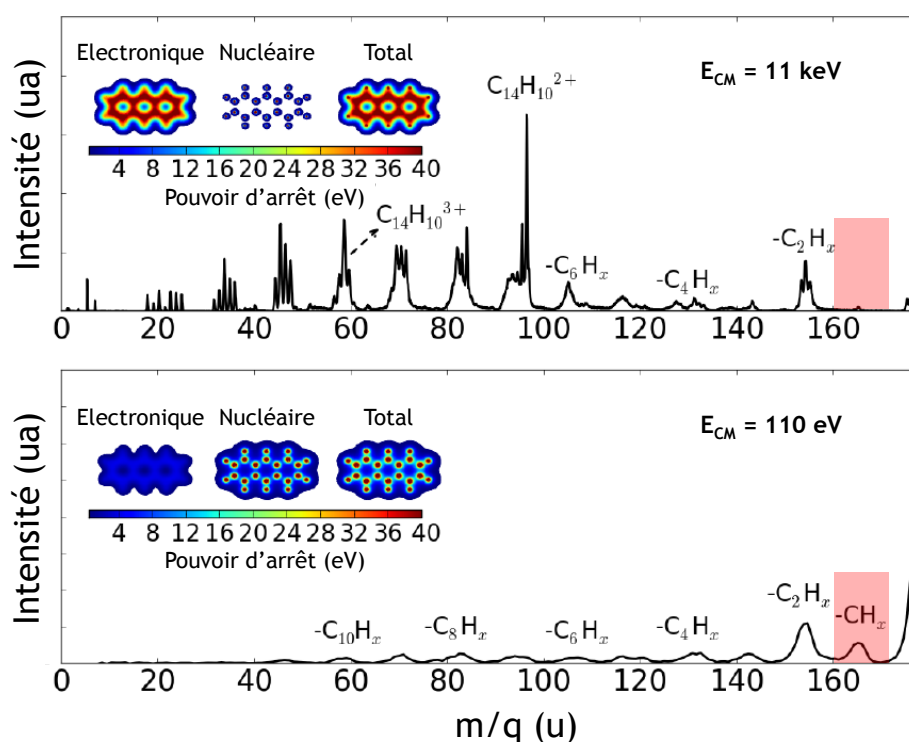
$E_{CM} = 110$  eV, le pouvoir d'arrêt nucléaire devient plus important que l'énergie déposée dans les nuages électroniques de la cible (voir le cadre rouge de droite de la figure 2.4).

La figure 2.5 présente les spectres de masse expérimentaux des collisions entre des ions  $He^+$  à une énergie dans le centre de masse de 11 keV et des molécules neutres et isolées d'anthracène ( $He^+ + \text{anthracène}$ ) et entre des molécules d'anthracène simplement chargées à une énergie  $E_{CM}$  de 110 eV et des atomes d'hélium ( $\text{anthracène}^+ + He$ ). Il est important de préciser que le spectre de masse en haut de la figure 2.5 a été obtenu à partir de la collision d'ion  $He^+$  sur un jet moléculaire d'anthracène neutre. Le spectre de masse en bas de la figure a été réalisé par la collision de molécules d'anthracène simplement chargées produites par une source à électronebulisation pour être ensuite accélérées jusqu'à une zone de collision où elles interagissent avec un gaz d'hélium. Le chapitre 4 traite par la suite de la fragmentation issue de l'interaction entre des ions et des molécules isolées en phase gazeuse, il ne sera donc pas fait ici de description détaillée des produits de l'interaction présents dans les spectres de masse de la figure 2.5. Le signal de la molécule simplement ionisée  $C_{14}H_{10}^+$  est situé au rapport  $\frac{m}{q} = 178$  u. Il correspond au pic le plus intense pour les deux spectres de masse mais il n'est pas montré sur la figure 2.5 pour se concentrer sur les pertes de groupements hydrocarbonés par la molécule d'anthracène.

La partie haute de la figure 2.5 correspond au spectre de masse à une énergie de collision de 11 keV où le pouvoir d'arrêt électronique domine. L'énergie totale transférée dans la molécule peut atteindre jusqu'à 40 eV. Cette énergie est largement supérieure aux voies de dissociation de plus basses énergies correspondant aux pertes d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène  $nH$  et d'une molécule d'acétylène  $C_2H_2$  par l'anthracène et nécessitant une énergie inférieure à 5 eV (voir la figure 1.9) [56, 135]. Ce transfert d'énergie dans la molécule cible mène nécessairement à la fragmentation statistique de la molécule [136]. La présence d'une distribution de fragments dans le spectre de masse coïncide avec ce transfert d'énergie. Les pics à la gauche de la molécule ionisée correspondent à la perte d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène ou de molécules d'acétylène par la molécule et sont associés à un transfert d'énergie plus faible. Les fragments plus petits sont liés à des collisions plus violentes (faible paramètre d'impact) où un important transfert d'énergie a lieu.

Le spectre de masse pour une énergie  $E_{CM}$  de 110 eV est montré en bas de la figure 2.5. Le pouvoir d'arrêt nucléaire domine dans cette gamme d'énergie et induit un dépôt d'énergie localisé sur les noyaux

de la molécule d'anthracène pouvant également atteindre 40 eV environ. Les simulations de dynamiques moléculaires réalisées par Postma et collaborateurs [79] ont montré qu'un dépôt d'énergie d'environ 27 eV peut mener à l'éjection d'un atome de carbone lors de la collision et de 9 eV environ pour éjecter un atome d'hydrogène. Les calculs montrent que ces énergies d'éjection sont atteintes localement au niveau des noyaux lors des collisions entre les ions projectiles et les noyaux de la cible. Si l'on compare les deux spectres de masse, les collisions de plus faibles énergies mènent à une moindre fragmentation de la molécule (en moyenne les fragments observés pour les collisions à 110 eV dans le référentiel du centre de masse ont un rapport  $\frac{m}{q}$  plus grand que pour les collisions à 11 keV). Cela indique un transfert d'énergie moyen plus faible pour la collision de faible énergie. Encadré en rouge sur la figure 2.5, le signal pour la perte d'un atome de carbone par la molécule d'anthracène devient plus important pour des collisions à une énergie de 110 eV. Une étude sur les processus de fragmentation non-statistique réalisée par Stockett et collaborateurs [123] a montré que l'énergie de dissociation pour la perte d'un atome de carbone seul ou d'un groupement CH par les HAP est bien plus importante que celle des voies de dissociation de plus basses énergies (c'est-à-dire  $nH$  et  $C_2H_2$ ). Cela confirme que les voies de dissociation pour la perte de C et CH sont principalement dues à des processus de fragmentation non-statistique. L'augmentation observée pour le signal correspondant à la perte d'un atome de carbone est donc une signature claire d'un processus non-statistique dû à une collision binaire entre le projectile et les noyaux de la cible.



**Figure 2.5 :** Spectres de masse de l'interaction entre des ions d'hélium  $He^+$  d'une énergie dans le centre de masse ( $E_{CM}$ ) de 11 keV avec une molécule d'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ) (spectre de masse en haut de la figure) et de l'interaction entre des cations d'anthracène ( $C_{14}H_{10}^+$ ) ayant une énergie dans le centre de masse ( $E_{CM}$ ) de 110 eV sur des atomes d'hélium (spectre de masse en bas de la figure). Les cadres en rouges indiquent les zones associées à la perte d'un atome de carbone seul C ou accompagnée d'un atome d'hydrogène CH. Les encarts en haut à gauche des deux spectres de masse montrent les pouvoirs d'arrêt pour les différentes énergies de collision ( $E_{CM}$ ).



Il sera vu par la suite que ces processus de fragmentation non-statistique occupent une place importante dans la réactivité induite par l'interaction entre des ions lents et des systèmes moléculaires complexes. En effet, la collision entre l'ion projectile (ayant une énergie de l'ordre du keV) et la cible se fait pendant quelques femtosecondes (fs). Les processus de fragmentation non-statistique peuvent ainsi produire des fragments à une échelle de temps très courte (fs). Pour une énergie interne de l'ordre de 10 eV distribuée sur tous les degrés de liberté dans des cations d'anthracène, les processus de fragmentation statistique se font jusqu'à une échelle de temps de l'ordre de la microseconde [137]. L'éjection rapide d'atomes d'hydrogène et de carbone par les molécules de HAP permet donc par la suite d'initier une réactivité avec les molécules voisines dans le cas de collisions avec un agrégat de HAP.

## **2.4 Bilan**

L'interaction entre des ions projectiles d'une énergie de collision de l'ordre du keV sur des systèmes en phase gazeuse induit une excitation principalement par des processus de capture électronique. Cette énergie d'excitation peut mener à l'ionisation simple ou multiple de la cible et, lorsque le transfert d'énergie est important, une dissociation du système peut également survenir. Le transfert d'énergie dans la cible peut se faire par le pouvoir d'arrêt électronique (interaction délocalisée avec les électrons des cortèges électroniques de la cible) et par le pouvoir d'arrêt nucléaire (interaction localisée avec les noyaux de la cible). Un important transfert d'énergie électronique implique une fragmentation statistique du système cible liée à une redistribution de l'énergie d'excitation à travers les différents degrés de liberté à une échelle de temps supérieure à la picoseconde. Si, au contraire, le transfert d'énergie nucléaire est important, cela peut mener à une fragmentation non-statistique de la molécule lors de collisions directes entre l'ion projectile et les atomes de la cible. Ces processus de fragmentation non-statistique se traduisent par l'éjection d'un ou plusieurs atomes de la molécule irradiée créant ainsi de fragments réactifs à une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde.

## Sommaire

<b>3.1</b>	<b>Principe de fonctionnement</b>	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>Production du faisceau projectile</b>	<b>33</b>
3.2.1	Source d'ions de type Résonance Cyclotronique Électronique	33
3.2.2	Canon à ions	36
<b>3.3</b>	<b>Production du faisceau cible</b>	<b>38</b>
3.3.1	Molécule isolée	38
3.3.2	Source d'agrégation gazeuse	39
3.3.3	Cas spécifique des gaz	42
<b>3.4</b>	<b>Spectromètre de masse</b>	<b>43</b>
3.4.1	Zone d'extraction	43
3.4.2	Zone de vol libre	46
<b>3.5</b>	<b>Détection des particules chargées</b>	<b>47</b>
3.5.1	Détecteur de type Daly	47
3.5.2	Détection directe à haute tension	48
3.5.3	Système d'acquisition	50
3.5.3.1	Chaîne électronique	50
3.5.3.2	Pulsations des tensions	50
3.5.3.3	Extraction retardée	52
3.5.3.4	Acquisition des spectres	56
3.5.4	Évaporation retardée	59
3.5.5	Mesure en coïncidence	60
3.5.5.1	Conditions d'acquisition	61
3.5.5.2	Carte de coïncidence	62
<b>3.6</b>	<b>Bilan</b>	<b>64</b>

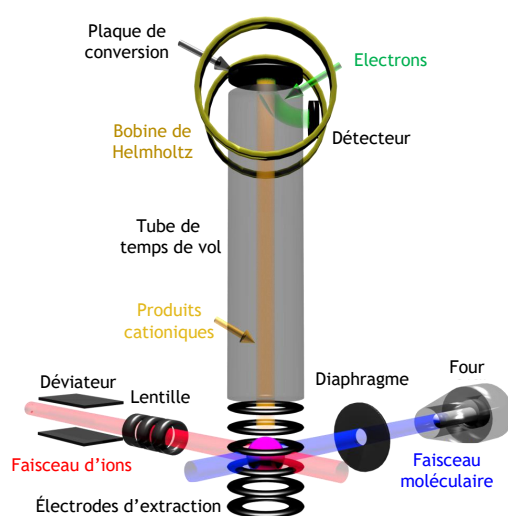
Les interactions entre les ions et les édifices moléculaires complexes en phase gazeuse ont été faites à partir du dispositif expérimental COLIMACON (COLLision entre des Ions et des Molécules ou des Agrégats COMplexes Neutres). Il se situe sur la plate-forme dédiée aux recherches interdisciplinaires ARIBE (Accélérateurs pour les Recherches avec les Ions de Basses Énergies) [138] au sein du GANIL. C'est un appareil de collisions en faisceaux croisés couplé à un spectromètre de masse à temps de vol (figure 3.1). Il permet à la fois de :

- produire des systèmes moléculaires complexes en phase gazeuse ;
- réaliser des interactions entre un faisceau d'ions et un faisceau cible ;
- analyser en coïncidence les produits créés lors de l'interaction par spectrométrie de masse à temps de vol pour en comprendre les mécanismes de formation.

Ce chapitre détaille l'ensemble du dispositif utilisé au cours de cette thèse et décrit les conditions expérimentales dans lesquelles les expériences ont été réalisées.

### 3.1 Principe de fonctionnement

Un faisceau d'ions projectiles entre en collision avec un faisceau cible neutre en phase gazeuse. Il en résulte la formation de particules chargées issues de la cible. Le spectromètre permet l'extraction des produits chargés positivement issus de cette interaction. La spectrométrie de masse à temps de vol est une technique qui permet d'analyser les particules chargées (atomes, molécules, agrégats) en séparant les ions en fonction de leur rapport masse sur charge ( $\frac{m}{q}$ ). Un schéma du dispositif expérimental utilisant un détecteur de type Daly est présenté à la figure 3.1. Une deuxième configuration de détection a été utilisée au cours de cette thèse remplaçant la plaque de conversion par un détecteur à galettes de microcanaux. Une description détaillée est faite dans la suite de ce chapitre.



**Figure 3.1 :** Schéma du dispositif expérimental COLIMACON.

Visible en rouge sur la figure 3.1, le faisceau d'ions de basse énergie est produit au moyen d'une source d'ions de type Résonance Cyclotronique Électronique (RCE) ou par un canon à ions. Dans les deux cas, les ions passent par un déviateur constitué de deux plaques permettant la pulsation du faisceau d'ions. Le faisceau est ensuite guidé par différents éléments optiques focalisant les ions jusqu'à la zone d'interaction (ZI) correspondant à la sphère au centre des électrodes d'extraction sur la figure 3.1. L'évaporation par chauffage d'une poudre dans un four ou l'injection d'un gaz permet de créer un faisceau cible correspondant au faisceau bleu sur la figure 3.1. Des diaphragmes sont placés entre le faisceau cible et la ZI permettant de réduire la taille du volume d'interaction correspondant au recouvrement du faisceau projectile et du faisceau cible afin d'obtenir une meilleure résolution lors de la réalisation des expériences.

Lorsque les deux faisceaux se croisent, des espèces chargées sont produites puis extraites par un champ électrique créé par les électrodes d'extraction. Tout comme le faisceau d'ions projectiles, le champ d'extraction est pulsé. Pour un système de détection par temps de vol, il est nécessaire de pulser à la fois les ions projectiles et le champ d'extraction afin d'extraire les cations formés à la suite de l'interaction juste après le passage du pulse d'ions. Le système de pulsation du dispositif expérimental sera décrit plus tard dans ce chapitre. À la suite de leur extraction de la ZI, les cations sont guidés vers un tube de temps de vol qui permet leur séparation en fonction du rapport  $\frac{m}{q}$ .

À la fin du tube de temps de vol, les particules chargées produites lors des collisions sont soit accélérées vers une plaque de conversion portée à une haute tension de -19 kV (figure 3.1), soit détectées directement par un détecteur sensible en position (DSP) composé de deux galettes de microcanaux. Dans le cas de la plaque de conversion, l'impact des espèces chargées produit des électrons secondaires qui sont guidés vers des galettes de microcanaux par l'application d'un champ magnétique créé par des bobines de Helmholtz. Dans les deux configurations, les signaux électriques en sortie des galettes sont convertis en spectre de temps de vol correspondant au nombre d'espèces chargées détectées en fonction de leurs temps de détection. Ce sont ces données qui permettent d'analyser les systèmes moléculaires complexes étudiés au cours de cette thèse. Dans la suite de ce chapitre, les différentes parties du spectromètre ainsi que la chaîne d'acquisition sont détaillées.

## 3.2 Production du faisceau projectile

Cette section définit les deux sources d'ions utilisées lors des expériences. Elles correspondent à une source de type Résonance Cyclotronique Électronique et à un canon à ions. Par la suite, l'ion projectile est noté  $A^{q+}$  avec  $A$  le symbole atomique et  $q$  la charge de l'ion.

### 3.2.1 Source d'ions de type Résonance Cyclotronique Électronique

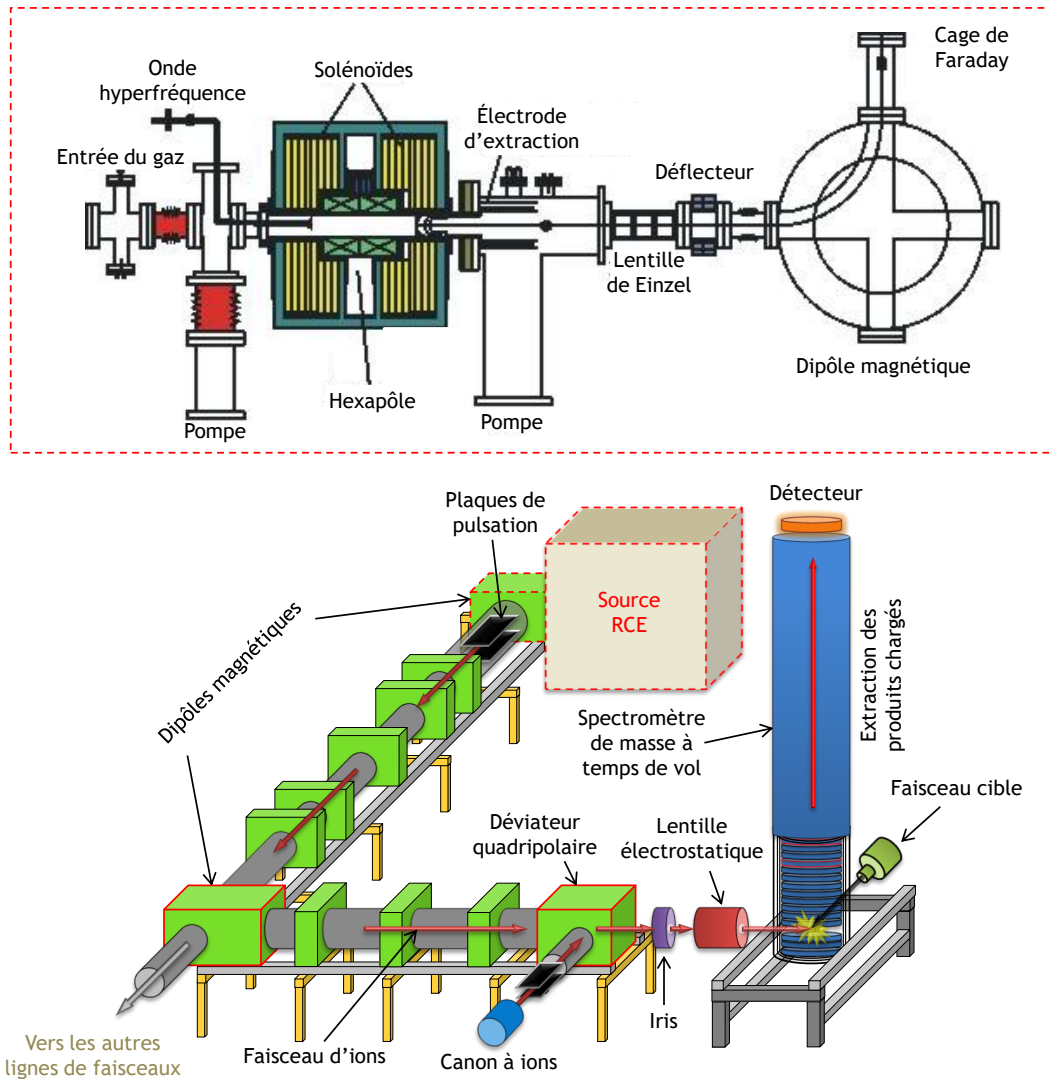
Le principe de fonctionnement d'une source RCE consiste en la formation d'un faisceau d'ions issu d'un plasma créé à partir d'un gaz injecté dans une enceinte (figure 3.2). L'application d'une onde électromagnétique dans le domaine du gigahertz dans cette enceinte, maintenue sous un vide primaire ( $10^{-3}$  mbar) et où règne un champ magnétique statique, chauffe et arrache les électrons du gaz. Les électrons arrachés sont confinés par le champ magnétique et sont accélérés par résonance cyclotronique. Ils acquièrent ainsi suffisamment d'énergie pour ioniser successivement les atomes constituant ce gaz par impact. Cela permet d'obtenir une distribution d'états de charge des ions. Un système d'extraction composé de trois électrodes crée un champ électrique extrayant les ions se trouvant à l'interface entre le plasma et le vide de l'enceinte. Ces ions sont finalement envoyés dans la ligne du faisceau depuis ce système d'extraction.

L'énergie des ions dépend de leur charge  $q$  et de la différence de potentiel électrique  $V_S$  créée par les électrodes d'extraction de la source (équation 3.1). La source RCE située sur ARIBE fonctionne à une fréquence de 14,5 GHz et jusqu'à une puissance de 1000 W [139]. Elle offre un large panel d'ions aussi bien en terme d'états de charge que du choix de l'élément chimique et de l'intensité du faisceau. La source produit des faisceaux d'ions allant de l'ion  $^1\text{H}^+$  au  $^{129}\text{Xe}^{33+}$  et avec un potentiel d'extraction  $V_S$  variant de 5 kV à 15 kV. Un ion de masse  $m$  et de charge  $q$  acquiert en fin d'accélération par le champ électrique un énergie potentielle  $E_P$  égale au produit de la charge  $q$  par la valeur de la différence de potentiel  $V_S$  qui se transforme en énergie cinétique  $E_C$  lorsque la particule est accélérée (équation 3.1).

$$E_P = q \cdot V_S = \frac{1}{2} \times m \cdot v^2 = E_C, \quad (3.1)$$

soit une vitesse de l'ion  $v$  égale à

$$v = \sqrt{\frac{2 \times E_C}{m}}. \quad (3.2)$$



**Figure 3.2 :** Schéma de l'installation ARIBE. L'encadré rouge en haut de la figure détaille la source d'ions à Résonance Cyclotronique Électronique. La figure en bas montre la source d'ions RCE, la ligne de transport du faisceau ainsi que le dispositif expérimental.

Les faisceaux ont donc une énergie  $E_C$  comprise entre 5 keV et 495 keV. Dans cette gamme d'énergie, la vitesse de l'ion (équation 3.2) est inférieure à  $2,19 \times 10^6$  m.s<sup>-1</sup>, équivalant à 1 unité atomique de vitesse. Les ions sont alors dits de basse énergie et la capture électronique est le processus d'interaction dominant (voir section 2.1).

Après l'extraction des ions de la source, ceux-ci sont sélectionnés en fonction de leur rapport  $\frac{m}{q}$  puis guidés vers les lignes de faisceau par des dipôles magnétiques. Une particule chargée de masse  $m$ , de charge  $q$  et de vitesse  $v$  évoluant dans un champ magnétique  $\vec{B}$  uniforme et transversal ( $\vec{v} \perp \vec{B}$ ) suit une trajectoire circulaire due à l'application de la force de Lorentz  $\vec{F}$  (équation 3.3),

$$m \cdot \vec{a} = \vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}. \quad (3.3)$$

L'accélération  $\vec{a}$  de l'ion est perpendiculaire à  $\vec{v}$  (équation 3.3), le mouvement est donc circulaire et uniforme (équation 3.4).

$$\vec{a} = \frac{v^2}{r} \cdot \vec{u}_a \quad (3.4)$$

avec  $\vec{u}_a$  le vecteur unitaire de l'accélération de l'ion  $\vec{a}$ .

Ainsi, le rayon de courbure  $r$  (équation 3.5) du dipôle magnétique peut être déterminé à partir des équations 3.3 et 3.4.

$$r = \frac{m \cdot v}{q \cdot B} \quad (3.5)$$

Pour une valeur du champ magnétique  $B$ , il est donc possible de sélectionner les ions projectiles suivant un rapport  $\frac{m}{q}$  (équation 3.6).

$$\frac{B \cdot r}{v} = \frac{m}{q} \quad (3.6)$$

La rigidité magnétique, correspondant au produit de  $B$  et  $r$ , est de 0,05 T.m au maximum pour le dipôle [139] et limite le choix de l'état de charge et de l'énergie des ions.

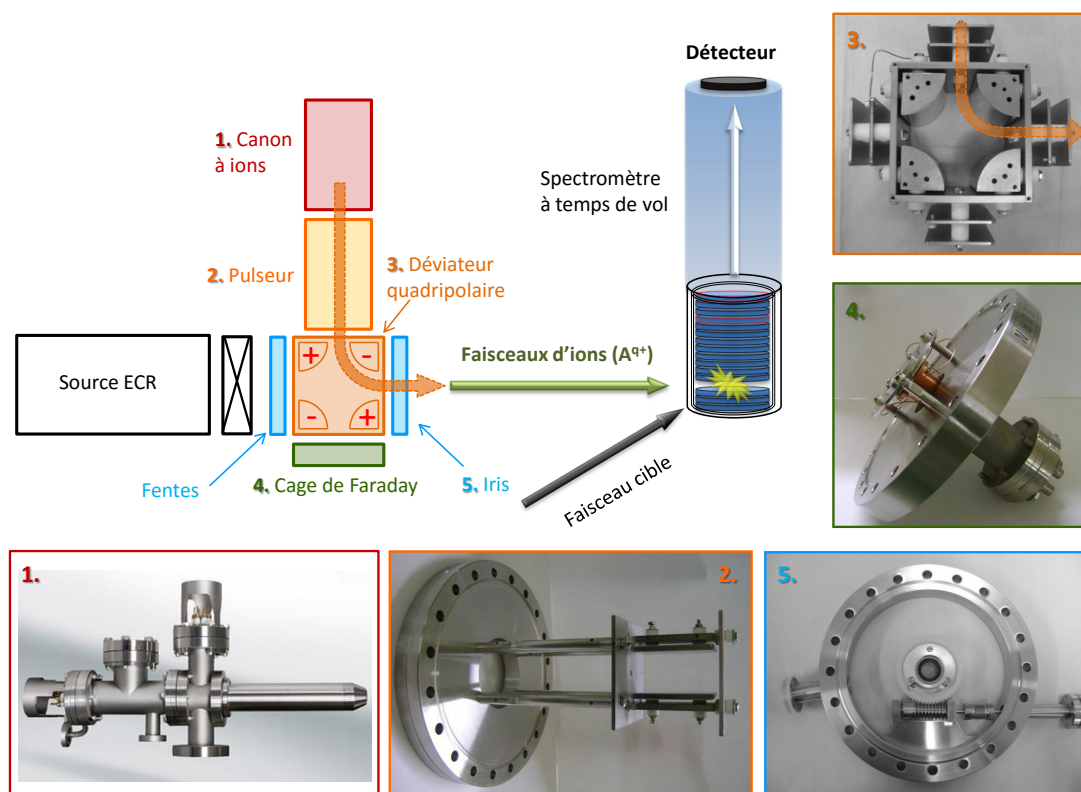
Un jeu de fentes mobiles horizontales et verticales avant le dipôle magnétique et à sa sortie permet de modifier la forme du faisceau au détriment de l'intensité du faisceau transporté dans la ligne. Celle-ci peut être mesurée par une cage de Faraday amovible située après le dipôle magnétique et représente généralement un courant continu de quelques microampères électriques.

La pulsation du faisceau en paquets d'une largeur temporelle généralement de l'ordre de 500 ns est faite par deux plaques rectangulaires placées à la sortie du dipôle magnétique et portées au potentiel de -1 kV. Les ions ne peuvent traverser ces plaques que lorsqu'elles sont maintenues au même potentiel. Une bascule haute tension permet de pulser le faisceau en faisant passer de -1 kV à 0 kV l'une des deux plaques permettant de dévier le faisceau d'ions pendant la durée souhaitée. La fréquence de répétition du pulse est de l'ordre du kilohertz réduisant l'intensité du faisceau à quelques nanoampères en bout de ligne, c'est-à-dire au niveau du dispositif COLIMACON. La pulsation des paquets est détaillée dans la suite de ce chapitre.

Le guidage du faisceau d'ions jusqu'au dispositif expérimental se fait sur une dizaine de mètre au moyen de différents éléments d'optique ionique (multipôles électromagnétiques, déflecteurs électrostatiques) permettant de le focaliser, d'adapter sa forme et de corriger sa position. De plus, des outils de diagnostic (profileurs, cages de Faraday) sont placés en amont et en aval de COLIMACON pour permettre le réglage du faisceau. La pression régnant dans la ligne de transport du faisceau est l'ordre de  $10^{-9}$  mbar et le pompage est assuré par deux pompes cryogéniques et deux pompes turbomoléculaires. À l'entrée du dispositif, un iris de diamètre ajustable allant de 0,9 mm à 15 mm (voir l'encart 5 de la figure 3.3) placé avant une lentille électrostatique assure un alignement du faisceau projectile avec le centre de la zone d'interaction. L'iris a remplacé un diaphragme de 3 mm et offre ainsi la possibilité de choisir entre l'amélioration de la résolution en ne gardant que la partie centrale du faisceau d'ions et la réalisation d'acquisitions rapides en favorisant le taux de comptage.

### 3.2.2 Canon à ions

Au cours de cette thèse, une nouvelle source d'ions monochargés a été installée sur le dispositif COLIMACON. Il s'agit d'un canon à ions de type IS 40E1 de la marque PREVAC (encart 1 de la figure 3.3). Situé juste avant la lentille électrostatique (figure 3.2), le canon à ions permet la production de faisceaux d'ions monochargés dans une gamme d'énergie allant de 1 keV à 5 keV. L'installation de cette nouvelle source d'ions présente plusieurs intérêts. Premièrement, elle permet de s'affranchir de l'utilisation de la source RCE. En effet, celle-ci nécessite la présence d'un technicien de ligne pour préparer et mettre en forme le faisceau ainsi que la présence d'un personnel permanent formé à l'utilisation de cette source. De plus, les temps de faisceau délivrés par la plateforme ARIBE ne sont pas en libre accès mais sont soumis à la validation de propositions d'expérience. Les phases de test et de réglage de l'expérience nécessitant souvent plusieurs jours, l'installation d'une nouvelle source d'ions sans limite de temps offre une plus grande souplesse dans la réalisation des expériences et du développement expérimental. Deuxièmement, le canon présente l'intérêt de créer des ions dans une gamme d'énergie inaccessible à la source RCE. Pour des ions ayant une énergie inférieure à 5 keV, le pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  occupe une place importante lors de l'interaction. Dans le cas spécifique de l' $Ar^+$ ,  $S_N$  est dominant dans cette gamme d'énergie comparé à  $S_E$ . Le dépôt d'énergie au sein du système étudié se fait donc principalement avec les noyaux plutôt qu'avec le cortège électronique à l'inverse des ions produits par la source RCE.



**Figure 3.3 :** Schéma de l'installation du canon à ions sur le dispositif COLIMACON. Les encarts notés de 1 à 5 présentent respectivement le canon à ion de la marque Prevac, le système de pulsation des ions composé de deux plaques de déviation, le déviateur électrostatique, la cage de Faraday et l'iris.

Comme le montre la figure 3.3, l'ajout du canon à ions a nécessité la modification de la ligne de faisceau guidant les ions jusqu'à la zone d'interaction. Les faisceaux de la source RCE et du canon doivent rentrer dans la ZI de la même façon. Pour croiser le faisceau cible, les ions monochargés issus du canon sont déviés à  $90^\circ$  par un déviateur électrostatique cylindrique (encart 3 de la figure 3.3). Deux alimentations électriques délivrent une tension  $V$  positive ou négative pouvant aller jusqu'à 5 kV aux quarts de cylindre du déviateur assurant la déviation du faisceau d'ions. Le faisceau d'ions est également pulsé par un système de deux plaques de déviation (encart 2 de la figure 3.3). Dans le cas du canon à ions, une des deux plaques est portée à 0 kV tandis que l'autre est maintenue à un potentiel de quelques centaines de volt permettant la déviation du faisceau d'ions. Pendant une durée de quelques  $\mu\text{s}$ , les deux plaques sont mises au même potentiel de 0 kV et le faisceau peut traverser les plaques de déviation en direction du déviateur électrostatique. La fréquence de répétition est toujours de l'ordre de quelques kHz. L'augmentation de la durée du pulse implique une moins bonne résolution car les espèces cationiques produites lors de l'interaction ont une période de libre parcours, due à la vitesse initiale des cations, plus longue que dans le cas de la source RCE où les paquets ont une durée inférieure à la  $\mu\text{s}$ .

La production du faisceau d'ions monochargés se fait par l'injection d'un gaz, de l'argon dans le cas présent, dans une enceinte contenant une anode, mise à la tension  $V_A$ , et un filament émetteur d'électrons correspondant à la cathode, mis à la tension  $V_C$ , dont la différence de potentiel est fixée à 120 V (figure 3.4). La pression généralement utilisée dans la tête du canon à ion est de  $10^{-6}$  mbar. Un courant d'électrons pouvant atteindre jusqu'à 10 mA ionise le gaz en  $\text{Ar}^+$ . Les ions  $\text{Ar}^+$  sont ensuite accélérés par la différence de potentiel entre l'anode et l'anneau de centrage jusqu'à une énergie  $E$  pouvant aller de 1 keV à 5 keV. Un anneau, porté à une tension  $V_R$  et dont la différence de potentiel avec  $V_A$  est fixée à 80 V, est placé après l'anneau de centrage. Il permet de focaliser le faisceau d' $\text{Ar}^+$  avant son arrivée au niveau des plaques de pulsation. Une cage de Faraday placée dans l'axe du faisceau d'ions après le déviateur électrostatique permet de mesurer le courant produit. Il est généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de nA en continu et de quelques dizaines de pA lorsque le faisceau est pulsé en paquets d'une durée de 2 à 3  $\mu\text{s}$ .

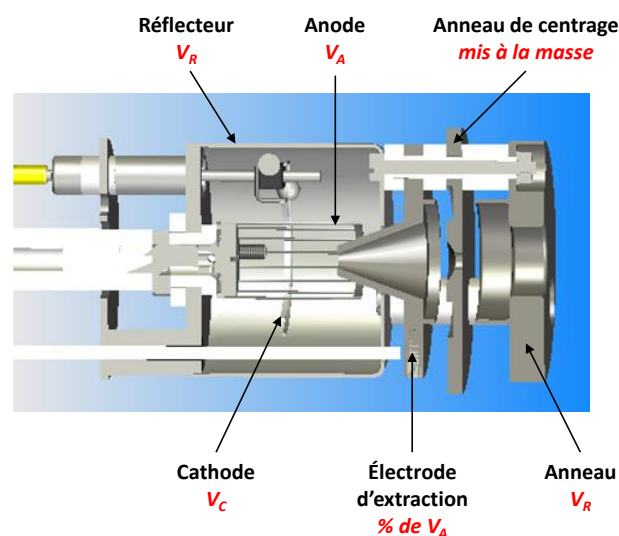


Figure 3.4 : Schéma de la tête du canon à ion réalisé par la compagnie Prevac.



Le tableau 3.1 compare certaines grandeurs caractéristiques des faisceaux d'ions projectiles produits par la canon à ions par rapport à la source RCE.

**Tableau 3.1** : Caractéristiques des faisceaux d'ions projectiles produits au moyen de la source RCE et du canon à ions.

Grandeur physique	Source RCE	Canon à ions
Énergie des ions (keV)	5 – 495	1 – 5
Vitesse des ions (ua)	0,1 – 0,7	0,03 – 0,07
Intensité du faisceau continu ( $\mu\text{Ae}$ )	1 – 10	$\sim 0,1$
Intensité du faisceau pulsé (nAe)	0,1 – 10	0,01 – 0,1
Durée du pulse d'ions ( $\mu\text{s}$ )	0,5 – 1	2 – 3
Nombre d'ions par paquet	$\sim 10^5$	$\sim 10^4$
Densité du paquet d'ions (ions/paquet)	$\sim 10^4$	$\sim 10^3$

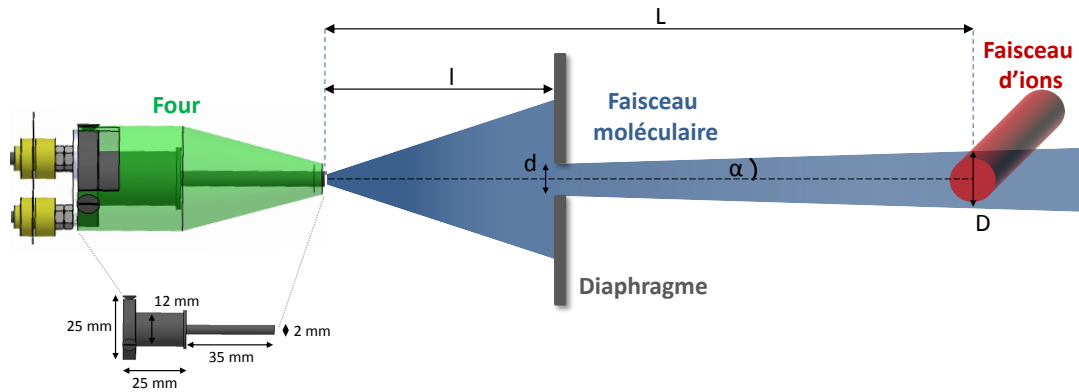
### 3.3 Production du faisceau cible

Les paquets d'ions créés par les différentes sources d'ions croisent le faisceau cible au sein de la zone d'interaction. Le faisceau cible peut être des molécules isolées ou une distribution d'agrégats neutres. Mis à part les gaz, les autres faisceaux cibles sont produits par le chauffage d'une poudre dans un four formant un jet moléculaire neutre en phase gazeuse. Les différentes méthodes de production des faisceaux cibles sont présentées dans la suite de cette section.

#### 3.3.1 Molécule isolée

La production du faisceau de molécules isolées est généralement faite par le chauffage d'un four. Ce dernier est constitué d'un réservoir, de forme cylindrique de  $3 \text{ cm}^3$  de volume rempli par la poudre à évaporer, et d'un tube fin de 2 mm de diamètre et de 35 mm de long canalisant le faisceau dans le but d'obtenir un jet directif (figure 3.5). Le chauffage du four est assuré par l'enroulement d'un filament chauffant autour de ces deux parties permettant d'atteindre une température homogène pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de degré Celsius. La mesure de la température du four se fait au niveau de la base du four par un thermocouple et permet de connaître la température de chauffage à tout instant. Cependant, il est important de noter qu'au-delà d'une certaine température, les molécules étudiées peuvent être détruites par thermolyse. Pour s'assurer que ce phénomène de décomposition thermique de la molécule n'ait pas lieu, il est possible de suivre au cours du temps l'évolution du rapport d'intensité entre les fragments du système étudié et le nombre de molécules intactes détectées. Si, lors de la montée en température, le rapport n'est pas constant, cela signifie que la fragmentation du système est en partie due au chauffage. De plus, des études par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [140] peuvent également être réalisées à la suite d'un dépôt des molécules évaporées sur des fenêtré en bromure de potassium KBr. Il est ainsi possible d'observer l'évolution des spectres d'absorption des longueurs d'ondes infrarouges en fonction de la température de chauffage de la poudre. Les spectres montrent les longueurs d'ondes correspondant aux vibrations fondamentales des liaisons de la molécule étudiée. L'apparition ou la disparition de bandes dans les spectres réalisés à différentes températures impliquent une modification de la structure moléculaire due à la rupture de liaison chimique par thermolyse. Les systèmes évaporés au cours de cette thèse étant des HAP et des analogues azotés de HAP, leur température d'évaporation

est plus faible que leur température de décomposition thermique connue et le recours à la spectroscopie infrarouge pour vérifier la décomposition n'a pas été nécessaire.



**Figure 3.5 :** Schéma du faisceau moléculaire cible produit par le chauffage d'une poudre dans un four.

Le four est situé dans une enceinte maintenue à une pression de  $10^{-9}$  mbar. La différence de pression entre le four et l'enceinte ainsi que le tube fin de 2 mm en sortie du four permettent la formation d'un jet effusif moléculaire neutre dirigé vers la zone d'interaction. Comme le montre la figure 3.5, le jet à la sortie du tube est divergent. Un diaphragme de diamètre  $d = 0,53$  cm est placé à une distance  $l = 7$  cm après la sortie du four pour réduire le diamètre du faisceau de molécules neutres croisant le faisceau projectile. L'utilisation du diaphragme a également pour but de limiter la pollution et le dépôt de poudre dans le dispositif expérimental. Le jet effusif sortant du four doit parcourir une longueur  $L = 17$  cm pour arriver au centre de la ZI. Il est donc possible d'estimer le diamètre  $D$  du faisceau moléculaire quand il croise le faisceau d'ions à partir de l'équation 3.7.

$$\tan(\alpha) = \frac{d}{2 \times l} = \frac{D}{2 \times L} \Leftrightarrow D = \frac{d \cdot L}{l} \simeq 1,3 \text{ cm} \quad (3.7)$$

avec  $\alpha$  l'angle de divergence du faisceau moléculaire à la sortie du diaphragme de 0,53 cm de diamètre. Le diamètre  $D = 1,3$  cm du jet effusif de la molécule est supérieur à celui du faisceau d'ions projectiles (d'un diamètre de quelques millimètres). C'est donc ce dernier qui influence principalement la résolution expérimentale.

### 3.3.2 Source d'agrégation gazeuse

Outre l'étude de systèmes isolés, le dispositif COLIMACON rend également possible la collision d'ions avec des agrégats neutres. Pour produire ces agrégats, l'équipe de recherche AMA du CIMAP dispose d'une source d'agrégation gazeuse (SAG) qui s'inspire de celle utilisée par Bréchnignac et collaborateurs du Laboratoire Aimé Cotton [141]. Elle permet de former des agrégats neutres atomiques [142] ou moléculaires, homogènes [69] ou hétérogènes [143], à partir de molécules isolées en phase gazeuse. Les molécules à agréger peuvent être des molécules d'intérêt biologique [144], des hydrocarbures [69] ou encore des fullerènes [118] et se trouver sous forme solide [69, 118, 142–144], liquide [3, 145, 146] ou bien directement sous forme gazeuse.

L'agrégation gazeuse est une méthode simple pour produire des agrégats de grande taille dont le principe général est décrit ci-dessous. L'évaporation d'un liquide ou d'un solide dans un gaz froid permet par

collisions de thermaliser les atomes ou les molécules évaporés jusqu'à ce qu'ils se condensent. Dès que leur énergie cinétique est suffisamment dissipée par les collisions successives au sein de ce mélange gazeux, il peut se produire une collision à trois corps permettant la stabilisation d'un dimère par exemple (équation 3.8).



Le dimère ainsi formé peut statistiquement être détruit ou bien continuer de croître. Au-delà d'une certaine taille d'agrégats, la croissance devient un processus rapide [147] qui ne s'arrête qu'à la sortie de la zone dite de condensation qui est refroidie par de l'azote liquide dont la température est de  $-196^\circ C$ .

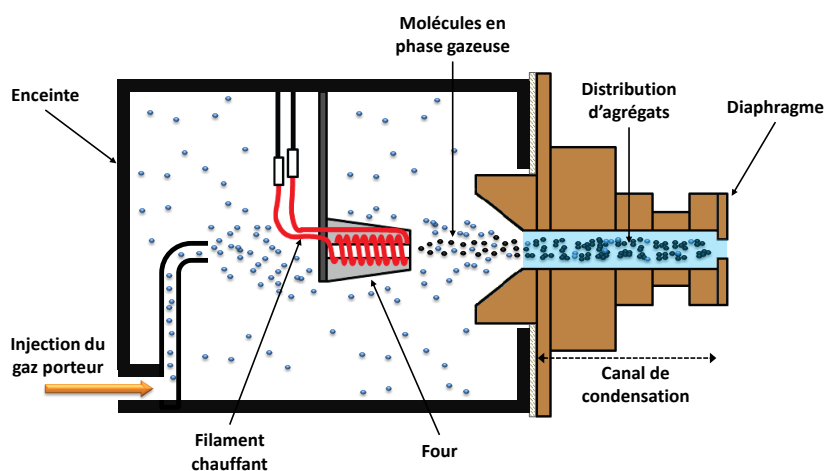
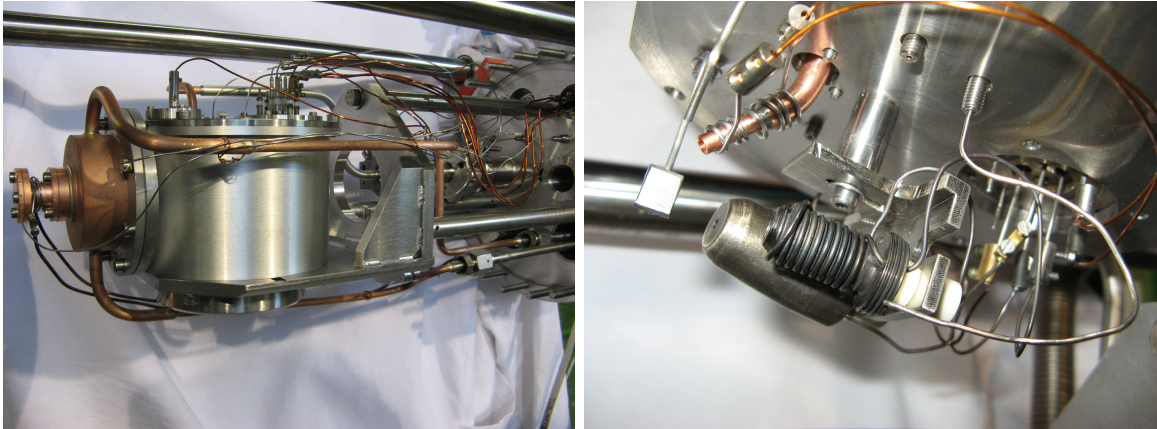


Figure 3.6 : Schéma de la source d'agrégation gazeuse.

Dans le cas présent, la mise en phase gazeuse du système étudié peut se faire de la même manière que pour la production du faisceau de molécules isolées, c'est-à-dire par un four contenant une poudre à évaporer. Comme le montre la figure 3.6, ce four est placé dans une enceinte en acier (figure 3.7) où règne un vide primaire de l'ordre de quelques millibars d'hélium servant à la fois de gaz porteur et de gaz tampon. Les molécules évaporées depuis le four sont entraînées grâce au gaz jusqu'au canal de condensation qui est refroidi par de l'azote liquide. Le gaz porteur est refroidi par le contact avec les parois du canal à une température d'environ  $-185^\circ C$  et thermalise le jet moléculaire par des collisions successives permettant ainsi aux molécules du jet de s'agréger entre elles par des liaisons faibles de type van der Waals. Une distribution d'agrégats neutres de tailles et de formes différentes est ainsi formée tout au long du canal de condensation qui se termine par un diaphragme de 1,5 mm de diamètre. L'hélium entraîne la distribution jusqu'à ce diaphragme puis les agrégats entrent dans une chambre à vide maintenue à une pression de quelques  $10^{-3}$  mbar où ils se détendent pour former un faisceau d'agrégats. Les agrégats traversent ensuite une série de deux écorceurs. Le premier a un diamètre de 1 mm et mène à une zone dite de pompage différentiel où règne une pression de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar lors de l'injection du flux d'hélium. Le second fait 5 mm de diamètre et conduit à la zone d'interaction où la distribution d'agrégats interagit avec le faisceau d'ions. Ce dernier écorceur permet de garder un faisceau centré sur la ZI et d'obtenir une pression de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar dans celle-ci au cours de la réalisation des expériences. Il est important de rappeler que la cible produite par la SAG étant neutre, il est impossible d'effectuer une sélection en masse des agrégats. C'est donc l'ensemble de la distribution qui interagit avec le faisceau d'ions.



**Figure 3.7 :** À gauche, une photographie de la source d'agrégation gazeuse. À droite, une photographie des fours situés dans l'enceinte de la source d'agrégation gazeuse.

Différents paramètres jouent un rôle important dans le processus d'agrégation comme la température de refroidissement du canal de condensation, le flux du gaz porteur et la température du four. Leur modification est susceptible d'engendrer un changement dans la distribution des agrégats formés. Pour comparer les résultats expérimentaux obtenus lors de différentes campagnes de mesure, il est nécessaire de maîtriser au mieux ces paramètres et de comprendre leur impact sur le processus de formation des agrégats pour pouvoir reproduire les conditions expérimentales. La température de refroidissement du canal de condensation est importante car, au-dessus d'une certaine température, les conditions d'agrégation ne sont pas respectées et il n'y a pas de formation d'agrégats puisque les molécules évaporées restent chaudes. Le refroidissement est assuré par l'injection d'azote liquide dans un circuit en contact direct avec le canal de condensation permettant ainsi de le maintenir à une température avoisinant les  $-185^{\circ}\text{C}$ . Il n'est donc pas possible d'influer sur ce paramètre mais il reste cependant important de s'assurer que le débit d'azote liquide dans le circuit soit suffisant pour permettre l'agrégation. De même, la quantité d'hélium injectée dans l'enceinte joue un rôle important dans le processus d'agrégation. En effet, si la quantité de gaz est trop faible, il y aura peu de chocs avec les molécules évaporées et la thermalisation sera insuffisante. L'injection est maîtrisée à partir d'un contrôleur de flux Brooks Mass flow controller 5850EM permettant de maîtriser le débit de gaz dans l'enceinte au  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  près. Le débit avoisine généralement les  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et correspond à une valeur de pression dans l'enceinte de l'ordre du mbar. Un tube se terminant par un coude assure l'introduction du gaz porteur à l'arrière du four et permet de guider les molécules évaporées en direction du canal de condensation. Le troisième facteur déterminant dans la formation des agrégats est la température de chauffage du four car la quantité de molécules évaporées augmente avec la température. La probabilité que ces molécules entrent en collision les unes avec les autres devient plus importante et accroît donc les chances que les molécules s'agrègent.

Au-delà de son principe de fonctionnement, la source d'agrégation gazeuse utilisée au laboratoire CIMAP présente plusieurs spécificités qui ont rendu possible les expériences réalisées au cours de cette thèse. La capacité du four d'environ  $3\text{ cm}^3$  permet en effet de produire un jet effusif moléculaire pendant une durée pouvant aller jusqu'à 24 heures (cette durée variant en fonction de la température de chauffage du four). Cela rend possible la réalisation d'acquisitions longues nécessaires dans le cas de mesures en coïncidence où le taux de comptage est faible ( $< 100\text{ coups}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Cela permet également d'effectuer une série d'études avec différents ions sur une même distribution d'agrégat et limite le nombre d'ouvertures de la source d'agrégation gazeuse pour recharger le four en poudre. L'ouverture de l'expérience nécessite

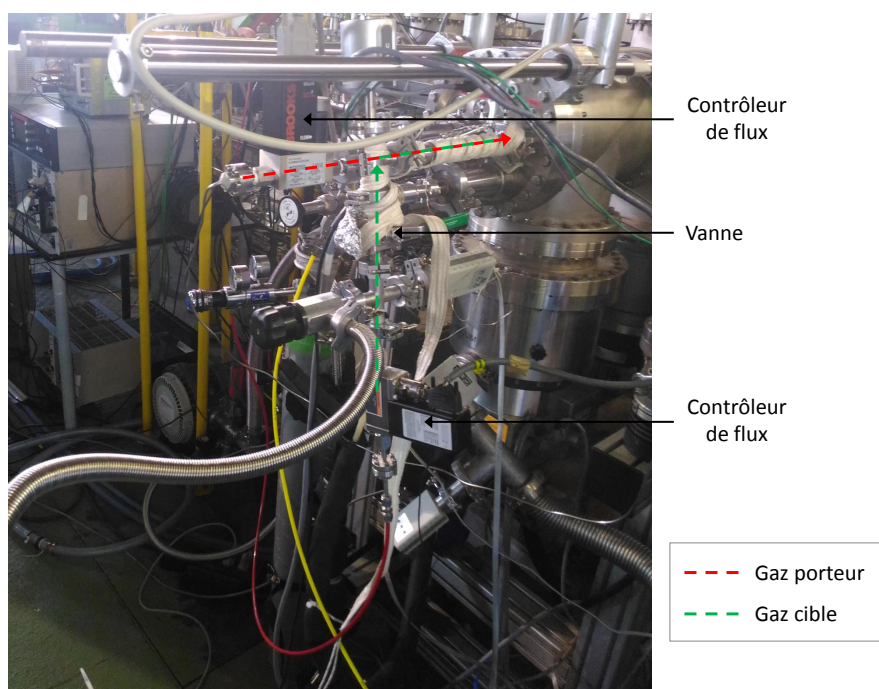
de remettre le dispositif COLIMACON à la pression atmosphérique, sachant que le temps nécessaire pour retrouver une pression de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar dans la zone d'interaction est d'au moins 12 heures. Une autre particularité de cette SAG est la possibilité d'installer deux fours en même temps comme le montre la figure 3.7. Les deux fours ont une capacité de  $0,6 \text{ cm}^3$  et offrent la possibilité de former une distribution d'agrégats mixtes ou encore d'étudier les deux systèmes séparément sans avoir besoin d'ouvrir le dispositif expérimental. L'injection du gaz porteur par le biais d'un tuyau de cuivre de forme coudée rend également possible l'étude de système sous forme liquide. Le gaz porteur d'hélium étant amené jusqu'à la cloche par une ligne d'injection, un piquage sur cette ligne permet d'ajouter au flux d'hélium une autre molécule mise sous phase gazeuse par l'évaporation d'un liquide à partir d'un ballon. Cela a permis par le passé de produire des agrégats d'eau pure [3] ou de molécules hydratées [146]. Un système de décharge sous la forme d'une pointe est également présent au sein de la SAG. Il permet de créer un plasma d'ions  $\text{He}^+$  et d'électrons principalement qui ionise une partie des molécules évaporées par le four et produit ainsi des agrégats chargés pouvant être détectés sans avoir besoin de l'interaction avec un faisceau d'ions.

#### 3.3.3 Cas spécifique des gaz

C'est au cours de cette thèse qu'ont eu lieu les premières interactions entre des ions et des espèces initialement en phase gazeuse sur le dispositif COLIMACON. Les expériences ont été réalisées sur des hydrocarbures et ont montré que la source d'agrégation gazeuse rend possible l'étude des espèces (isolées ou en agrégat) se trouvant déjà sous la forme gazeuse. Cela ouvre une voie pour la réalisation de nouvelles expériences sur des espèces jusqu'alors inaccessibles pour notre dispositif.

L'injection du gaz à étudier se fait par la ligne d'injection du gaz porteur. Le système de pompage différentiel entraîne les molécules jusqu'à la zone d'interaction rendant ainsi possible l'étude des hydrocarbures sous leur forme isolée, la seule condition à respecter étant de ne pas refroidir le canal de condensation afin de ne pas former d'agrégats d'hydrocarbure. Pour réaliser l'étude des systèmes isolés, le ballon servant à la mise en phase gazeuse des liquides est remplacé par une bouteille de gaz équipé de son système d'injection. Le flux d'hydrocarbure injecté dans l'enceinte est maîtrisé par l'installation d'une vanne quart de tour et d'une vanne microfuite (ou d'un second contrôleur de flux) placées au niveau de la ligne d'injection d'hélium (figure 3.8). Une lecture des pressions au niveau de la ligne d'injection de l'hydrocarbure et de l'hélium est assurée par des jauges permettant de connaître les proportions du mélange de gaz introduit dans l'expérience.

L'étude des agrégats d'hydrocarbures nécessite d'injecter le gaz porteur et de refroidir le canal de condensation à la température de l'azote liquide ( $T \simeq -196^\circ \text{C}$ ), or les températures de condensation sont comprises entre  $-100^\circ \text{C}$  et  $-160^\circ \text{C}$  pour des hydrocarbures de n-butane, d'isobutane et de butadiène qui sont les gaz étudiés au cours de cette thèse. Il a donc été nécessaire de modifier le dispositif expérimental de la source d'agrégation gazeuse. Dans un premier temps et afin d'éviter au gaz d'hydrocarbure de se condenser sur les parois du four, ce dernier a été retiré de l'enceinte. Puis, le tube coudé a été remplacé par un tube se prolongeant jusqu'à 1 cm avant l'entrée du canal de condensation limitant ainsi la condensation dans l'ensemble de l'enceinte. Un filament chauffant entoure ce nouveau tube limitant ainsi la condensation du gaz à ce niveau. Le canal de condensation étant refroidi à une température inférieure à celle des températures de condensation des hydrocarbures, ce dernier se retrouve régulièrement obstrué par une glace d'hydrocarbure empêchant ainsi la poursuite des expériences. La durée des expériences est limitée par ce phénomène. De plus, il est nécessaire de faire remonter les températures au sein du dispositif à une température supérieure à la température de condensation de l'hydrocarbure à chaque fois que le canal est bouché. Cela crée un dégazage important qui peut impliquer l'arrêt des pompes turbomoléculaires.



**Figure 3.8 :** *Système d'injection du gaz cible par la ligne d'injection du gaz porteur.*

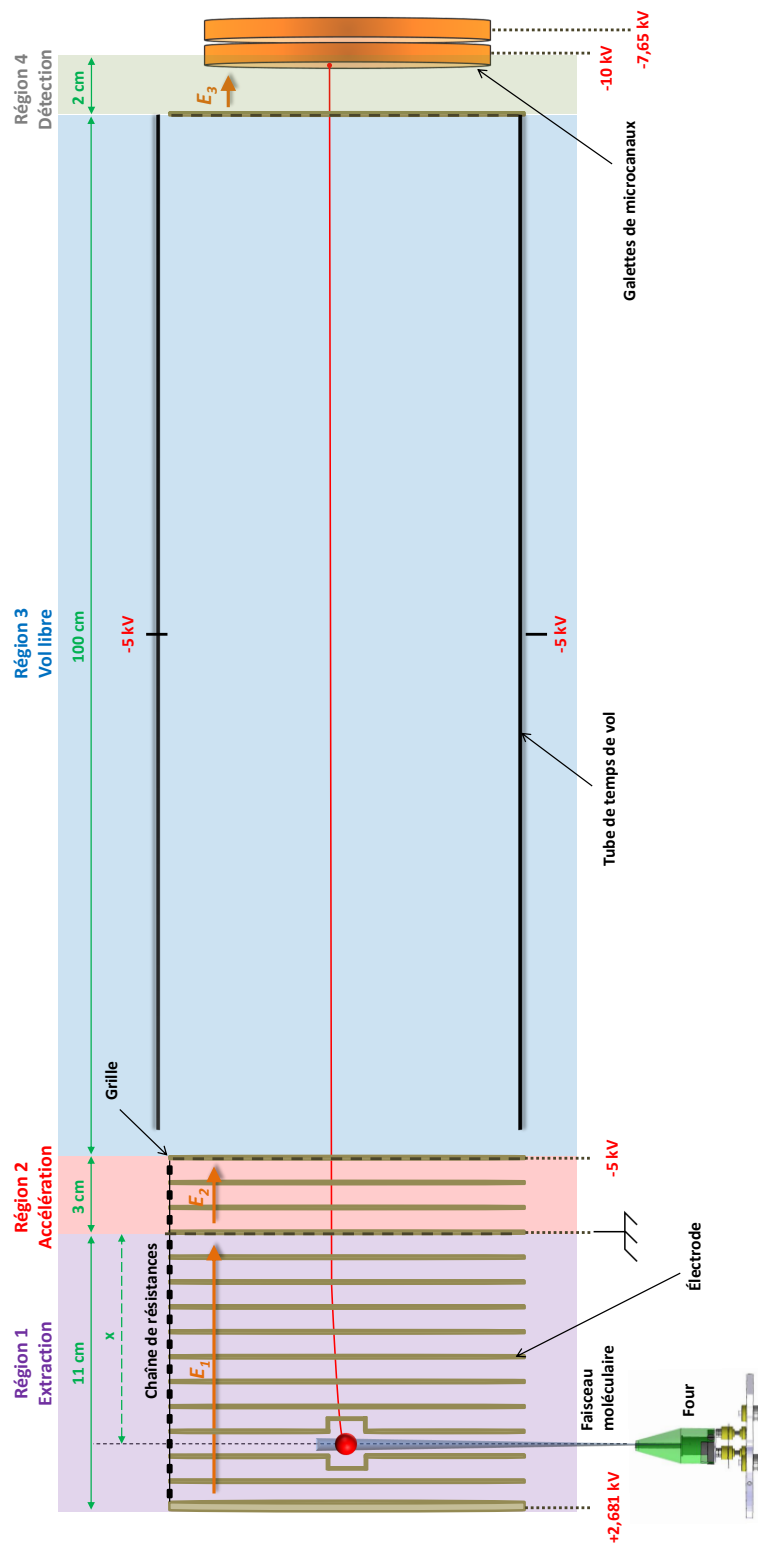
## 3.4 Spectromètre de masse

Lorsque les systèmes d'intérêt entrent en collision avec un faisceau d'ions pulsé, une partie des produits de l'interaction est chargée positivement et peut être extraite par un spectromètre de type Wiley-McLaren [148] placé orthogonalement au croisement des faisceaux cible et projectile. Le spectromètre se divise en quatre régions distinctes comme le montre le schéma présenté à la figure 3.9. Les particules neutres entrent dans la zone d'interaction, appelée région 1, où elles sont ionisées lors de la collision avec le projectile puis extraites par un champ électrique pulsé  $\vec{E}_1$ . Elles sont ensuite accélérées par un champ  $\vec{E}_2$  dans la zone d'accélération, appelée région 2, avant d'entrer dans une zone de vol libre, appelée région 3. Cette troisième région n'est soumise à aucun champ et permet la séparation en masse des produits chargés. La région 4 correspond à la zone de détection. Cette section a pour objectif de définir les différentes parties de ce spectromètre.

### 3.4.1 Zone d'extraction

L'extraction se fait au croisement entre le faisceau cible et le faisceau d'ions. Comme son nom l'indique, cette zone permet d'extraire les produits chargés positivement issus de l'interaction entre les deux faisceaux. Elle est constituée de quinze électrodes (figure 3.10) qui peuvent être séparées en deux régions suivant le principe de Wiley-McLaren [149]. Elle correspond aux régions 1 et 2, c'est-à-dire à la zone d'extraction et la zone d'accélération.

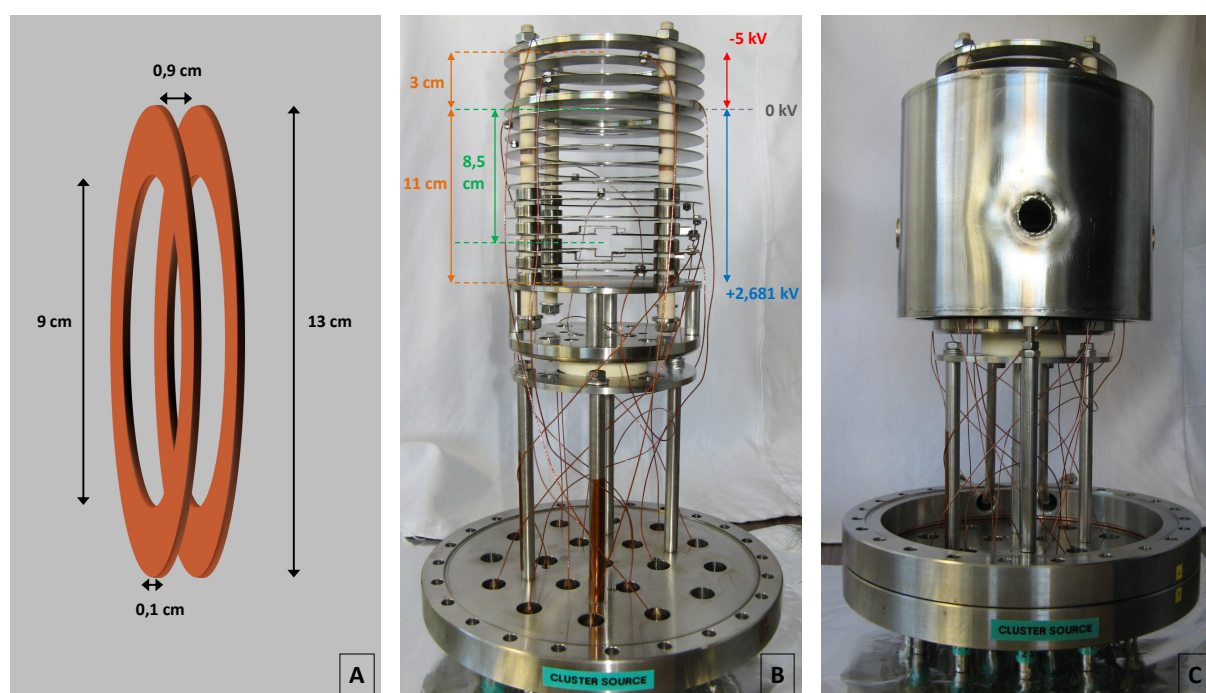
La zone d'extraction, région 1, se compose d'une plaque circulaire portée au potentiel  $V_{Ext}$  de 2,681 kV et de onze électrodes en forme d'anneau. Chaque anneau fait 9 cm de diamètre intérieur, 13 cm de



**Figure 3.9 :** Schéma du spectromètre de masse à temps de vol. La courbe en rouge représente la trajectoire d'une particule chargée dans le spectromètre.



diamètre extérieur, 0,1 cm d'épaisseur, et l'espace entre chaque anneau est de 0,9 cm (figure 3.10A). Cette région mesure donc 11 cm de longueur comme cela est indiqué sur la figure 3.10B. La différence de potentiel entre la première et la dernière électrode est de 2,681 kV, le onzième anneau étant à la masse. Ce dernier anneau porte une grille de 94% de transmission assurant un champ homogène créé par les électrodes. L'homogénéité de ce champ est également assurée par un pont diviseur de tensions créé par la mise en place d'une chaîne de résistances de 2,2 k $\Omega$  entre chaque électrode. Cela crée un champ électrique  $\vec{E}_1$  de 244 V.cm<sup>-1</sup> permettant l'extraction des particules chargées. Les résistances se trouvent à l'extérieur du dispositif expérimental grâce à l'utilisation de passages sous vide. La zone d'accélération est constituée de quatre électrodes de mêmes dimensions que les précédentes et mesure 3 cm de longueur (3.10B). La première électrode correspond à l'électrode mise à la masse dans la région 1. La quatrième électrode est mise à un potentiel de -5,0 kV et porte également une grille de 94% de transmission. Il en résulte un champ électrique  $\vec{E}_2$  de 1667 V.cm<sup>-1</sup>. De nouveau, un pont de résistances de 4 M $\Omega$  assure l'application continue des tensions au niveau des électrodes. Par l'intermédiaire des champs  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$ , les zones d'extraction et d'accélération donnent une énergie cinétique  $E_C$  aux particules chargées (équation 3.1). Les particules chargées extraites ont donc une même  $E_C$  quand elles atteignent la fin de la zone d'extraction. La valeur standard de l' $E_C$  est de  $8,5 \times 244 + 5000 = 7074$  eV par charge.



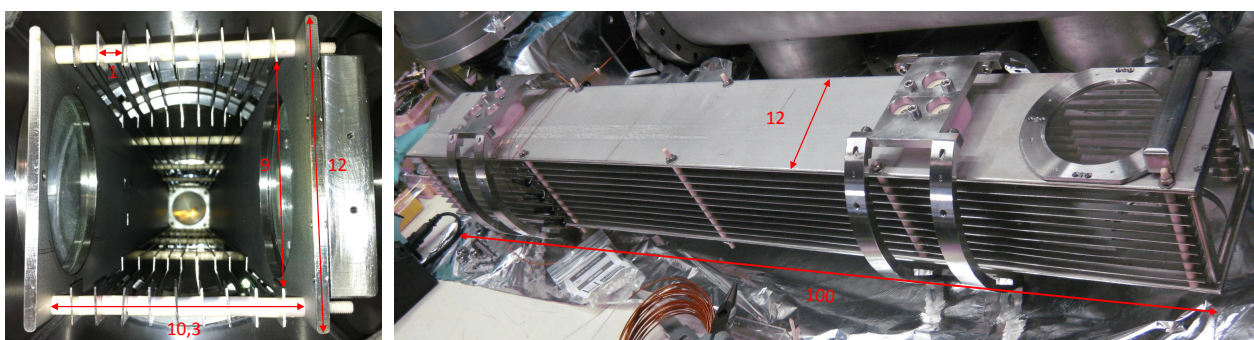
**Figure 3.10 :** A, dimensions des électrodes d'extraction. B, système d'extraction du dispositif COLIMACON indiquant les dimensions des régions 1 et 2 ainsi que les tensions appliquées. C, système d'extraction avec son écran thermique.

Comme cela est visible sur la figure 3.10C, un écran thermique refroidi par de l'azote liquide est placé autour de ce système d'extraction et piège une partie du gaz résiduel présent au niveau de la zone d'interaction, tel que l'eau H<sub>2</sub>O, le diazote N<sub>2</sub>, le dioxygène O<sub>2</sub>, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> ou les molécules utilisées lors d'expériences précédentes.



### 3.4.2 Zone de vol libre

À la sortie de la zone d'accélération, les particules chargées ont acquis une même  $E_C$ . Elles arrivent dans le tube de temps de vol d'une longueur  $L = 1$  m où deux plaques sont placées le long des parois de ce tube et sont mises au même potentiel de -5 kV que la dernière électrode de la zone d'accélération (figure 3.9). Cela permet d'obtenir une zone de vol libre dans laquelle les particules chargées ne sont soumises à aucun champ. Les photographies de la figure 3.11 indiquent les dimensions du tube de temps de vol. Les plaques sont espacées par une distance de 10,3 cm et mesurent 99 cm de long, 12 cm de large et 0,5 cm d'épaisseur. Pour garantir l'homogénéité du champ électrique dans cette région, des lamelles de 1,5 cm de large et de 0,1 cm d'épaisseur sont disposées tous les 1 cm entre les deux plaques. Une grille de 94% de transmission est placée à la fin du tube de temps de vol.



**Figure 3.11** : Photographies montrant une vue intérieure (à gauche) et extérieure (à droite) du tube de temps de vol du dispositif COLIMACON. Les dimensions notées sur les photographies sont en cm.

Dans la zone de vol libre de longueur  $L$ , les particules chargées gardent ainsi une vitesse constante  $v$  qui ne dépend que de la masse  $m$  et de la charge  $q$  de l'ion (équation 3.9).

$$v = \sqrt{\frac{2 \times q \cdot V}{m}} \quad (3.9)$$

Comme toutes les particules chargées n'ont pas la même masse  $m$ , elles n'ont pas la même vitesse  $v$ . Le tube de temps de vol permet donc de séparer les ions en fonction de leur temps d'arrivée sur le détecteur. Plus la zone de vol libre est grande, plus le pouvoir de séparation du spectromètre est bon. L'équation 3.9 permet de déduire le temps  $T$  que mettront les particules pour parcourir la distance  $L$  (équation 3.10).

$$T = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2 \times q \cdot V}} \quad (3.10)$$

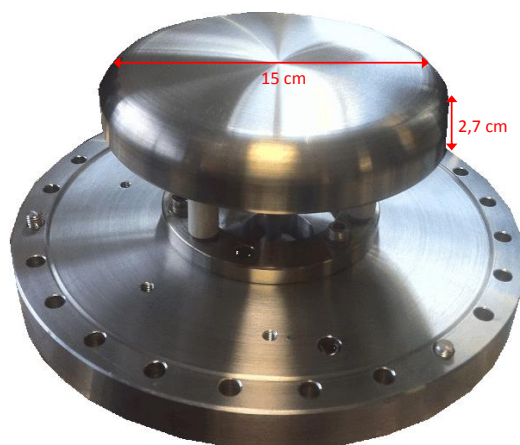
Il est à signaler que la géométrie du tube de temps de vol permet d'appliquer une différence de potentiel entre les deux plaques afin de pouvoir compenser une partie de la vitesse initiale des particules chargées lourdes, telle que la vitesse d'entraînement des agrégats. Ce champ correcteur n'a pas été utilisé au cours de cette thèse.

### 3.5 Détection des particules chargées

À la fin du tube de temps de vol, les particules chargées issues de l'interaction avec les ions projectiles sont accélérées vers un dispositif de détection. Elles peuvent avoir une masse importante. Cela nécessite un système de détection spécifique car ces systèmes ont une vitesse faible à la sortie de la zone de vol libre du spectromètre rendant difficile leur détection directe par des galettes de microcanaux. En effet, plus la vitesse des particules chargées est petite, plus la probabilité que l'ion arrache un électron au détecteur et amorce une cascade est faible. Pour réduire ce problème d'efficacité dans le cas des ions de masse importante, deux méthodes de détection ont été utilisées et sont décrites dans la suite de cette section. La première implique l'utilisation d'un détecteur de type Daly comprenant une plaque de conversion couplée à des bobines de Helmholtz et des galettes de microcanaux. La seconde méthode de détection se fait au moyen d'une superposition de deux galettes de microcanaux portées à une haute tension et sur lesquelles arrivent directement les ions produits lors de l'interaction.

#### 3.5.1 Détecteur de type Daly

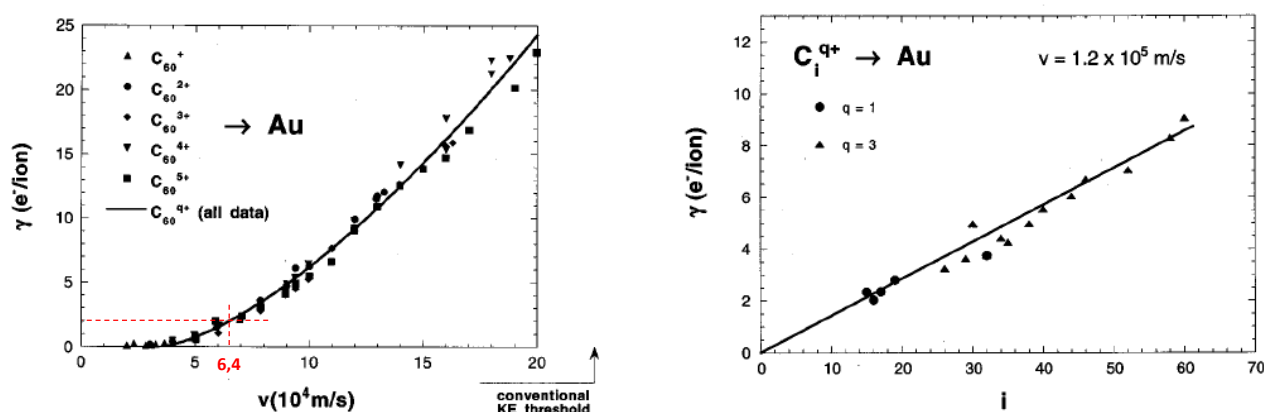
Pour un détecteur de type Daly [149–151], les particules chargées ne sont pas directement détectées à la fin du tube de temps de vol mais elles produisent des particules secondaires (électrons) qui seront détectées par la suite. Dans notre cas, le système de détection comprend une plaque de conversion, deux bobines de Helmholtz et un assemblage de trois galettes de microcanaux. La plaque de conversion en acier inoxydable se situe à 2,8 cm de la grille placée à la fin du tube de temps de vol. Elle est plate et de forme circulaire avec un diamètre de 15 cm (figure 3.12). Son épaisseur est de 2,7 cm arrondie sur les bords pour empêcher les claquages. La plaque est portée à un potentiel de -19 kV lors des expériences.



**Figure 3.12 :** Photographie de la plaque de conversion utilisée pour le détecteur de type Daly.

Le potentiel de la zone de vol libre étant de -5 kV, cela crée un champ électrique  $\vec{E}_4$  de  $5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ce champ électrique intense permet d'accélérer les particules chargées à une vitesse suffisante pour émettre plusieurs électrons lors de l'impact de ces cations sur la plaque de conversion, assurant une bonne détection même pour les produits de masse importante. Une étude expérimentale sur la dépendance de la vitesse  $v$ , de la charge  $q$  et de la taille de la molécule projectile a été réalisée par Winter et collaborateurs portant sur l'émission d'électrons secondaires lors de l'impact d'ions  $(C_i)^{q+}$  (avec  $15 \leq i \leq 60$  et  $1 \leq q \leq 5$ ) sur une surface d'or polycristalline [152]. Elle a montré que l'émission des électrons secondaires ne dépend pas

de la charge de la molécule de fullerène et, qu'en dessous de  $v \simeq 3,0 \times 10^4 \text{ m.s}^{-1}$ , l'émission d'électron n'est plus observée (à gauche de la figure 3.13). De plus, la partie droite de la figure 3.13 indique que les rendements obtenus pour l'émission d'électron pour différentes tailles d'agrégats de carbone  $C_i$  sont linéaires à une vitesse  $v$  fixe de  $1,2 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ . Les lignes pointillés rouges à gauche sur la figure 3.13 montrent la vitesse  $v$  nécessaire pour émettre deux électrons ou plus par la surface d'or lors de l'impact d'une molécule de  $C_{60}^+$ . Elle correspond à  $v = 6,4 \times 10^4 \text{ m.s}^{-1}$ . Comme notre dispositif expérimental accélère les particules chargées produites lors de l'interaction à un potentiel de -19 kV, la vitesse acquise en fin d'accélération est de  $7,1 \times 10^4 \text{ m.s}^{-1}$  pour des particules chargés de  $C_{60}^+$  de masse 720 u (formule 3.9). Cela assure donc une efficacité de détection des molécules de  $C_{60}^+$  de 100%.



**Figure 3.13 :** À gauche, le taux d'électrons secondaires  $\gamma$  produit en fonction de la vitesse  $v$  de l'impact de molécules de  $C_{60}^+$  ( $1 \leq q \leq 5$ ) sur une surface d'or [152]. À droite, le taux d'électrons secondaires produit  $\gamma$  (à une vitesse fixe  $v = 1,2 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ ) en fonction de la taille  $i$  et de la charge  $q$  de la molécule projectile  $C_i^q$  ( $15 \leq i \leq 60$  et  $1 \leq q \leq 3$ ) [152].

Suite à la production d'électrons secondaires par l'impact de particules chargées sur la plaque de conversion, un champ magnétique  $\vec{B}$  produit par deux bobines de Helmholtz de 60 cm de diamètre permet de diriger les électrons vers les galettes de microcanaux. La détection des électrons est faite par un jeu de trois galettes de microcanaux terminé par une anode (figure 3.14). Les galettes ont pour but de multiplier le nombre d'électrons incidents. Dans le cas présent, les trois étages de galette de microcanaux permettent un gain de l'ordre de  $10^7$  à  $10^8$ . Les galettes sont de forme circulaire et ont un diamètre de 40 mm. Les électrons de la plaque de conversion arrivent sur la face avant du détecteur qui est portée à une tension de -17,5 kV. La face arrière de la dernière galette est mise à une tension de -15,3 kV représentant une différence de tension de 733 V par galette. La conversion en signal électrique des électrons reçus par le détecteur est faite par une anode en cuivre conique située après les galettes et mise à la masse par la chaîne électronique. Le système de détection de type Daly a pour avantage d'améliorer l'efficacité de détection des particules chargées lourdes et de la rendre indépendante du rapport de la masse sur la charge.

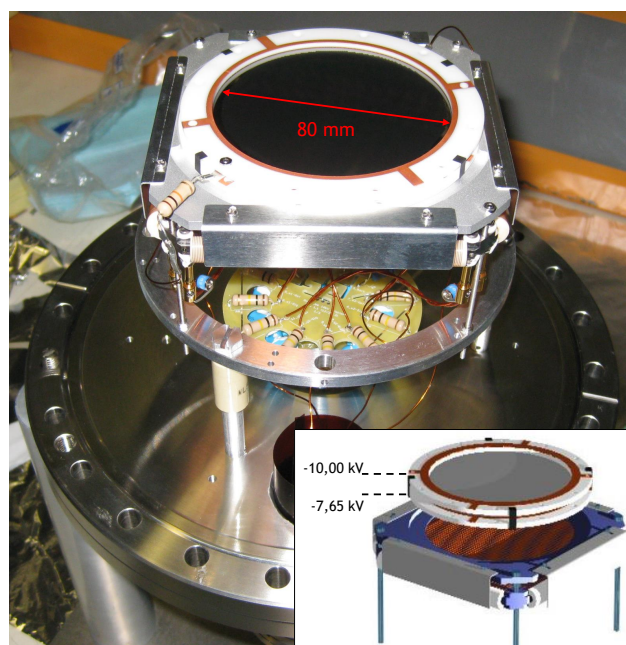
### 3.5.2 Détection directe à haute tension

Dans le second cas de détection, la plaque de conversion est remplacée par un détecteur sensible en position (figure 3.15). La détection en position ne sera pas traitée dans cette thèse, ce détecteur sera



**Figure 3.14 :** Photographie du détecteur composé de trois galettes de microcanaux et d'une anode en cuivre.

utilisé uniquement pour la détection directe des particules chargées. L'assemblage du détecteur a été spécialement réalisé par la compagnie Roentdek pour notre laboratoire pour pouvoir atteindre une tension de -10 kV. Ce détecteur se compose d'un assemblage de deux galettes de microcanaux empilées. La première galette recevant les produits chargés positivement est portée à un potentiel de -10 kV et la seconde galette à -7,65 kV représentant une différence de tension de 1175 V par galette. L'avantage de ce détecteur comparé à l'utilisation de la plaque de conversion en amont de la détection est que le rapport signal sur bruit ainsi que la résolution sont améliorés.



**Figure 3.15 :** Nouveau détecteur sensible en position mis en place sur le dispositif COLIMACON. L'encart en bas à droite indique les tensions appliquées aux galettes de microcanaux.

#### 3.5.3 Système d'acquisition

Cette section présente la chaîne électronique permettant d'obtenir le signal de temps de vol à partir de la détection des particules chargées.

##### 3.5.3.1 Chaîne électronique

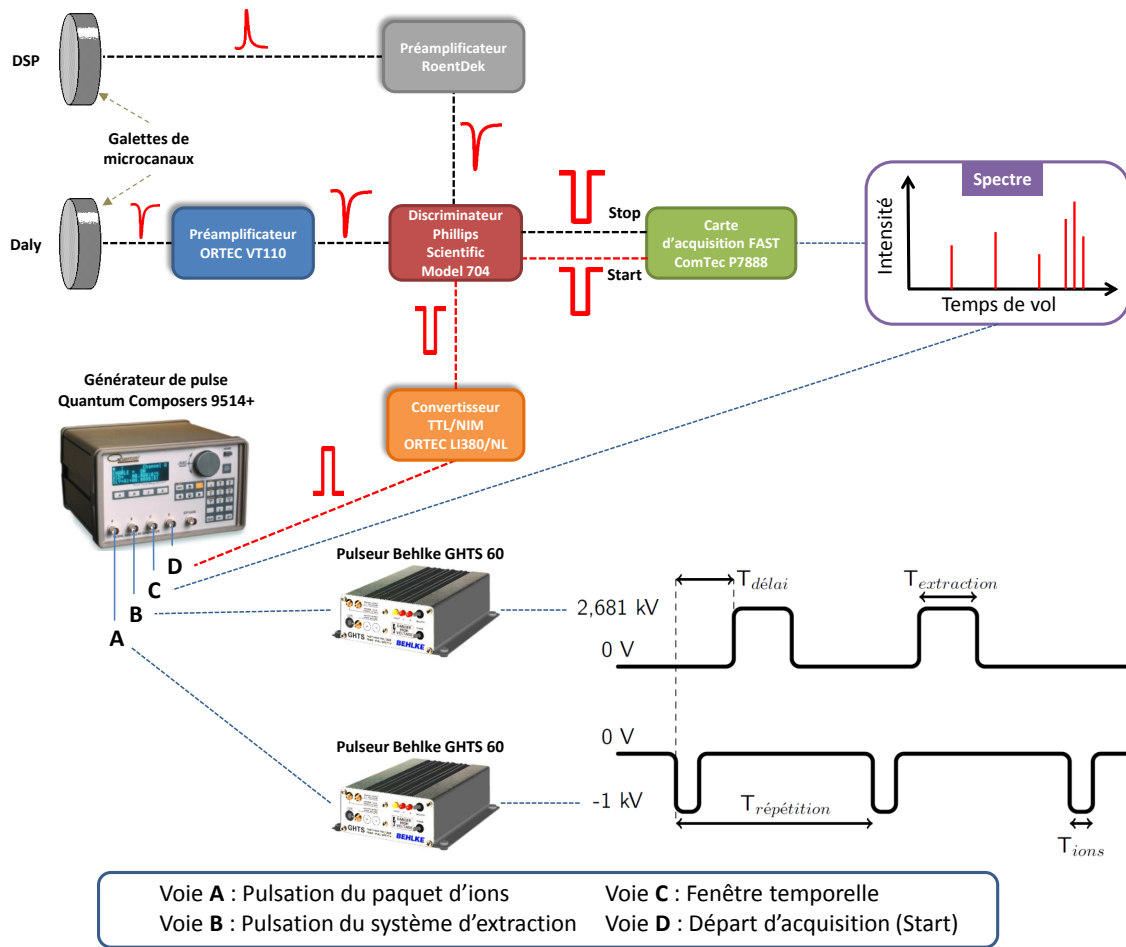
Comme cela a été vu dans la partie précédente, l'impact d'une particule chargée sur la plaque de conversion produit des électrons qui sont détectés par les galettes de microcanaux et donneront un signal électronique négatif en sortie de l'anode. Le signal a une amplitude d'environ 100 mV et une largeur temporelle à mi-hauteur de l'ordre de la nanoseconde. Il passe ensuite par un préamplificateur ORTEC VT110 pour accroître son amplitude. L'amplitude du signal négatif en sortie est d'environ -1 V. Le signal négatif passe ensuite par un discriminateur Phillips Scientific Quad 300 Mhz Discriminator NIM MODEL 704 permettant la mise en place d'un seuil de détection, d'une valeur de -230 mV pour le signal issu de la plaque de conversion et de -50 mV pour la détection directe par les galettes de microcanaux. Cela permet de filtrer le bruit de fond et de ne faire l'acquisition du signal que pour une certaine valeur d'amplitude. Le discriminateur transforme ensuite le signal impulsionnel négatif en un signal logique négatif NIM d'une valeur de -0,8 V et permet de choisir la largeur temporelle de ce signal logique qui est réglée sur 60 ns pour s'affranchir des rebonds du signal dus à la préamplification. Ceci fixe le temps mort de détection. Le signal temporel en sortie du discriminateur est envoyé à une carte d'acquisition FAST ComTec P7888 qui le convertit en signal numérique interprétable par le logiciel P7888 de la carte d'acquisition pour créer les spectres de temps de vol. La figure 3.16 montre un schéma simplifié du système d'acquisition ainsi que les caractéristiques temporelles permettant l'acquisition de données. Ces caractéristiques sont détaillées dans la section suivante.

Le détecteur sensible en position donne un signal positif en sortie. Il est donc nécessaire de transformer le signal positif en un signal négatif et cela est fait à partir du préamplificateur fourni par Roentdek. Le signal négatif obtenu suivra le même traitement que pour le système de détection de type Daly.

##### 3.5.3.2 Pulsations des tensions

Pour réaliser l'acquisition de spectres de masse avec le dispositif expérimental COLIMACON, il est nécessaire de pulser la tension sur les plaques de pulsations formant les paquets d'ions ainsi que la tension d'extraction appliquée aux électrodes dans la zone d'interaction. Ces tensions sont pulsées dans le but d'extraire les produits cationiques formés lors de l'interaction directement après le passage du paquet d'ions. Cela permet de ne pas laisser dériver les espèces chargées dans la zone d'extraction et également d'éviter l'extraction des ions projectiles qui pollueraient le spectre de masse. Le temps de départ du pulse d'extraction correspond au temps zéro du temps de vol. La pulsation des tensions du dispositif expérimental est réalisée par un générateur de pulse à quatre voies Quantum Composers 9514+ (figure 3.16). Il permet de pulser les tensions des plaques de pulsation et des électrodes d'extraction et de les synchroniser. Il gère également la fréquence de répétition de ces pulsations qui est généralement de quelques kilohertz.

Comme il est possible de le voir sur la figure 3.16, la voie A correspond au signal pulsant le paquet d'ions. Ce signal sert d'origine des temps  $T_0$  au générateur de pulse. Il commande un pulseur Behlke GHTS 60 qui permet de basculer les tensions d'une des deux plaques de pulsation de 0 kV à -1 kV pendant la durée du pulse  $T_{ions}$ , l'autre plaque étant maintenue à une tension fixe de -1 kV. Le passage des ions dans la ligne de faisceau ne se fait que lorsque les deux plaques sont portées au même potentiel de -1 kV. La



**Figure 3.16** : Schéma simplifié de la chaîne d'acquisition et des caractéristiques temporelles des tensions pulsées.

durée du pulse  $T_{ions}$  peut être variée entre  $0,5 \mu s$  et  $1 \mu s$  dans le cas de la source RCE, voire jusqu'à  $3 \mu s$  pour le canon à ions, dépendant de l'intensité de faisceau souhaitée.

La voie B commande la pulsation de la tension des électrodes d'extraction de la région 1 et permet de déterminer le début de cette période d'extraction  $T_{délai}$  en fonction du temps d'origine  $T_0$ . De nouveau, la tension d'extraction de  $2,681 \text{ kV}$  est pulsée par une bascule haute tension Behlke GHTS 60. Les caractéristiques de ce pulse dépendent de la masse des espèces ionisées à extraire et des ions projectiles. En effet, selon leur masse et leur charge, les ions projectiles mettent un temps  $T_{délai}$  différent pour arriver dans la zone d'interaction. Il est donc nécessaire de démarrer l'extraction à la suite du passage de ces ions. Par exemple, pour des ions  ${}^3\text{He}^+$  à une énergie  $E$  de  $11,25 \text{ keV}$ , il faudra attendre un temps  $T_{délai}$  de  $10,6 \mu s$  pour que le pulse d'ions d'une durée  $T_{ions} = 0,5 \mu s$  traverse la ligne de faisceau ayant une longueur  $L_{ligne} = 8,6 \text{ m}$  et sorte de la zone d'interaction (équation 3.11).

$$T_{délai} = T_{ions} + \frac{L_{ligne}}{v} = 0,5 + L_{ligne} \times \sqrt{\frac{2 \times E}{m}} = 10,6 \mu s \quad (3.11)$$

Pour des molécules isolées, une période d'extraction  $T_{extraction}$  de quelques  $\mu s$  suffit pour assurer une bonne condition d'extraction. En effet, à partir de l'équation 3.10 et en considérant un mouvement



d'accélération uniforme, l'équation 3.12 montre que, pour une molécule de pyrène d'une masse de 202 u, une durée d'extraction de 3,82  $\mu s$  est suffisante (voir l'application numérique à l'équation 3.13).

$$T = \sqrt{\frac{m}{q}} \times \sqrt{\frac{2 \times (L - x_0)}{E_1}} \quad (3.12)$$

avec  $m$  en kg,  $q$  en C,  $L$  et  $x_0$  en m et  $E_1$  en  $V.m^{-1}$ .

$$T = \sqrt{\frac{202 \times 1,66 \times 10^{-27}}{1,60 \times 10^{-19}}} \times \sqrt{\frac{2 \times (0,11 - 0,025)}{24372,73}} = 3,82 \mu s \quad (3.13)$$

À l'inverse, pour s'assurer de l'extraction d'agrégats contenant une vingtaine de molécules de pyrène, une période d'extraction de 17  $\mu s$  est nécessaire. L'application d'une haute tension pulsée crée un débit de courant dans l'alimentation utilisée pour pulser les tensions qui limite la fréquence de répétition des pulses. L'allongement de la période d'extraction pour les systèmes de masses importantes réduit fortement la répétition et augmente donc la durée de l'acquisition.

La voie C permet de réaliser une fenêtre temporelle sur une partie du signal traitée par le discriminateur. Elle peut donc supprimer une partie du spectre de temps de vol attribuée à une pollution électronique ou due au gaz résiduel. Couper cette partie du signal permet ainsi de limiter la pollution du spectre de temps de vol ainsi que le nombre de fausses coïncidences et de ne recueillir que le signal venant du système étudié. C'est notamment le cas lors de la formation des agrégats où un signal attribué au gaz porteur  $He^+$  et  $He^{2+}$  est observé.

La voie D envoie un signal temporel à la carte d'acquisition servant de référence qui est appelé Start. Quand les particules chargées sont détectées, leur temps d'arrivée sur le détecteur issu du discriminateur est associé à un signal appelé Stop. La différence de temps entre le Start et le Stop correspond au temps de vol des particules. La voie D permet également de décaler l'origine du départ de l'acquisition. Elle permet ainsi de s'affranchir du bruit électronique issu de la pulsation des tensions d'extraction. De plus, dans le cas de l'interaction entre des ions et des agrégats, l'injection d'hélium ( $^4He$ ) comme gaz porteur pollue le spectre de masse de manière significative car il se retrouve dans la zone d'interaction. Le décalage à l'origine permet de supprimer les contributions des masses inférieures à celle de l'ion  $^4He^+$ . Cela engendre une perte d'information sur les pertes d'atomes d'hydrogène ou encore la possible détection de produits plusieurs fois chargés mais permet en contrepartie de réaliser des mesures en coïncidence et ainsi de connaître la nature des espèces chargées provenant d'un même édifice moléculaire complexe plusieurs fois chargé. Le principe de la mesure en coïncidence est expliqué à la fin de ce chapitre.

#### 3.5.3.3 Extraction retardée

La résolution en énergie d'un spectromètre de masse à temps de vol dépend de sa capacité à compenser la dispersion due à la vitesse initiale  $v$  des ions produits à la suite de l'interaction. On considère deux particules chargées de même masse  $m$ , de même charge  $q$ , situées à la même position initiale  $x_0$  mais possédant une vitesse initiale  $v$  opposée. La particule 1 se dirige vers le détecteur à la vitesse  $v$ . À l'inverse, la particule 2 possédant une vitesse opposée à la direction du détecteur a besoin de faire demi-tour lors de son extraction pour atteindre le détecteur en comparaison de la particule 1. C'est la différence de temps

d'arrivée sur le détecteur entre la particule 1 et la particule 2, correspondant au temps de demi-tour  $\delta T_v$ , qui détermine la largeur en temps de vol (et, par conséquent, la résolution) du pic associé à ces particules. Le temps de demi-tour pour une vitesse  $v$  opposée pour les deux particules peut être déterminé en utilisant le principe fondamental de la dynamique :

$$\Sigma \vec{F} = q_{part} \cdot \vec{E}_{Ext} = m_{part} \cdot \vec{a}_{part} = m_{part} \cdot \frac{d\vec{v}_{part}}{dt} \quad (3.14)$$

où  $\vec{E}_{Ext}$  correspond au champ d'extraction pulsé de la zone d'interaction,  $q_{part}$ ,  $m_{part}$ ,  $\vec{v}_{part}$  et  $\vec{a}_{part}$  sont respectivement la charge, la masse, la vitesse et l'accélération de la particule, et donc :

$$\vec{v}_{part} = \frac{q_{part} \cdot t \cdot \vec{E}_{Ext}}{m_{part}} \pm \vec{v} \quad (3.15)$$

avec  $v$  la vitesse initiale de l'ion avant son accélération par le champ d'extraction. Pour la particule 2,

$$\vec{v}_{part} = \frac{q_{part} \cdot t \cdot \vec{E}_{Ext}}{m_{part}} - \vec{v}. \quad (3.16)$$

Après le temps de demi-tour  $\delta T_v$ ,  $\vec{v}_{part} = \vec{v}$  (avec  $\vec{v}$  dans la même direction que  $\vec{E}_{Ext}$ ). On obtient :

$$2 \times v = \frac{q_{part} \cdot \delta T_v \cdot E_{Ext}}{m_{part}} \quad (3.17)$$

Soit :

$$\delta T_v = \frac{2 \times m_{part} \cdot v}{q_{part} \cdot E_{Ext}}. \quad (3.18)$$

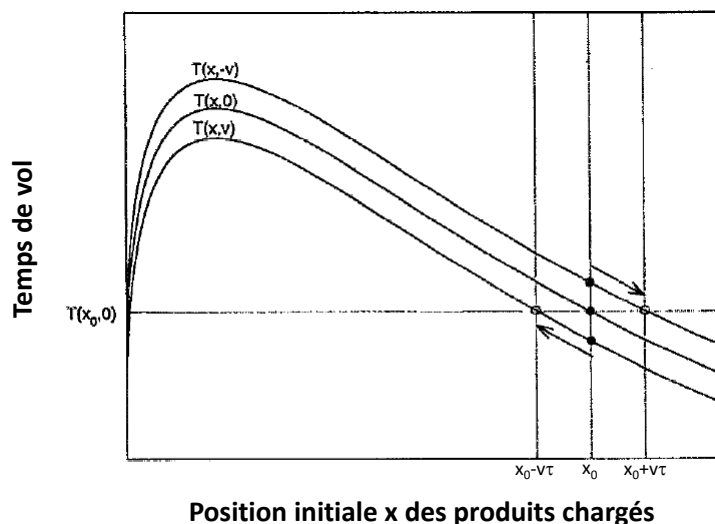
L'équation 3.18 montre que le temps de demi-tour  $\delta T_v$  ne dépend que de la vitesse initiale de la particule  $v$ , les autres valeurs étant fixes. Cela implique que plus  $v$  est important, plus la résolution est faible.

Cependant, il est possible d'appliquer la méthode d'extraction retardée permettant une focalisation spatiale corrigeant ainsi la dispersion due à la vitesse initiale des particules chargées. Le retard d'extraction a été étudié pour la première fois par Wiley et McLaren [148]. Une étude a également été réalisée par Chandezon et collaborateurs [149] sur le spectromètre de masse à temps de vol de COLIMACON dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres. Le principe de fonctionnement de l'extraction retardée est simple. Les particules sont ionisées par les projectiles dans la zone d'interaction où le champ d'extraction pulsé  $V_{Ext}$  est maintenu à 0 V après le passage des ions projectiles pendant un temps  $\tau$  (le retard d'extraction) généralement de quelques  $\mu s$ . En considérant 3 particules de même masse  $m$ , de même charge  $q$ , de même position initiale  $x_0$  (correspondant à la distance entre la grille à la fin de la zone d'accélération et la position où a été formée la particule chargée) mais ayant une vitesse initiale  $-v$ , 0 et  $v$  alors à la fin du retard d'extraction  $\tau$ , les 3 particules seront situées respectivement aux positions  $x_0 + v \cdot \tau$ ,  $x_0$  et  $x_0 - v \cdot \tau$ . La vitesse  $-v$  est opposée à la direction du détecteur. La figure 3.17 montrent les courbes de temps de vol associées à un retard d'extraction  $\tau$  pour les 3 particules de vitesse initiale  $-v$ , 0 et  $v$ . Si  $\tau$  est défini de manière appropriée, alors il est possible que les temps de vol  $T(x, v)$  des 3 particules soient égaux (équation 3.19).

$$T(x_0 + v \cdot \tau, -v) = T(x_0, 0) = T(x_0 - v \cdot \tau, +v) \quad (3.19)$$

La figure 3.18 réalisée par Chandezon et collaborateurs [149] pour un proton montre l'effet de la variation de la tension d'extraction  $V_{Ext}$  lors de l'application d'une extraction retardée. Il apparaît distinctement



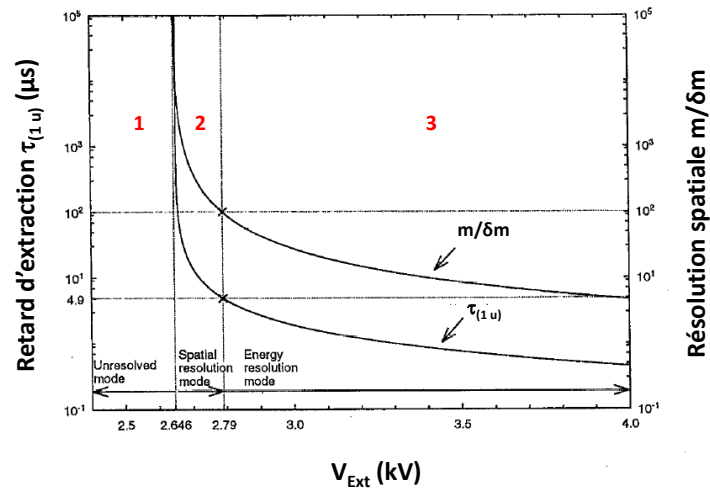


**Figure 3.17 :** Courbes représentant l'effet de focalisation obtenu pour un retard d'extraction  $\tau$  des particules chargées de temps de vol  $T$ . Les temps de vol des espèces chargées sont tracés pour trois vitesses différentes  $-v$ ,  $0$  et  $v$ . Les données de ces courbes sont issues d'une publication de Chandezon et collaborateurs [149].

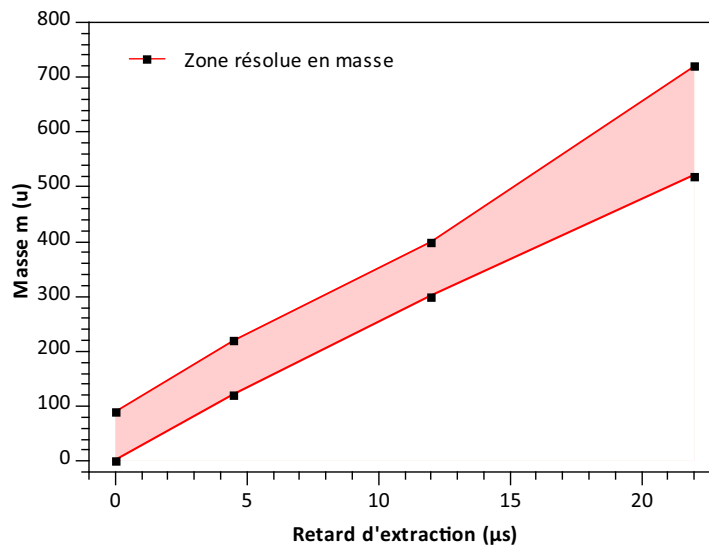
trois régions de  $V_{Ext}$  pour lesquelles l'application de  $\tau$  modifie le mode de fonctionnement du spectromètre de masse à temps de vol. Pour des tensions d'extraction inférieures à 2,646 kV, il n'est pas possible d'appliquer la méthode du retard d'extraction. C'est le mode non-résolu. Pour  $2,646 \text{ kV} \leq V_{Ext} \leq 2,79 \text{ kV}$ , le système d'extraction est en mode de résolution spatiale où la résolution  $\frac{m}{\delta m} \geq 100$ . Le troisième mode de fonctionnement, appelée mode de résolution en énergie, correspond aux valeurs  $V_{Ext}$  supérieures à 2,79 kV. La résolution spatiale y décroît, de même que la valeur du retard d'extraction. La tension d'extraction  $V_{Ext}$  utilisée avec le dispositif COLIMACON est de 2,681 V. Elle se situe dans la zone de résolution spatiale.

Le choix du retard d'extraction  $\tau$  des particules chargées est donc important car il peut à la fois focaliser et défocaliser les particules. Ainsi,  $\tau$  étant choisi en fonction d'une masse spécifique, l'effet de focalisation se limite à une certaine gamme de masse. La figure 3.19 montre les gammes de masse pour lesquelles la résolution est améliorée en fonction du retard d'extraction appliqué. L'évolution de la gamme de masse résolue en fonction du retard d'extraction a un comportement linéaire. Cependant, l'amélioration de la résolution sur la zone comprise entre les deux courbes rouges de la figure 3.19 se fait au détriment de la résolution pour les particules de masse inférieure. Ces dernières étant plus légères, elles dérivent sur une plus grande distance qui ne peut plus être compensée par le principe d'extraction retardée. Pour des retards d'extraction important, une perte du signal pour les particules de masses faibles, typiquement inférieures à 20 u, est observée. En effet, elles ont une vitesse suffisante pour sortir de la zone d'extraction ou heurter les parois du tube de temps de vol et ne peuvent donc plus être détectées.

La figure 3.20 montre un exemple de l'évolution de la résolution sur les spectres de masse de l'interaction entre des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 1,2 keV sur une distribution d'agrégats neutres d'anthracène. La courbe bleue montre la région correspondant au monomère cationique d'anthracène ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$ ) après l'application d'un délai  $\tau$  de 4,5  $\mu\text{s}$  et la courbe verte montre la région correspondant au dimère cationique d'anthracène ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]_2^+$ ) après l'application d'un délai  $\tau$  de 12  $\mu\text{s}$ . Dans les deux cas, une amélioration de la résolution est observée. Lorsque le délai est de 0  $\mu\text{s}$ , le pic associé aux dimères  $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]_2^+$  correspond à de multiples

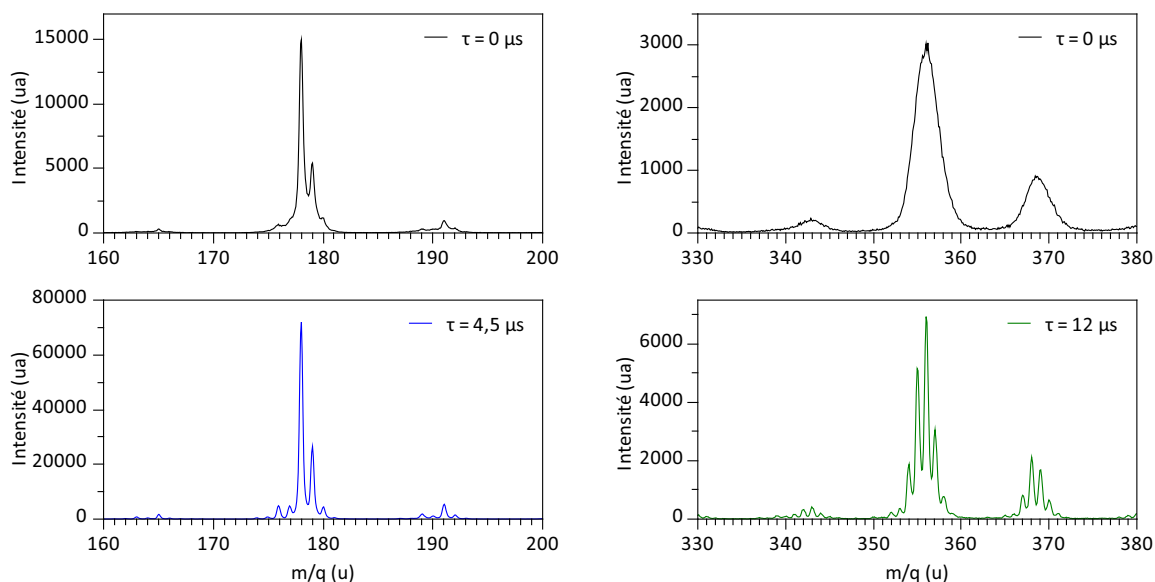


**Figure 3.18 :** Courbes de retard d'extraction  $\tau$  et de résolution spatiale  $\frac{m}{\delta m}$  réalisées par Chandezon et collaborateurs [149] pour un proton ( $m = 1 u$ ,  $q = 1$ ) en fonction de la tension d'extraction  $V_{Ext}$ . La région 1, pour  $V_{Ext} < 2,646$  kV, correspond au mode non résolu du système d'extraction. La région 2, où  $2,646$  kV  $\leq V_{Ext} \leq 2,79$  kV, correspond au mode de résolution spatiale du dispositif. La tension d'extraction utilisée au cours de cette thèse est de  $2,681$  kV et se situe dans cette région de résolution spatiale. Au-delà de  $V_{Ext} = 2,79$  kV, le dispositif fonctionne en mode de résolution en énergie et il correspond à la région 3.



**Figure 3.19 :** Zone résolue en masse permettant de séparer les produits cationiques de masse  $m$  et  $m+1$  formés lors de l'interaction.

contributions (isotopes, pertes d'atomes d'hydrogène, ...) qui ne peuvent pas être distinguées. L'application d'un délai de  $12 \mu\text{s}$  permet de séparer les différentes contributions de chaque produit cationique.



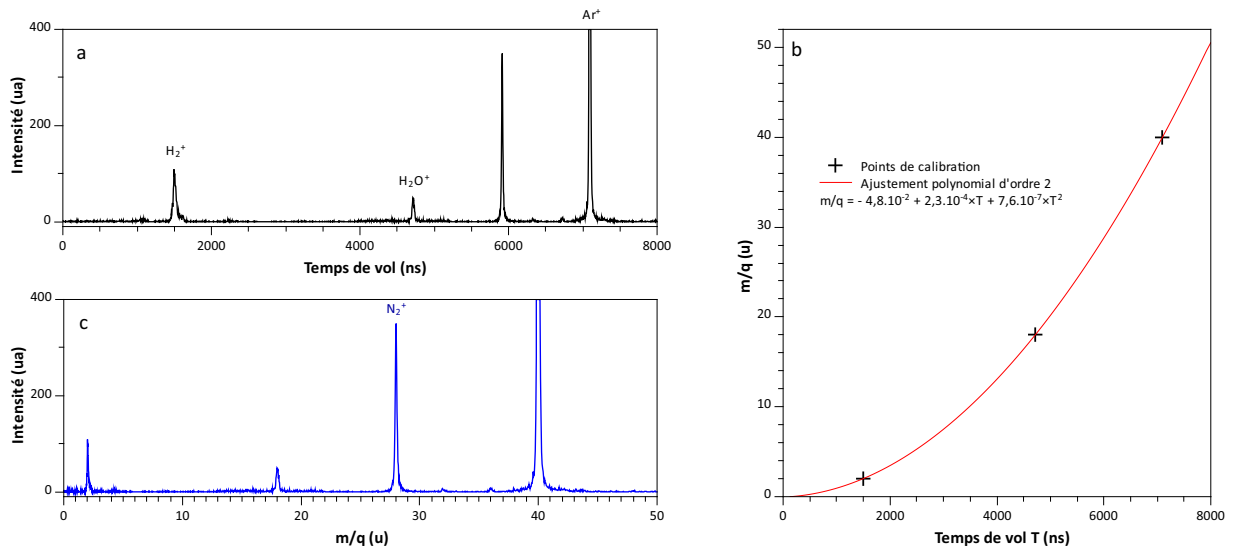
**Figure 3.20** : Spectres de masse en fonction du délai  $\tau$  issus de la collision entre des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de  $1,2 \text{ keV}$  sur une distribution d'agrégats neutres d'anthracène. Les courbes en noir correspondent aux spectres de masse où  $\tau = 0 \mu\text{s}$ . La courbe en bleu montre le spectre de masse dans la région du monomère cationique d'anthracène ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$ ) après l'application d'un délai  $\tau$  de  $4,5 \mu\text{s}$ . La courbe en vert montre le spectre de masse dans la région du dimère cationique d'anthracène ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]_2^+$ ) après l'application d'un délai  $\tau$  de  $12 \mu\text{s}$ .

#### 3.5.3.4 Acquisition des spectres

La carte d'acquisition enregistre le temps d'arrivée de chaque ion détecté. Elle reçoit pour chaque cycle d'extraction d'une période  $T_{\text{extraction}}$  un signal logique Start, issu du générateur de pulse donnant l'origine des temps à l'acquisition, et un ou plusieurs signaux Stop correspondant à la détection des particules chargées. Le temps de vol est mis en ligne par pas de  $1$  ou  $2^n$  ns de largeur, avec  $n$  un entier supérieur ou égal à  $0$ , correspondant à un canal et permettant de réaliser un spectre de temps de vol. Il est possible d'y voir en temps réel le nombre de particules chargées détectées en fonction de leur canal. Les temps de vol sont également enregistrés dans une liste. Cependant, pour connaître la nature des produits cationiques formés au cours de l'interaction, il est nécessaire de calibrer en masse le spectre de temps de vol. Plus précisément, la calibration se fait en fonction du rapport  $\frac{m}{q}$ , avec  $m$  la masse de la particule détectée en unité de masse atomique et  $q$  son nombre de charge. L'équation 3.10 montre que le temps de vol  $T$  est proportionnel à la racine du rapport masse sur charge (équation 3.20).

$$T \propto a\sqrt{\frac{m}{q}} + b \quad (3.20)$$

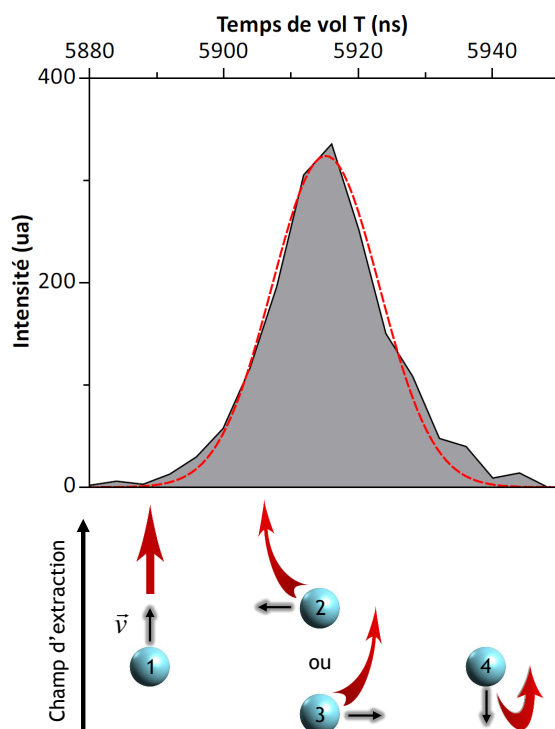
avec  $a$  et  $b$  des constantes à déterminer à partir de pics observés sur le spectre de temps de vol servant de référence.



**Figure 3.21 :** a) Le spectre de temps de vol du gaz résiduel obtenu expérimentalement après interaction avec des ions  $^{40}\text{Ar}^+$  à 1,2 keV; b) La courbe de calibration  $\frac{m}{q} = f(T)$  réalisée à partir d'un ajustement polynomial d'ordre 2; c) Le spectre de masse associé à cette calibration. Les intensités sont données en unité arbitraire (ua).

Les pics visibles sur le spectre de temps de vol (figure 3.21a) lors de l'ionisation du gaz résiduel à température ambiante par le faisceau projectile d'ions  $^{40}\text{Ar}^+$  à une énergie de 1,2 keV sont aisément identifiables car ils sont associés aux molécules qui composent l'atmosphère ou aux gaz et aux molécules précédemment étudiés. Ainsi, ils permettent de réaliser la calibration à partir d'une série de points donnant la correspondance entre le temps de vol et le rapport  $\frac{m}{q}$ . Dans le cas présent, les différents points utilisés correspondent au  $\text{H}_2^+$ , à l' $\text{H}_2\text{O}^+$  et à l' $\text{Ar}^+$ . Comme cela est visible sur la figure 3.21b, un ajustement de ces points par une fonction polynomiale du second ordre permet de trouver la calibration adéquate. Cependant, le recours à une fonction polynomiale d'ordre supérieure est souvent nécessaire et corrige l'erreur dans l'ajustement liée à l'inhomogénéité des champs appliqués dans le dispositif. En appliquant la fonction polynomiale, le spectre de temps de vol se transforme en un spectre de masse associant à chaque pic un rapport  $\frac{m}{q}$  (figure 3.21c). Ainsi, nous identifions le pic de  $\text{N}_2^+$  dont le temps de vol est environ de 5850 ns.

Les pics de temps de vol ont généralement une forme de fonction gaussienne dont la largeur temporelle détermine la résolution du spectromètre. Une partie de cette largeur temporelle s'explique par la largeur des faisceaux cible et projectile comme cela a été vu précédemment. Le recouvrement de ces deux faisceaux représente le volume d'interaction dont la taille influence la résolution. Si des particules chargées ont le même rapport  $\frac{m}{q}$  et la même vitesse  $\vec{v}$ , mais ont une position initiale différente, alors le temps de vol sera différent pour les deux particules. De même, le paquet d'ions ayant une largeur de l'ordre de la microseconde, si l'ionisation se produit au début du passage du paquet d'ions alors la particule chargée peut se déplacer dans la zone d'interaction ce qui modifie son temps de vol et impacte la résolution. À l'inverse, une ionisation ayant lieu à la fin du passage du paquet d'ions sera extraite directement après l'ionisation et n'aura pas le temps de se déplacer dans la ZI. De plus, les particules chargées peuvent acquérir une énergie cinétique liée à la vitesse de la particule  $\vec{v}$  (équation 3.1). La direction de  $\vec{v}$  se fait par

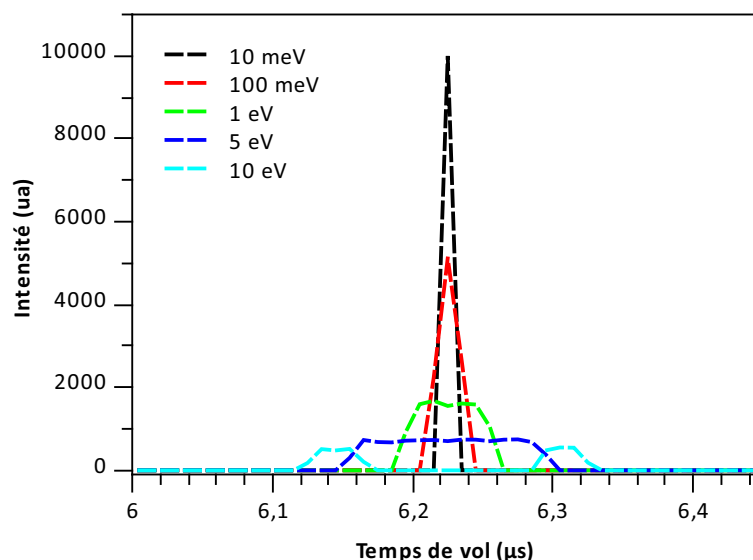


**Figure 3.22 :** Zoom sur le pic des ions  $N_2^+$  produits par la collision entre des ions  $^{40}Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV avec le gaz résiduel. Le spectre de temps de vol est représenté en noir et l'ajustement par une fonction gaussienne du pic correspond à la courbe en rouge.

une répartition isotrope et la figure 3.22 illustre les cas extrêmes où les molécules de  $N_2^+$  sont référencées de 1 à 4. Le cas numéro 1 correspond à un vecteur vitesse  $\vec{v}$  allant dans la direction du champ d'extraction  $\vec{E}_1$ . La particule chargée est donc extraite en direction du détecteur et contribuera à la partie des temps de vol plus courts. Les cas numéro 2 et 3 sont associés à un vecteur vitesse perpendiculaire au champ d'extraction  $\vec{E}_1$ . Dans ce cas, pour des fragments de même rapport  $\frac{m}{q}$  et de même  $E_C$ , par symétrie, leurs temps de vol sur le détecteur sera le même et contribuera à la partie centrale de la fonction gaussienne. Pour le cas numéro 4, la direction de la vitesse est opposée à celle du champ d'extraction. Par conséquent, l'atome doit effectuer un demi-tour et met plus de temps à atteindre le détecteur. Il correspond donc au temps de vol plus long, c'est-à-dire à la partie droite du pic.

Si la vitesse des particules chargées produites à la suite de l'interaction avec un ion projectile devient importante, comme c'est le cas lors d'une explosion coulombienne, la forme du pic n'est plus gaussienne car une partie des produits chargés n'est plus détectée. Le champ électrique de la zone d'extraction ne suffit plus à corriger leur trajectoire. Des simulations réalisées à partir du logiciel SIMION 8.0 [153] ont permis d'étudier l'évolution de la forme des pics de temps de vol pour différentes énergies cinétiques comprises entre 10 meV et 10 eV (figure 3.23). Ces simulations prennent en compte la géométrie et la plupart des conditions expérimentales du dispositif expérimental. Les temps de montée des électrodes d'extraction (sur lesquelles les tensions appliquées sont pulsées) n'ont pas été pris en compte. Le volume d'interaction correspondant au recouvrement des faisceaux cibles et projectiles a également été considéré

comme un point autour duquel les particules chargées s'éloignent de manière isotrope en fonction de leur énergie cinétique. La largeur des pics visibles sur la figure 3.23 augmente avec l' $E_C$  et, au-delà d'une certaine énergie, la forme des pics se creuse en leur centre. Ceci est dû au fait que les particules qui sont émises perpendiculairement à l'axe du tube de temps de vol peuvent toucher les bords de ce tube si leur  $E_C$  est trop importante. Cela correspond aux cas numéro 2 et 3 sur la figure 3.22. En conséquence, ces particules chargées ne sont pas détectées.



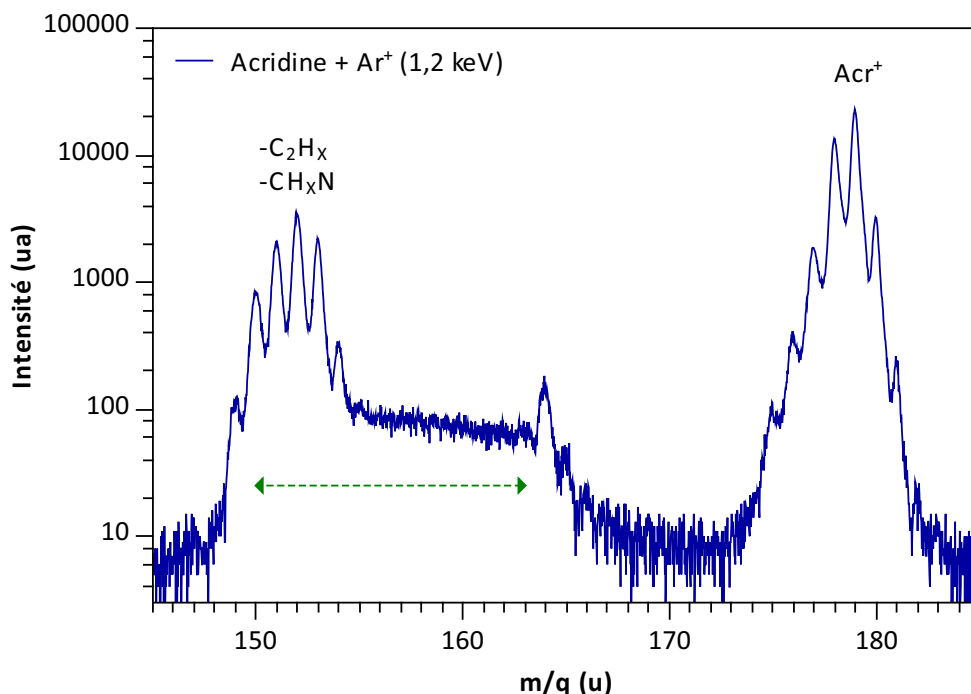
**Figure 3.23 :** Simulations des temps de vol pour des espèces chargées de rapport  $\frac{m}{q} = 28 u$  et ayant une énergie cinétique comprise entre 10 meV et 10 eV.

### 3.5.4 Évaporation retardée

Les processus de dissociation (évaporation d'atome(s) ou de groupement(s) neutre(s)) d'une molécule excitée se fait généralement à une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde. Cependant, une traîne sur le côté droit du pic vers les temps de vol plus longs peut être observée dans certains cas. Elle correspond à l'émission retardée d'un fragment neutre depuis une particule chargée lors de son extraction. Ce phénomène a déjà été observé dans des systèmes moléculaires complexes tels que le 5-bromouracile étudié au cours de mon master [154], un analogue de base nucléique spécifique de l'acide ribonucléique où la perte d'un groupement HNCO par le monocation de 5-bromouracile  $C_4H_3N_2O_2Br^+$  peut se faire par un processus d'évaporation retardée à une échelle de temps de la microseconde.

Le temps d'extraction des espèces chargées de la zone de collision jusqu'au tube de temps de vol est de l'ordre de la microseconde. Il est donc possible d'observer des processus métastables se produisant à cette échelle de temps. La figure 3.24 montre une traîne associée au phénomène d'évaporation retardée (correspondant à la flèche verte sur la figure) due à la perte d'un groupement  $C_2H_X$  (ou  $CH_XN$ ) par la molécule d'acridine simplement chargé  $C_{13}H_9N^+$ . L'acridine est un analogue azoté de l'antracène  $C_{14}H_{10}$ , un hydrocarbure aromatique polycyclique. La présence de cette traîne s'explique par la dissociation de l'ion  $C_{13}H_9N^+$  au cours de son extraction de la zone d'interaction par le champ électrique. Comme le temps de vol dépend de la masse de l'ion extrait, la molécule fille correspondant à la perte du groupement  $C_2H_X$

(ou  $\text{CH}_x\text{N}$ ) a un temps de vol plus long car la dissociation a lieu lors de l'extraction. Cela signifie que la molécule fille est dans un premier temps extraite avec la masse de la molécule parente  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}^+$  puis avec celle de la molécule fille.



**Figure 3.24 :** Spectre de masse dans la région de 145 u à 185 u montrant un épaulement vers les masses plus grandes dû à l'évaporation retardée d'un fragment neutre à la suite de l'interaction entre des ions  $\text{Ar}^+$  d'une énergie de 1,2 keV et des molécules isolées d'acridine  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ .

### 3.5.5 Mesure en coïncidence

La carte d'acquisition peut enregistrer les données de tous les produits chargés détectés pour chaque cycle d'extraction sous la forme d'une liste. Cette méthode permet l'étude en coïncidence des produits issus de l'interaction. Lors de chaque cycle d'extraction, ce mode d'enregistrement permet de répertorier les temps de vol d'arrivée de chaque particule chargée provenant de la collision d'un ion projectile avec un édifice moléculaire complexe. Dans des conditions d'acquisition particulières, il est possible d'affirmer que les produits détectés pour chaque cycle sont issus d'un seul et unique édifice moléculaire complexe. Grâce à ce système, en plus de connaître la nature des produits formés par l'interaction, il est aussi possible de mettre en évidence des corrélations entre des couples de fragments cationiques et de caractériser les voies de fragmentation spécifiques du système étudié.

La liste enregistre pour chaque cycle un nombre  $N$  de Stop, avec  $N$  un entier supérieur ou égal à 0. Un cycle avec un nombre de produits chargés  $N$  détectés correspond à un événement  $N$ -Stop de multiplicité  $N$ . Le traitement numérique du fichier en mode liste à partir du logiciel ROOT [155] créé par le CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire) permet de regrouper les événements en fonction du nombre de particules chargées détectées, c'est-à-dire en fonction du nombre de Stop. Il est ainsi possible de tracer un spectre 1-Stop correspondant principalement à la simple ionisation du système étudié et dont l'analyse

renseigne sur la désexcitation par évaporation d'atomes ou des molécules neutres. De la même façon, la détection de deux particules chargées lors d'un cycle d'extraction permet de construire un spectre 2-Stop qui rend compte majoritairement de la fragmentation du système doublement chargé. Et ainsi de suite. Ce raisonnement peut être appliqué aux différentes valeurs de  $N$  obtenues. Cependant, il est important de signaler que les spectres obtenus pour les différentes multiplicités dépendent de l'efficacité de détection. Or il a été vu précédemment que, dans le cas du détecteur de type Daly, trois grilles d'une transmission de 94% sont présentes dans le dispositif et les particules doivent les traverser. La transmission totale est donc de 83%. Cela implique que certains fragments peuvent être perdus dans le processus de détection. Lors de l'installation du détecteur sensible en position, les grilles situées à la fin de la zone d'extraction et à la fin de la zone d'accélération ont été remplacées par des grilles ayant une transmission de 83%. La transmission totale dans le cas du détecteur sensible en position est de 65% réduisant encore plus l'efficacité de détection. Le temps mort du détecteur de 60 ns est également à prendre en compte. En effet, si deux fragments ont un rapport  $\frac{m}{q}$  identique et possèdent une faible différence d'énergie cinétique, la différence de temps de vol  $\Delta T$  entre les deux fragments peut être inférieure à 60 ns. Le fragment ayant le temps de vol le plus long ne sera pas détecté car son arrivée sur le détecteur se fera durant la période de temps mort du détecteur.

### 3.5.5.1 Conditions d'acquisition

Pour réaliser des mesures en coïncidence, il est nécessaire de pouvoir estimer les coïncidences fortuites. C'est-à-dire la probabilité que plus d'un projectile du paquet d'ions ait interagi lors du même cycle d'extraction et que les fragments détectés soient issus d'événements différents. Il faut donc réduire au maximum le phénomène de coïncidences fortuites. Pour cela, une fréquence de plusieurs kHz est appliquée pour la pulsation de l'extraction et l'intensité du faisceau d'ions projectiles est réduite afin d'obtenir un taux de comptage de quelques dizaines de Hz. Le fait de travailler à un faible taux de comptage implique que le temps d'acquisition est relativement important. Il est généralement supérieur à 12 heures et cela dans le but d'obtenir une statistique suffisante sur les différentes voies de dissociation impliquées dans la désexcitation de la cible à la suite de son interaction. Dans ces conditions, un cycle d'extraction correspond à la collision d'un seul ion avec un système cible et la probabilité que deux interactions ion-cible se produisent est de l'ordre de 1%. Les probabilités fortuites suivent la loi de Poisson décrivant le comportement des événements qui se produisent aléatoirement au cours du temps. Il est donc possible de déduire le nombre d'événements fortuits à partir du nombre de produits chargés détectés  $N_{détectés}$  par rapport au nombre de cycles effectués lors de l'acquisition du spectre  $N_{Total}$  correspondant au nombre de Start (équation 3.21).

$$\lambda = \frac{N_{détectés}}{N_{Total}} \quad (3.21)$$

où  $\lambda$  est le nombre moyen de Stop par Start.

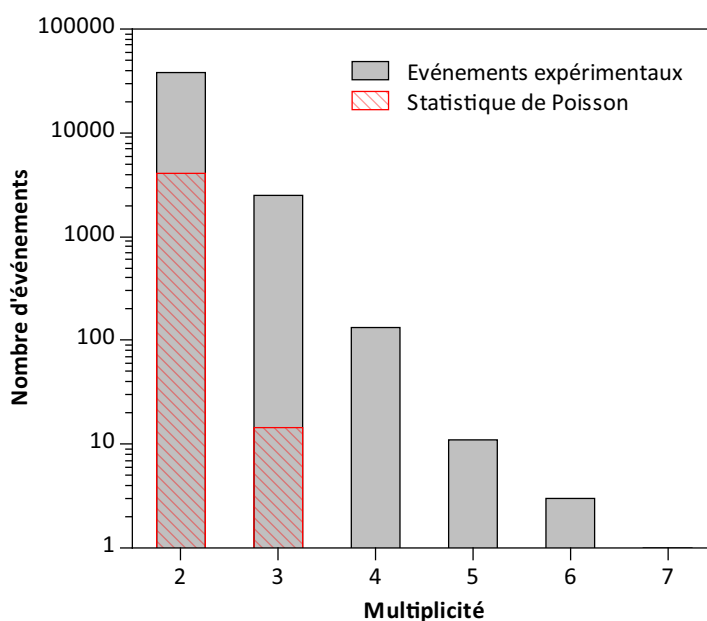
L'équation 3.22 donne, en fonction de la multiplicité  $k$ , la probabilité  $p(k)$  d'avoir une coïncidence fortuite.

$$p(k) = \frac{\lambda^k}{k!} \cdot e^{-\lambda} \quad (3.22)$$

La figure 3.25 indique le nombre d'événements dus à la statistique de Poisson (histogramme hachuré en rouge) et le nombre d'événements mesurés expérimentalement (histogramme en noir) en fonction de la multiplicité. La différence entre ces deux histogrammes donne le nombre de vrais événements. La figure 3.25 montre que les événements expérimentaux sont toujours plus nombreux que les événements statistiques et qu'ils représentent environ 90% des événements pour le cas des 2-Stop. La multiplicité



1 n'est pas représentée car il est impossible physiquement qu'un seul produit chargé provienne de deux systèmes différents. La transmission dans notre spectromètre de masse à temps de vol étant de 83% lors des mesures réalisées en coïncidence, cela réduit l'efficacité de détection et influe sur les données obtenues pour les différentes multiplicité. En effet, si pour un événement de multiplicité 2, un des produits chargés est arrêté par les grilles, alors le produit chargé restant est comptabilisé comme issu d'un événement de multiplicité 1.

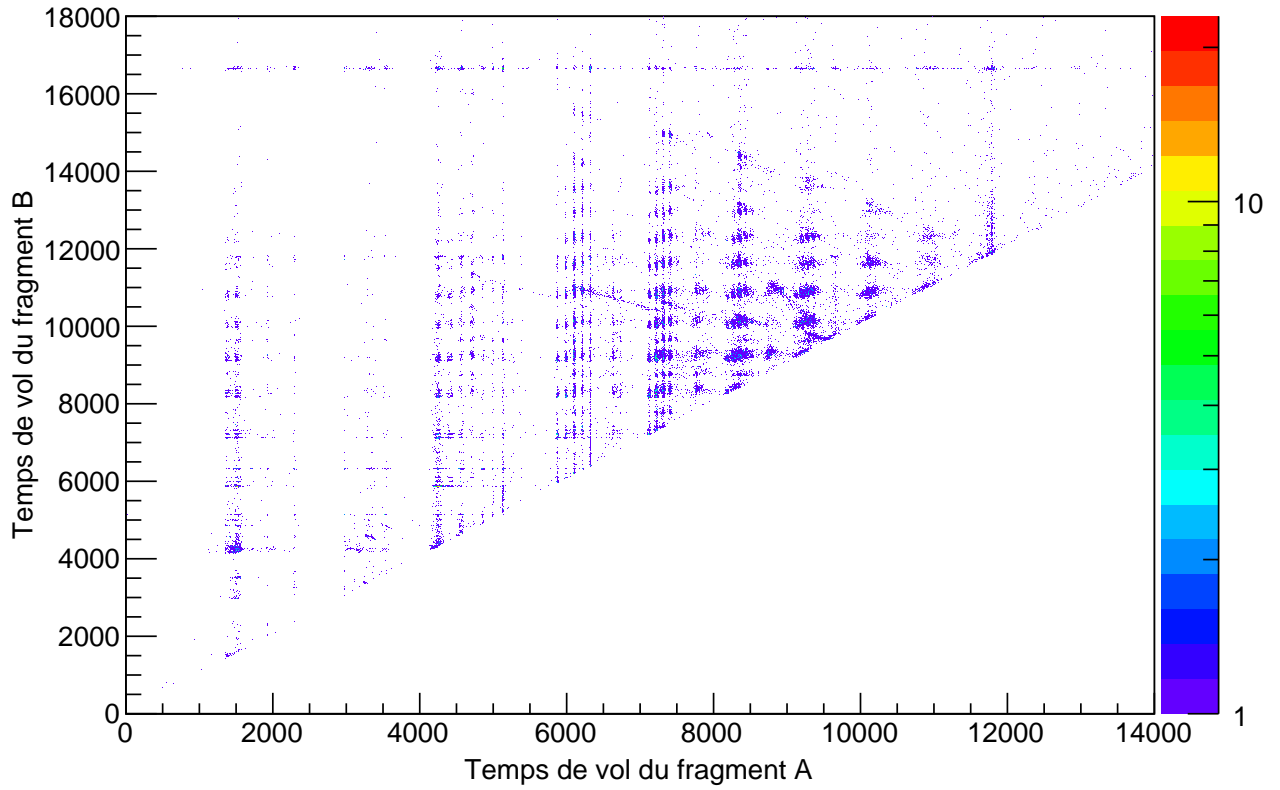


**Figure 3.25 :** Histogramme de l'évolution du nombre d'événements expérimentaux (en noir) et du nombre d'événements dus à la statistique de Poisson (en rouge) en fonction de la multiplicité. Les données expérimentales sont issues de l'interaction entre des ions  $Ar^{11+}$  à une énergie de 165 keV et des molécules de pyrène  $C_{16}H_{10}$  isolées.

#### 3.5.5.2 Carte de coïncidence

Lorsque deux produits chargés sont détectés par cycle d'extraction (spectre 2-Stop), il est possible de construire une carte de coïncidence donnant l'intensité des corrélations entre deux produits chargés (figure 3.26). L'axe des abscisses donne le temps de vol du cation le plus rapide (temps de vol du fragment A), c'est-à-dire celui ayant le temps de vol le plus court, et l'axe des ordonnées donne le temps de vol du cation le plus lent (temps de vol du fragment B).

La carte de coïncidence indique donc quels fragments proviennent d'un même système et renseigne sur sa dynamique de fragmentation. Chaque événement produit un point sur la carte de coïncidence. Lorsque les événements sont issus des deux mêmes fragments et que l'intensité est suffisante, il est possible d'observer des îlots de corrélation sur la carte. L'étude de l'intensité de ces îlots renseigne sur les différents processus de fragmentation survenant lorsque la molécule étudiée est au moins doublement chargée (équation 3.23). L'étude de la pente d'un îlot (équation 3.24) permet de définir le processus de fragmentation impliquée dans la formation des deux fragments [156].



**Figure 3.26 :** Carte de coïncidence des fragments issues de l'interaction entre des ions  $Ar^{11+}$  à une énergie de 165 keV et des molécules de pyrène  $C_{16}H_{10}$  isolées. Les temps de vol des fragments sont donnés en nanoseconde. L'échelle de couleur à droite de la carte de coïncidence renseigne sur l'intensité des corrélations des couples  $A^+/B^+$ .

$$AB^{q+} = A^{qA+} + B^{qB+} \quad (3.23)$$

$$pente = -\frac{\Delta T_B}{\Delta T_A} = -\frac{m_B \cdot v_B}{q_B} \times \frac{q_A}{m_A \cdot v_A} \quad (3.24)$$

Au cours de cette thèse, des mesures de la pente d'îlots ont été réalisées pour les dications des molécules de 5-bromouracile [154] et de  $\beta$ -alanine [157]. Elles ont permis d'obtenir des informations sur la dynamique de fragmentation de ces systèmes doublement chargés.

La carte de coïncidence peut aussi être utilisée pour les spectres 3-Stop ou supérieurs mais cela implique de sélectionner un fragment spécifique ou une gamme de temps de vol pour ensuite tracer la carte de coïncidence correspondante. Il est ainsi possible de voir les coïncidences ayant lieu avec le fragment sélectionné. Il est important de préciser que l'information obtenue par les pentes ne donne plus accès à la dynamique de fragmentation. Un diagramme de Dalitz permet de remonter à la cinématique d'une fragmentation à trois corps [158] mais cette technique n'a pas été utilisée au cours de cette thèse.

### 3.6 Bilan

Le dispositif COLIMACON utilisé pour la réalisation des expériences est un appareil de faisceaux croisés couplé à un spectromètre de masse à temps de vol. Il permet la production de cibles neutres en phase gazeuse sous la forme d'un jet de molécules isolées ou bien d'une distribution d'agrégats grâce à une source d'agrégation gazeuse. Les cibles peuvent être produites à partir d'une poudre à évaporer, d'un liquide ou d'un gaz et peuvent ensuite croiser un faisceau d'ions projectiles issu d'une source à Résonance Cyclotronique Électronique ou d'un canon à ions.

Les particules cationiques produites à la suite de l'interaction entre les faisceaux pulsés d'ions projectiles et les faisceaux cibles sont extraites de la zone de collision par deux champs électriques respectant le principe de Wiley-McLaren [148]. Le temps de vol des produits chargés positivement dépend de leur masse  $m$  et de leur charge  $q$ . Leur séparation en fonction du rapport  $\frac{m}{q}$  est réalisée lorsqu'ils traversent un tube de temps de vol libre de tout champ. La détection des espèces chargées se fait par un détecteur de type Daly [149–151], dont l'efficacité est indépendante de la masse, ou bien par un jeu de galettes de microcanaux porté à une haute tension de -10 kV. Le système d'acquisition peut enregistrer les données de tous les produits chargés détectés pour chaque interaction entre un ion projectile et un édifice moléculaire cible permettant l'étude des corrélations entre plusieurs fragments chargés issus de l'interaction.

# Étude de l'interaction entre des ions de basse énergie et des systèmes isolés

# 4

## Sommaire

<b>4.1</b>	<b>Désexcitation des molécules isolées de HAP</b>	<b>65</b>
4.1.1	Stabilité de la molécule	66
4.1.2	Effet de la charge et du projectile	69
4.1.3	Fragmentation statistique	70
4.1.3.1	Déshydrogénation	71
4.1.3.2	Évaporation de groupement $C_2H_X$	73
4.1.3.3	Voies de fragmentation privilégiées	76
4.1.3.4	Fragmentation retardée	79
4.1.4	Fragmentation non-statistique	82
<b>4.2</b>	<b>Effet de la présence d'atomes d'azote</b>	<b>84</b>
<b>4.3</b>	<b>Bilan</b>	<b>88</b>

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur les molécules isolées d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs analogues azotés en interaction avec les ions de basse énergie. Peu d'études existent sur ce type d'interaction comme cela a été dit en introduction de cette thèse et les résultats présentés dans ce chapitre sont parmi les premiers portant sur la dynamique de fragmentation réalisés avec une mesure en coïncidence des fragments. Comme les molécules sont étudiées sous leur forme isolée, c'est-à-dire sans la présence d'un environnement autour de ces molécules, il ne peut pas y avoir de processus de réactivité induisant une croissance moléculaire par l'interaction des ions projectiles avec ces systèmes simples. Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents mécanismes impliqués par la collision et l'importance des caractéristiques du projectile afin de mieux appréhender par la suite le processus de croissance.

## 4.1 Désexcitation des molécules isolées de HAP

Lorsqu'une molécule est excitée, que ce soit par la collision avec des électrons ou des ions ou encore par l'absorption de photons, elle se stabilise en évacuant son excès d'énergie par différents moyens. L'énergie peut être dissipée par l'émission de photons [137] ou d'électrons [159] gardant la molécule intacte, même si une isomérisation est possible. Si le transfert d'énergie est suffisant, il peut également se produire une fragmentation de la molécule par l'évaporation d'atomes ou de molécules (neutres ou chargés). Généralement, l'excès d'énergie au sein de la molécule après la collision est redistribué uniformément aux travers des différents degrés de liberté nucléaires de la molécule. Cette redistribution statistique de l'énergie se fait majoritairement à une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde. Dans ce cas, les voies de fragmentation les plus probables découlant de cette redistribution d'énergie sont celles ayant les énergies de dissociation les plus basses. Ces processus de désexcitation de la molécule correspondent à la fragmentation dite statistique. D'autres phénomènes de fragmentation ne sont pas dus à la redistribution de l'énergie

au sein du système. Ils sont alors dits non-statistiques et correspondent aux processus de fragmentation survenant avant la redistribution de l'énergie dans le système. Pour observer ce type de fragmentation non-statistique, il est nécessaire de faire un dépôt d'énergie important et localisé. C'est le cas lorsque le transfert d'énergie se fait par le pouvoir d'arrêt nucléaire de l'ion projectile, c'est-à-dire lors des collisions proches entre le projectile et les noyaux des molécules, typique des collisions avec des ions de basse énergie.

La molécule de pyrène, de formule chimique  $C_{16}H_{10}$  et constituée de quatre cycles benzéniques  $C_6H_6$  fusionnés, a été étudiée au moyen de différents projectiles et servira d'exemple pour décrire les mécanismes de fragmentation et de désexcitation de nature statistique ou non-statistique observés au sein des HAP à la suite de l'interaction avec des ions.

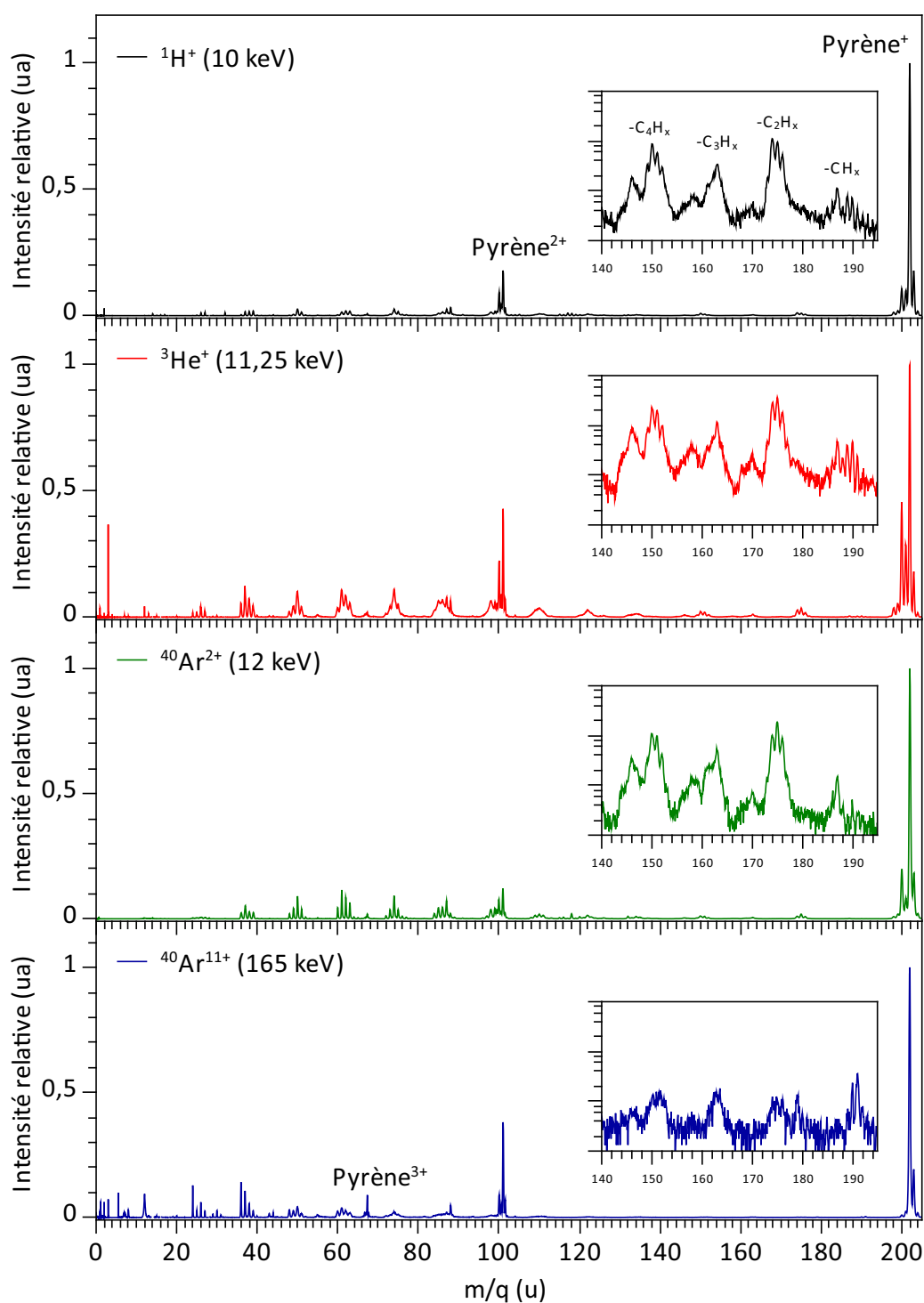
##### 4.1.1 Stabilité de la molécule

Avant de parler de la fragmentation de la molécule, on s'intéresse dans un premier temps à sa survie après avoir été soumise à un rayonnement ionisant. La figure 4.1 montre les spectres de masse de la molécule de pyrène après son interaction avec les ions  $^1H^+$  à une énergie de 10 keV,  $^3He^+$  à une énergie de 11,25 keV,  $^{40}Ar^{2+}$  à une énergie de 12 keV et  $^{40}Ar^{11+}$  à une énergie de 165 keV. Pour tous les spectres de masse, le pic le plus intense observé est celui de la molécule intacte simplement chargée  $C_{16}H_{10}^+$ . Il correspond à une simple capture électronique faite à un large paramètre d'impact en particulier pour les projectiles fortement chargés. Le dication de pyrène  $C_{16}H_{10}^{2+}$  représente également un signal important dans les spectres de masse et le trication de pyrène  $C_{16}H_{10}^{3+}$  est également visible sur ces spectres. Ces deux derniers pics sont dus à des collisions plus proches et sont associés à des multiples captures électroniques ou à des ionisations. Les pics associés aux cations de pyrène  $C_{16}H_{10}^{q+}$  avec  $1 \leq q \leq 3$  sont respectivement placés aux rapports  $\frac{m}{q} = 202$  u, 101 u et 67,33 u sur les spectres de masse.

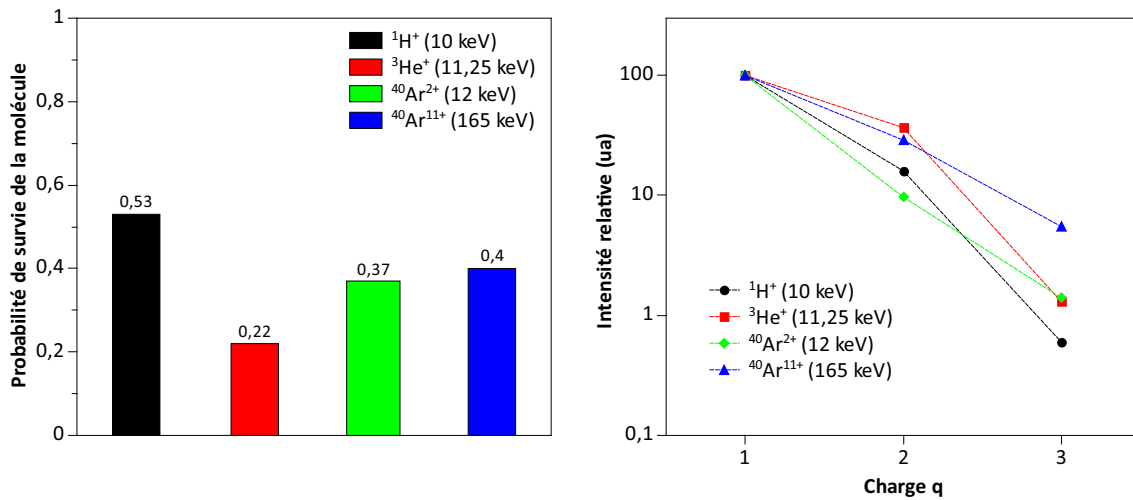
Le fait que ces ions  $C_{16}H_{10}^{q+}$  restent intacts à l'échelle de temps de l'expérience ( $\mu s$ ) montre qu'ils sont associés à un faible transfert d'énergie lors de la collision et qu'ils sont assez *froids* pour survivre sans fragmenter. Au-delà de  $q = 3$ , la molécule de pyrène atteint sa limite de stabilité thermodynamique [56], ce qui semble être confirmé par l'absence ou par un signal trop faible pour être observé de  $C_{16}H_{10}^{4+}$ . La présence de  $C_{16}H_{10}^{4+}$  a cependant été reportée dans le cas d'une interaction entre des ions  $Xe^{20+}$  à une énergie de 300 keV [73] et lors de collisions avec des électrons d'une énergie de 70 eV [47] à une faible intensité puisque le rapport du signal du produit  $C_{16}H_{10}^{4+}$  sur celui de  $C_{16}H_{10}^+$  est de  $2 \times 10^{-6}$ .

L'analyse des données expérimentales a permis d'obtenir les intensités relatives des états de charge  $q$  de la molécule de pyrène en fonction de l'ion projectile utilisé. L'histogramme à gauche de la figure 4.2 montre les intensités correspondant au signal attribué à la molécule intacte  $C_{16}H_{10}^{q+}$ . Il montre une importante survie de la molécule lors de collisions avec des protons d'une énergie de 10 keV signifiant que, bien que l'interaction se produise à un petit paramètre d'impact, le transfert d'énergie reste faible. L'ion  $He^+$  induit la fragmentation la plus importante de la molécule avec une survie de la molécule de 22% seulement. Dans le cas des ions  $Ar^{q+}$ , où deux états de charge  $q = 2$  et 11 ont été étudiés, la survie de la molécule est légèrement meilleure pour les ions  $Ar^{11+}$  que pour les ions  $Ar^{2+}$ . Cela peut s'expliquer par une ionisation à un plus large paramètre d'impact pour l'état de charge le plus important.

À droite de la figure 4.2, on observe que l'intensité relative du dication de pyrène ( $C_{16}H_{10}^{2+}$ ) est la plus importante dans le cas de l'ion  $He^+$  alors qu'elle devrait être plus importante dans le cas de l'ion  $Ar^{11+}$ . L'important signal pour la capture de 2 électrons par l'ion  $He^+$  a été observé lors d'une étude réalisée sur

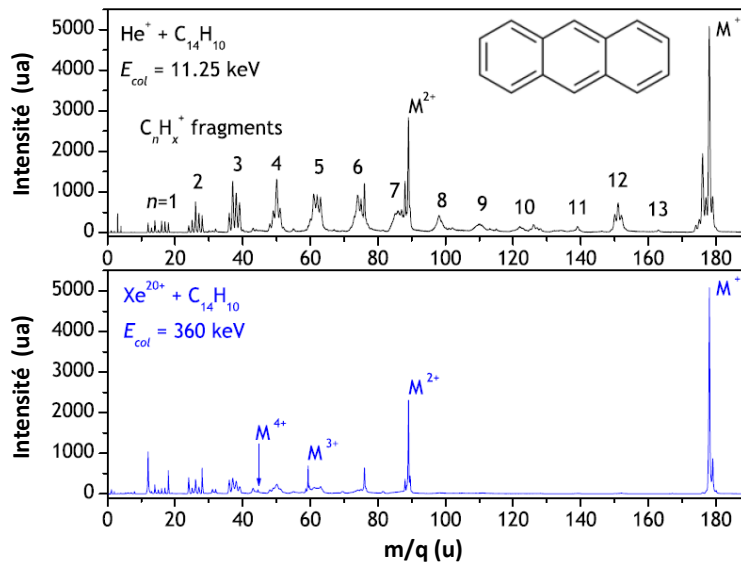


**Figure 4.1** : Spectres de masse issus de l'interaction entre des ions de basse énergie avec des molécules de pyrène  $C_{16}H_{10}$  isolées. Les intensités sont normalisées sur le pic parent (202 u). Les pics dont les rapports  $\frac{m}{q} = 16^+$ ,  $17^+$ ,  $18^+$ ,  $28^+$  et  $32^+$  sont associés aux cations  $O^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $N_2^+$  et  $O_2^+$  respectivement. Ils sont dus à la présence de gaz résiduel dans la zone d'interaction et leurs intensités ont été soustraites des spectres de masse. Pour chaque spectre de masse, un agrandissement de la zone entre 140 u et 195 u a été fait pour montrer les pertes de groupements hydrocarbonés comprenant entre 1 et 4 atomes de carbone.



**Figure 4.2 :** La figure de gauche montre la probabilité de survie de la molécule de pyrène en fonction de l'ion projectile utilisé. Cette probabilité prend en compte les différents états de charge de la molécule. La figure de droite présente les intensités des états de charge  $q$  de la molécule de pyrène en fonction de l'ion projectile. Les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité du pyrène simplement chargé  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$ .

la molécule d'anthracène  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  sous forme isolée [75]. La figure 4.3 montre les spectres de masse issus de l'interaction entre des molécules d'anthracène isolée et des ions  $\text{He}^+$  à une énergie de 11,25 keV ou des ions  $\text{Xe}^{20+}$  à une énergie de 360 keV. Il y est clairement visible que le signal pour le dication d'anthracène  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2+}$  est plus intense pour l'ion  $\text{He}^+$  que pour l'ion  $\text{Xe}^{20+}$ .



**Figure 4.3 :** Spectres de masse de l'interaction d'ions  $\text{He}^+$  à une énergie de 11,25 keV (spectre du haut) et d'ions  $\text{Xe}^{20+}$  à une énergie de 360 keV (spectre du bas) avec des molécules isolées d'anthracène  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  [75].

Plusieurs expériences réalisées sur les molécules d'eau [160], d'adénine [161] et de désoxyribose [162] ont mis en évidence les mêmes phénomènes de fragmentation importante et d'ionisation multiple à la suite de l'interaction avec l'ion  $\text{He}^+$  en comparaison des projectiles  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^{2+}$  et  $\text{C}^+$ . L'étude réalisée sur la molécule d'adénine ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ ) en collision avec les ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$  et  $\text{C}^+$  a montré que la fragmentation moléculaire de l'adénine est plus grande lors de son interaction avec le projectile  $\text{He}^+$  [161]. La raison de cette importante fragmentation est donnée par l'écart en énergie ( $\sim 13$  eV) entre l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée de l'adénine et l'état de plus basse énergie de l'ion  $\text{He}^+$ . En considérant que cette énergie est transférée dans la molécule, la fragmentation de la molécule devient fortement probable. De plus, le transfert de charge pouvant se faire par le mécanisme de neutralisation de type Auger, cela peut expliquer le signal important observé avec l'ion  $\text{He}^+$  pour le dication d'adénine ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5^{2+}$ ) en comparaison des projectiles  $\text{H}^+$  et  $\text{C}^+$ . Lors de ce mécanisme, un électron Auger neutralise l'ion  $\text{He}^+$  et l'excès d'énergie est utilisé pour émettre un second électron. De la même manière que pour l'adénine, la fragmentation significative de la molécule de pyrène et son important signal observé pour le dication vont dans le sens du scénario proposé par Alvarado et collaborateurs [160, 161].

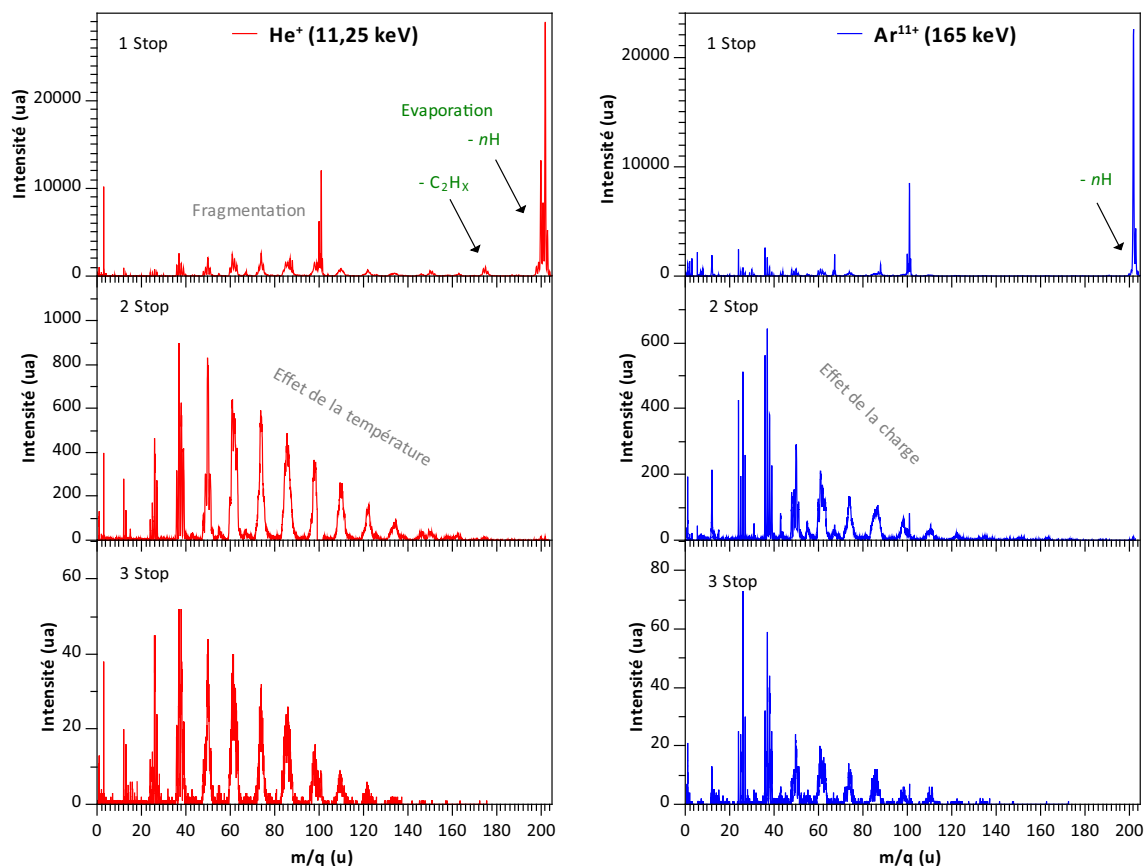
Le signal du trication de pyrène est plus intense dans le cas de l' $\text{Ar}^{11+}$  car l'état de charge de l'ion permet de réaliser plus facilement des ionisations multiples. La capture de trois électrons à la cible implique un paramètre d'impact plus petit. Le dépôt d'énergie dans le système dépend du paramètre d'impact pouvant mener à différents états de charge de la molécule cible.

#### 4.1.2 Effet de la charge et du projectile

Une étude en fonction du nombre de produits chargés détectés par cycle d'extraction ( $N$  produit(s) chargé(s) =  $N$ -Stop) permet de rendre compte des processus de fragmentation privilégiés lors des collisions à grand paramètre d'impact (1-Stop) ou lors de collisions plus pénétrantes (2 et 3-Stop). La figure 4.4 montre les spectres de masse de 1 à 3-Stop pour la molécule de pyrène après son interaction avec des ions  $\text{He}^+$  et  $\text{Ar}^{11+}$ . Dans le cas où un seul produit chargé est détecté (spectre 1-Stop), le signal le plus important correspond à l'ionisation simple ou multiple de la molécule de pyrène pour les deux ions projectiles. Des séries de pics  $\text{C}_n\text{H}_x^{q+}$  issues de l'évaporation d'atomes ou de molécules neutres de la molécule sont également détectées et ces séries sont nettement plus intenses pour l'ion  $\text{He}^+$  que pour l'ion  $\text{Ar}^{11+}$ . La survie de la molécule étant plus faible de le cas de l'interaction avec des ions  $\text{He}^+$ , il est logique d'observer un plus grand nombre de fragments que dans le cas du projectile  $\text{Ar}^{11+}$ . L'ion  $\text{He}^+$  transfère plus d'énergie dans le système que le projectile  $\text{Ar}^{11+}$  et cela se traduit par la formation d'une distribution en cloche des séries  $\text{C}_n\text{H}_x^{q+}$  avec  $1 \leq n \leq 14$  correspondant à une fragmentation guidée par l'énergie interne de la molécule ionisée. Le signal correspondant à l'évaporation d'atomes d'hydrogène et de groupement  $\text{C}_2\text{H}_x$  correspondant aux voies de dissociations de plus basses énergies [56] est également plus intense dans le cas de l'ion  $\text{He}^+$ .

Si l'on s'intéresse maintenant aux spectres 2 et 3-Stop, le signal devient bien plus important pour les petites masses et les fragments les plus intenses se situent dans les deux cas dans la série de pics  $\text{C}_3\text{H}_x^+$ . La trajectoire pénétrante des ions implique un transfert de charge et d'énergie plus grand et donne lieu à une fragmentation plus importante du pyrène. Sur la figure 4.4, il est possible de voir que les fragments produits à la suite de l'interaction avec l'hélium suivent une décroissance linéaire allant de  $\text{C}_3\text{H}_x^+$  à  $\text{C}_{13}\text{H}_x^+$ . Cette décroissance linéaire est due à un important transfert d'énergie, tandis que pour l'argon, où la décroissance est de forme exponentielle allant de  $\text{C}_3\text{H}_x^+$  à  $\text{C}_{11}\text{H}_x^+$ , la fragmentation est due à un important transfert de charge dans la molécule [75].





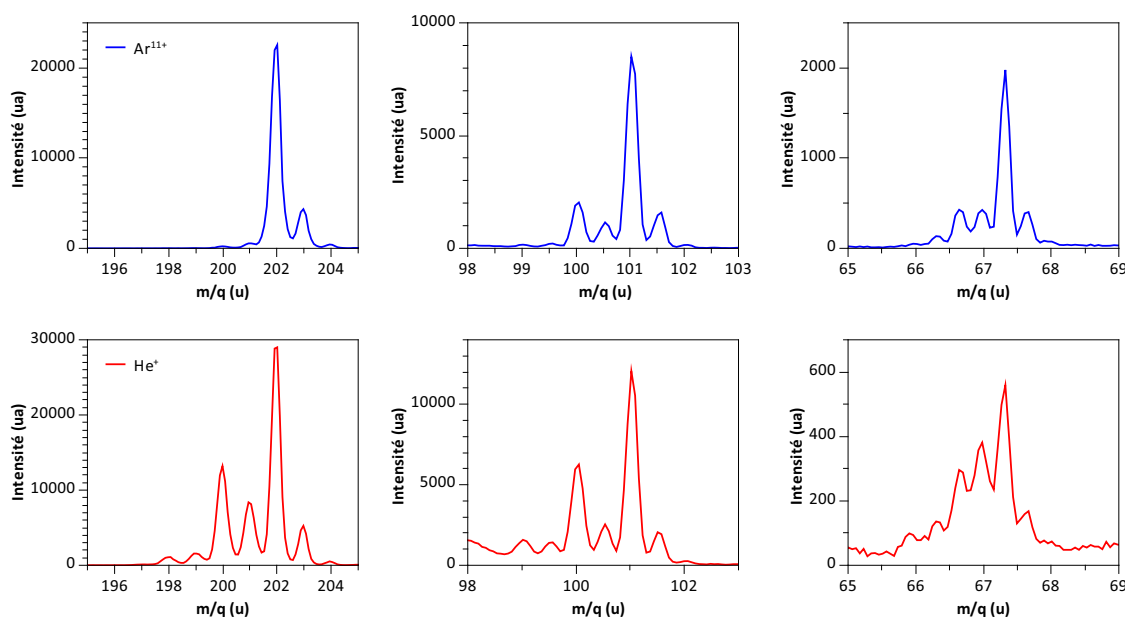
**Figure 4.4 :** Spectres de masse en fonction du nombre de produits chargés formés à la suite de l'interaction de la molécule de pyrène avec des ions  $\text{He}^+$  (à gauche) et  $\text{Ar}^{11+}$  (à droite). Les spectres 1-Stop correspondent à la détection d'un seul produit chargé lors de l'interaction entre un ion et une molécule de pyrène  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ , les spectres 2-Stop à la détection de deux produits chargés et les spectres 3-Stop à la détection de trois produits chargés.

### 4.1.3 Fragmentation statistique

La redistribution de l'énergie au sein du système peut mener à l'émission d'atomes ou de molécules neutres ou chargées. La perte d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène ou la perte de séries de fragments de type  $\text{C}_2\text{H}_x$ , avec  $1 \leq x \leq 4$ , correspondent aux voies de dissociation de plus basses énergies pour les HAP. Elles ont une barrière en énergie de l'ordre de 5 eV [56]. Les encarts dans la figure 4.1 montrent la présence de pertes de groupe  $\text{C}_2\text{H}_x$ . C'est dans le cas de l'hélium que cette perte est la plus intense car, comme cela a été vu précédemment, le dépôt d'énergie est important. Sur les quatre spectres, la perte d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène  $n\text{H}$  ( $1 \leq n \leq 5$ ) avec une préférence pour les  $n$  pairs par la molécule représente un signal important. Une analyse par spectrométrie de masse ne permet pas de déterminer sans ambiguïté si ces pertes d'atomes d'hydrogène se font par des émissions de type  $\text{H}_n$  ou alors par des émissions séquentielles d'hydrogène ( $\text{H} + \text{H} + \dots$ ). Cependant, les expériences de piégeage réalisées par Nourse et collaborateurs sur les molécules de pyrène et d'anthracène [70] ont montré que la perte d'atomes d'hydrogène par ces molécules se fait préférentiellement par l'émission séquentielle d'un seul atome d'hydrogène.

## 4.1.3.1 Déshydrogénation

La figure 4.5 montre les pertes  $nH$  pour la molécule de pyrène une, deux ou trois fois chargée pour des collisions avec des ions  $Ar^{11+}$  et  $He^+$ . On observe que le comportement de la perte d'atomes d'hydrogène est clairement dépendant de l'énergie transférée à la molécule. Une ouverture des voies de dissociation pour les pertes de plusieurs atomes d'hydrogène lorsque l'énergie d'excitation augmente a été observé pour la molécule de pyrène lors de son irradiation par des photons [71]. Dans le cas du monocation, les pertes d'atomes d'hydrogène sont faibles avec une légère préférence pour la perte de deux atomes d'hydrogène. Pour le dication et le trication, la perte de deux atomes d'hydrogène devient plus importante et le signal correspondant aux pertes  $nH$  augmente significativement. Pour autant, le nombre maximal d'atomes d'hydrogène émis par la molécule n'augmente pas avec la charge  $q$  de la molécule de pyrène. Il n'est pas observé de déshydrogénation complète de la molécule de pyrène. En effet, l'étude menée par West et collaborateurs montre qu'après la perte d'un ou deux atomes d'hydrogène par la molécule, l'évaporation d'un groupement acétylène se fera préférentiellement [71]. Ceci est cohérent avec les intensités faibles observées pour les pertes comprenant plus de deux atomes d'hydrogène. Au-delà de la perte de 5H pour le monocation et de 4H pour le di- et le trication, la désexcitation du système implique d'autres voies de dissociation telles que la perte d'un groupement  $C_2H_x$ .



**Figure 4.5** : Spectres de masse du pyrène une ou plusieurs fois chargé après interaction avec les ions  $Ar^{11+}$  et  $He^+$ . Les deux pics à droite du pic parent (202 u) sont les isotopes du pyrène comprenant un ou deux atomes de carbone  $^{13}C$ . Les figures à gauche, au centre et à droite présentent respectivement les intensités pour le monocation  $C_{16}H_{10}^+$ , le dication  $C_{16}H_{10}^{2+}$  et le  $C_{16}H_{10}^{3+}$  ainsi que les pertes d'atomes d'hydrogène associées.

Une étude de la déshydrogénation correspondant à la perte  $nH$ , avec  $1 \leq n \leq 5$ , en fonction de l'ion projectile a été réalisée et met en évidence la dépendance des pertes d'hydrogène en fonction de l'ion projectile et de la charge transférée à la molécule. Pour obtenir les intensités des pertes  $nH$ , il a été nécessaire de décorrélérer les contributions issues de l'isotope du carbone  $^{13}C$  pour les différents pics observés. Les données extraites de l'analyse partent du principe que la probabilité de perdre des atomes d'hydrogène est la même pour tous les isotopes. Comme la molécule de pyrène peut perdre jusqu'à 5 atomes d'hydrogène

et que son isotope  $^{13}\text{C}_{15}\text{H}_{10}$  représente 17,5% de l'intensité du pic principale  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  (le second isotope  $\text{C}_2^{13}\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  n'équivaut qu'à 1,4% du pic principal et n'a pas été pris en considération dans les calculs), le système d'équations suivant est obtenu :

$$I_{197}^{Exp} = I_{202}^{Init} \cdot \gamma_{5H} \quad (4.1)$$

$$I_{198}^{Exp} = I_{202}^{Init} \cdot \gamma_{4H} + I_{203}^{Init} \cdot \gamma_{5H} \quad (4.2)$$

$$I_{199}^{Exp} = I_{202}^{Init} \cdot \gamma_{3H} + I_{203}^{Init} \cdot \gamma_{4H} \quad (4.3)$$

$$I_{200}^{Exp} = I_{202}^{Init} \cdot \gamma_{2H} + I_{203}^{Init} \cdot \gamma_{3H} \quad (4.4)$$

$$I_{201}^{Exp} = I_{202}^{Init} \cdot \gamma_H + I_{203}^{Init} \cdot \gamma_{2H} \quad (4.5)$$

$$I_{202}^{Exp} = I_{202}^{Init} (1 - \gamma_H - \gamma_{2H} - \gamma_{3H} - \gamma_{4H} - \gamma_{5H}) + I_{203}^{Init} \cdot \gamma_H \quad (4.6)$$

$$I_{203}^{Exp} = I_{203}^{Init} \times (1 - \gamma_H - \gamma_{2H} - \gamma_{3H} - \gamma_{4H} - \gamma_{5H}) \quad (4.7)$$

avec  $I_m^{Exp}$  l'intensité du signal mesurée expérimentalement pour les produits cationiques de masse  $m$  formés à la suite de l'interaction des molécules de pyrène avec les ions projectiles,  $I_m^{Init}$  l'intensité initiale des produits cationiques de masse  $m$  avant la perte d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène et  $\gamma_{nH}$  la probabilité de perdre  $n$  atomes d'hydrogène par la molécule de pyrène (avec  $1 \leq n \leq 5$ ).

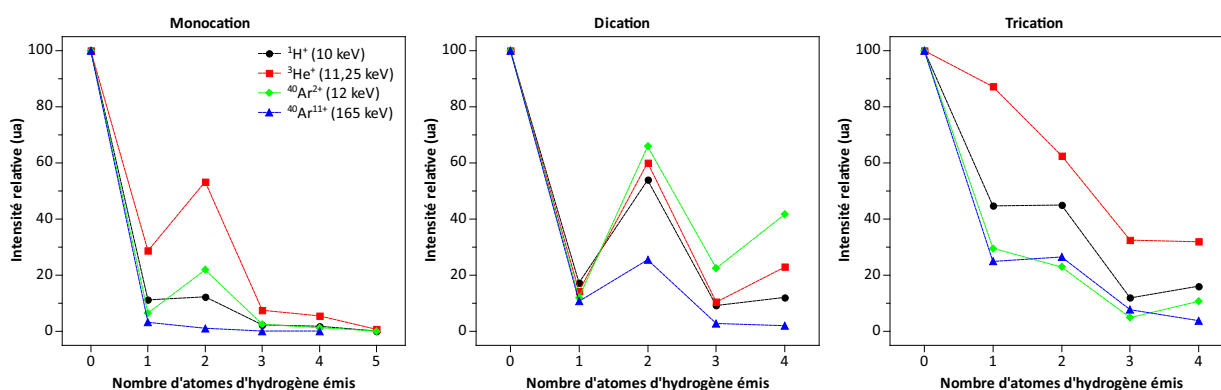
La résolution de ce système de 7 équations à 7 inconnues donne les  $\gamma_{nH}$  ainsi que les contributions des deux isotopes du pyrène  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  (202 u) et  $^{13}\text{C}_{15}\text{H}_{10}$  (203 u) permettant de vérifier la précision de nos mesures sachant que le rapport isotopique attendu est de 17,5%. Les valeurs obtenues sont affichées dans le tableau 4.1. Elles restent proches du rapport isotopique attendu et montrent que notre méthode de mesure des pertes hydrogènes est valide. L'écart entre la valeur attendue et la valeur expérimentale s'explique principalement par l'incertitude de mesure sur les intensités des pics. Les intensités sont mesurées au moyen d'un ajustement par des fonctions gaussiennes à partir du logiciel gratuit Fityk (version 0.9.8) [163].

**Tableau 4.1 :** Contributions isotopiques du pyrène  $^{13}\text{C}_{15}\text{H}_{10}$  mesurées expérimentalement.

Ion projectile	Contribution isotopique mesurée (en %)
$\text{H}^+$	18,3
$\text{He}^+$	18,7
$\text{Ar}^{2+}$	21,9
$\text{Ar}^{11+}$	20,2

Les résultats obtenus par la résolution du système d'équations sont donnés à la figure 4.6. Il est clairement visible que, si l'ion projectile utilisé est l' $\text{Ar}^{11+}$ , la perte d'atomes d'hydrogène pour le monocation de pyrène est de faible intensité. En effet, l'énergie transférée est faible car le transfert de charge se produit à un grand paramètre d'impact. En revanche, pour le dication et le trication de pyrène, la perte

de  $nH$  augmente car la distance d'interaction diminue. Dans les cas des ions  $H^+$ ,  $He^+$  et  $Ar^{2+}$ , l'énergie transférée au sein du système est importante dès le monocation car la charge du projectile est plus faible impliquant un petit paramètre d'impact. Par conséquent, pour les faibles états de charge du projectile, la perte d'atomes d'hydrogène devient importante en comparaison de l'ion  $Ar^{11+}$ . L'émission d'atomes d'hydrogène par la molécule varie avec l'énergie transférée dans le système. Pour le trication de pyrène, il est à noter que la probabilité de perdre un atome d'hydrogène est particulièrement intense avec l'ion  $He^+$  pouvant s'expliquer par une stabilité spécifique de l'espèce  $C_{16}H_9^{3+}$  après son interaction avec l'ion projectile. La réalisation de calculs pourrait éclairer cette hypothèse.



**Figure 4.6 :** Études de la perte d'atomes d'hydrogène en fonction de la charge de la molécule. Les intensités sont respectivement normalisées par rapport à l'intensité du pyrène simplement chargé  $C_{16}H_{10}^+$ , doublement chargé  $C_{16}H_{10}^{2+}$  et triplement chargé  $C_{16}H_{10}^{3+}$  de gauche à droite.

#### 4.1.3.2 Évaporation de groupement $C_2H_X$

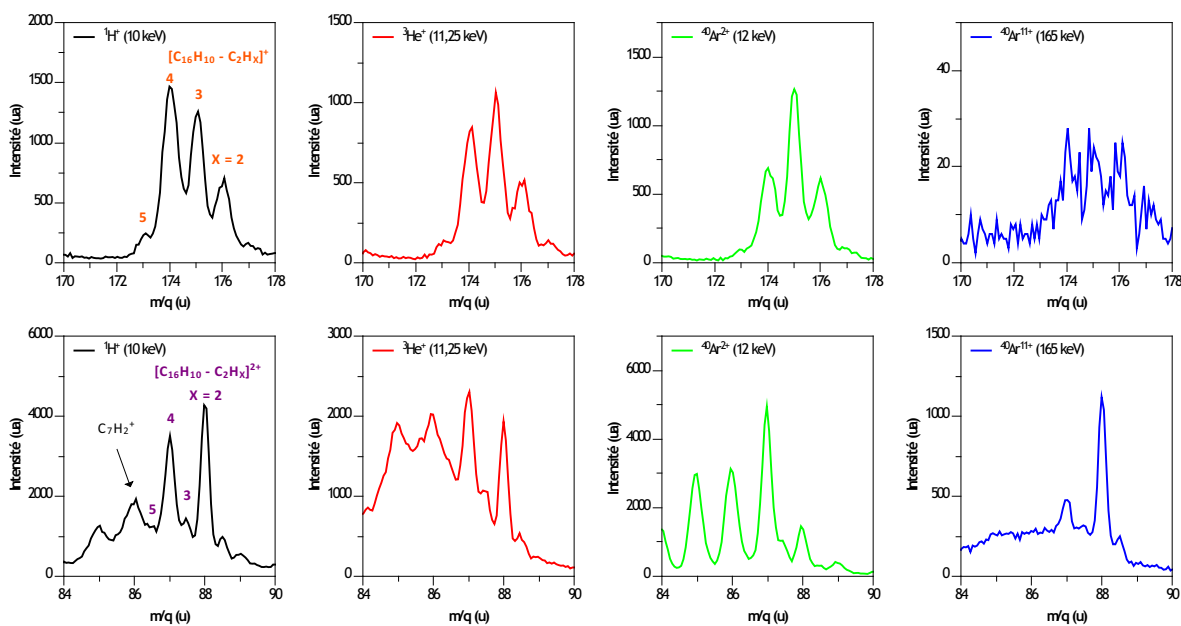
Le perte de groupements neutres de type  $C_2H_X$  est spécifique des molécules d'hydrocarbure aromatique polycyclique [9, 51]. Plus la taille de la molécule de HAP est grande, plus le processus d'évaporation est faible. Le nombre de degrés de liberté pour une molécule constituée de  $N$  atomes est de  $3N-6$ . Ainsi, les molécules de taille importante possèdent un plus grand nombre de degrés de liberté et peuvent redistribuer plus efficacement l'énergie qui leur a été transférée. L'énergie nécessaire pour évaporer des molécules d'acétylène de formule brute  $C_2H_2$  pour différentes molécules de HAP suite à leur ionisation par un rayonnement synchrotron a été mesurée expérimentalement par Jochims et collaborateurs [51]. Cela a mis en évidence que l'énergie nécessaire pour perdre une molécule de  $C_2H_2$  (- 26 u) augmente quand la molécule de HAP est de plus grande taille. Ces résultats sont en accord avec le travail de thèse réalisé par A. Ławicki [5] où la perte de groupement  $C_2H_X$  par la molécule de coronène isolée ( $C_{24}H_{12}$ ) n'est pas observée alors que le signal pour les pertes  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$  et  $C_2H_4$  est bien présent sur les spectres de masse dans le cas du pyrène ( $C_{16}H_{10}$ ) et de l'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ), l'intensité du signal étant plus importante dans le cas de l'anthracène.

Dans la thèse de A. Ławicki [5], il a également été montré que le phénomène d'évaporation de molécules  $C_2H_X$  devient plus important si le transfert d'énergie est élevé et lorsque la charge de la molécule de d'anthracène augmente. L'augmentation de l'état de charge de la molécule s'associe à une augmentation de l'énergie d'excitation. La figure 4.7 montre la perte de groupements neutres  $C_2H_X$  en fonction du nombre de charges portées par la molécule de pyrène. De la même manière que pour les pertes d'atomes

d'hydrogène, on observe que la perte de groupements neutres  $C_2H_X$  augmente de manière significative lorsque la charge (et donc l'énergie d'excitation) augmente. L'équation 4.8 représente la perte d'un groupement acétylène  $C_2H_2$  par la molécule de pyrène simplement chargée alors que l'équation 4.10 correspond à l'émission d'un cation  $C_2H_2^+$ .



Si la dissociation était liée à la charge, alors l'émission de fragments chargés  $C_2H_2^+$  devrait être observée en coïncidence avec le reste de la molécule de pyrène (équation 4.10) et le signal correspondant à la perte de  $C_2H_2$  devrait diminué. Ici, à l'inverse, la perte de  $C_2H_2$  devient plus importante pour le dication de pyrène indiquant que l'énergie interne est à l'origine de la fragmentation. On parle dans ce cas d'un effet lié à la température de la molécule.



**Figure 4.7 :** Évaporation d'un groupement  $C_2H_X$  par la molécule de pyrène simplement chargée  $C_{16}H_{10}^+$  et doublement chargée  $C_{16}H_{10}^{2+}$  à la suite de son interaction avec les ions  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ar^{2+}$  et  $Ar^{11+}$ . Les intensités correspondent uniquement aux spectres 1-Stop pour chaque projectile.

Sur la figure 4.7, la présence de pics correspondant à la molécule  $[C_{16}H_{10} - C_2H_X]^{2+}$  indique que les fragments doublement chargés du pyrène sont stables jusqu'à une échelle de temps de l'ordre de la microseconde (échelle de temps de l'expérience). Il est possible de dire à partir d'une étude de la largeur à mi-hauteur des pics si les produits associés à des rapports  $\frac{m}{q}$  entiers, c'est-à-dire 87 u et 88 u, sont une ou deux fois chargés. D'après l'équation 3.18, la résolution en temps  $\delta T$  des pics observés sur les spectres de temps de vol dépend de la charge  $q$  de l'espèce chargée extraite de la zone d'interaction correspondant aux deux cas extrêmes numéros 1 et 4 de la figure 3.22. Le cas numéro 1 correspond à l'émission du

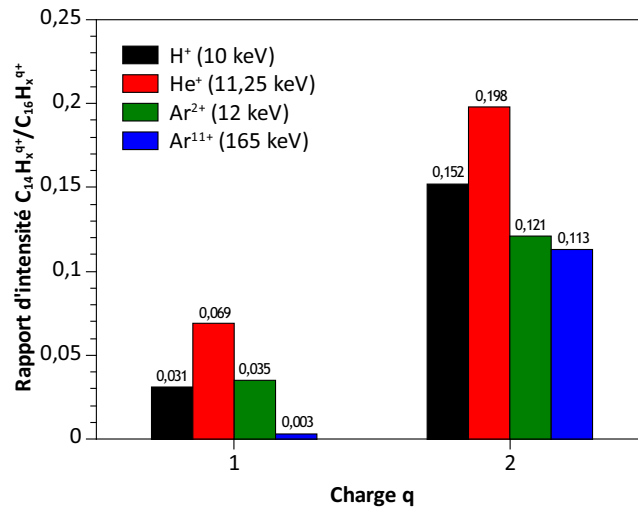
fragment dans la direction du détecteur et le cas numéro 4 correspond à une émission dans la direction opposée à celle du détecteur. La résolution en temps  $\delta T$  correspond à l'équation suivante :

$$\delta T = \frac{2 \times m \cdot v_0}{q \cdot E_{Ext}} \quad (4.12)$$

avec  $m$ , la masse de la particule chargée,  $v_0$  sa vitesse initiale et  $E_{Ext}$ , le champ d'extraction appliqué dans la zone d'interaction.

Si la particule est doublement chargée, la résolution sur le pic est meilleure et donc sa largeur à mi-hauteur est plus faible. En comparant la résolution pour les pics aux rapports  $\frac{m}{q} = 86$  u et 87 u (figure 4.7), il apparaît que le pic à 86 u est une espèce simplement chargée et que celui à 87 u est une espèce doublement chargée car le pic est mieux résolu. C'est à partir de ce principe que les pics simplement et doublement chargés ont pu être dissociés. Les pics possédant un rapport  $\frac{m}{q}$  demi-entier, par exemple 87,5 u et 88,5 u, sont attribués directement à des espèces doublement chargées.

La perte de  $C_2H_3$  (pic à  $175^+$ ) par la molécule de pyrène simplement chargée  $C_{16}H_{10}^+$ , sous la forme d'une molécule ou alors par l'évaporation d'un atome d'hydrogène (donnant l'espèce  $C_{16}H_9^+$ ) suivie par l'évaporation d'un groupement  $C_2H_2$ , correspond au signal le plus important. Pour les ions  $H^+$  et  $He^+$ , l'évaporation s'accroît et la perte de  $C_2H_4$  devient équivalente à celle de  $C_2H_3$  dans le cas de l'ion  $He^+$  et domine pour l'ion  $H^+$ . Cette observation est en accord avec le fait que le dépôt d'énergie au sein du système est plus important dans le cas de collisions proches. À l'inverse, l'évaporation de  $C_2H_X$  par le monocation de pyrène est quasiment absente dans le cas de l'interaction avec des ions  $Ar^{11+}$  puisque l'énergie transférée est faible. Pour le dication de pyrène  $C_{16}H_{10}^{2+}$ , les pertes d'un groupement  $C_2H_2$  (pic à  $88^+$ ) et  $C_2H_4$  (pic à  $87^+$ ) dominent le spectre dans cette gamme de masse.



**Figure 4.8 :** Évolution de la perte de groupements neutres  $C_2H_X$  par la molécule ionisée de pyrène en fonction de sa charge  $q$ . L'axe y donne le rapport des intensités des produits  $C_{14}H_X^{q+}$  sur celles des produits  $C_{16}H_X^{q+}$  pour les spectres 1-Stop.

L'évolution du rapport des intensités des produits  $C_{14}H_X^{q+}$  sur celles des produits  $C_{16}H_X^{q+}$  est montrée à la figure 4.8. On y observe que lorsque la charge du projectile augmente, les molécules chargées de pyrène

perdent moins de groupement  $C_2H_X$ . Pour le monocation de pyrène, la perte de  $C_2H_X$  est principalement due à l'énergie transférée dans la molécule, comme le démontre le très faible signal observé pour les fragments  $C_{14}H_X^+$  dans le cas de l'ion  $Ar^{11+}$  et à l'inverse un signal très important dans le cas des ions  $H^+$  et  $He^+$  où le paramètre d'impact est faible impliquant un transfert d'énergie important. Pour capturer deux électrons à la molécule de pyrène, les ions doivent avoir un paramètre d'impact plus proche encore. En conséquence, l'énergie transférée augmente et le signal correspondant à la perte de  $C_2H_X$  devient plus intense pour l'ensemble des ions utilisés.

La perte de molécules chargées  $C_2H_X^+$  peut également avoir lieu. Alors qu'une étude réalisée par Postma et collaborateurs [72] sur la collision de protons et de particules  $\alpha$  sur des molécules isolées d'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ) n'a pas mis en évidence de corrélation entre les fragments  $C_2H_2^+$  et  $C_{12}H_8^{q+}$ , une expérience de Reitsma et collaborateurs a montré la présence de cette voie de fragmentation lors de la détection en coïncidence des fragments produits lors de l'interaction entre des molécules de naphthalène et des ions  $He^{2+}$  à une énergie de 30 keV [77]. Dans le cas de la molécule de pyrène doublement et triplement chargée, la fragmentation en deux corps chargés (équations 4.13 et 4.14) a été détectée lors des mesures réalisées en coïncidence.



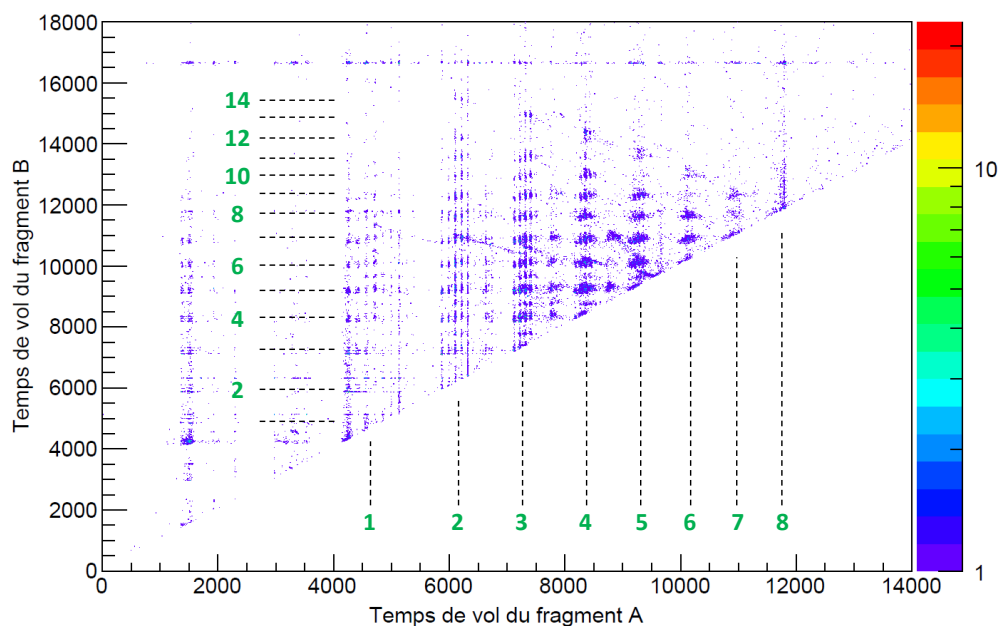
Le tableau 4.2 présente les intensités pour les pertes de groupement  $C_2H_X^+$  par le dication et le trication de pyrène après interaction avec les ions  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ar^{2+}$  et  $Ar^{11+}$ . Pour les quatre ions utilisés, la perte de  $C_2H_X^+$  augmente lorsque la charge de la molécule  $q$  est plus importante. Les données obtenues sont cohérentes avec une étude expérimentale menée sur les voies de fragmentation privilégiées à la suite d'impacts électroniques sur la molécule de pyrène doublement et triplement chargée [47] et de l'étude théorique sur la perte d'acétylène neutre ou chargée pour différents HAP en fonction de leur état de charge [56]. La figure 1.9 issue de la référence [56] montre qu'à partir de  $q = 2$ , les pertes de groupements  $C_2H_2$  neutres ou  $C_2H_2^+$  chargés sont en compétition et qu'au-delà de  $q = 3$ , la perte de groupements chargés domine. Cela indique que la molécule de pyrène atteint une limite de stabilité thermodynamique due à son état de charge.

**Tableau 4.2 :** Intensités des îlots de coïncidence obtenus expérimentalement pour les voies de dissociation associées aux équations 4.13 et 4.14. Les intensités sont normalisées sur l'ensemble de l'intensité de la carte de coïncidence.

q	Fragment A	Fragment B	Intensité relative des corrélations (en %)			
			$H^+$	$He^+$	$Ar^{2+}$	$Ar^{11+}$
2	$C_2H_X^+$	$C_{14}H_Y^+$	0,3	0,2	0,2	0,6
3	$C_2H_X^+$	$C_{14}H_Y^{2+}$	1,0	0,5	0,5	1,5

#### 4.1.3.3 Voies de fragmentation privilégiées

La fragmentation du pyrène doublement chargé a pu être étudiée par des mesures réalisées par la méthode des coïncidences. Elles ont permis d'obtenir les cartes de coïncidence afin de pouvoir déterminer les voies de fragmentation principales.



**Figure 4.9 :** Carte de coïncidence des événements 2-Stop de l'interaction entre des ions  $Ar^{11+}$  et des molécules de pyrène  $C_{16}H_{10}$  traçant le temps de vol du fragment A en fonction du temps de vol du fragment B. Les temps de vol sont en ns. Les droites en pointillés ainsi que la valeur en vert indiquent le nombre d'atomes de carbone contenu dans les fragments A et B.

Les cartes de coïncidence pour les quatre ions montrent l'existence de nombreuses voies de fragmentation dont les intensités relatives principales sont dressées dans le tableau 4.3. Lorsque la charge de l'ion projectile  $q \leq 2$ , la corrélation la plus importante se fait pour les couples de fragments  $C_5H_x^+$  /  $C_7H_x^+$ . Pour l'ion  $Ar^{11+}$ , la corrélation principale se fait entre les fragments  $C_3H_x^+$  et  $C_5H_x^+$  indiquant une fragmentation plus importante de la molécule de pyrène due à un effet de la charge alors que, dans le cas des ions possédant un nombre de charge plus petit, la fragmentation est liée à un effet de température due à l'excitation interne. Ces corrélations les plus intenses entre des fragments contenant des nombres impairs d'atomes de carbone peuvent s'expliquer par le fait que les molécules comportant un nombre pair d'atome de carbone possèdent une structure acétylénique (équation 4.15) alors que les molécules ayant un nombre impair d'atomes de carbone ont une structure cumulénique (équation 4.16).



Les agrégats de carbone pairs possèdent une énergie de dissociation plus faible que celle des agrégats de carbone impaires [164]. En conséquence, les fragments impairs sont plus intenses (se reporter à la figure 4.4 où les fragments  $C_3H_x^+$  sont les plus intenses pour les spectres 2 et 3-Stop). Cela explique également les corrélations intenses observées entre des couples de fragments impairs-impairs.

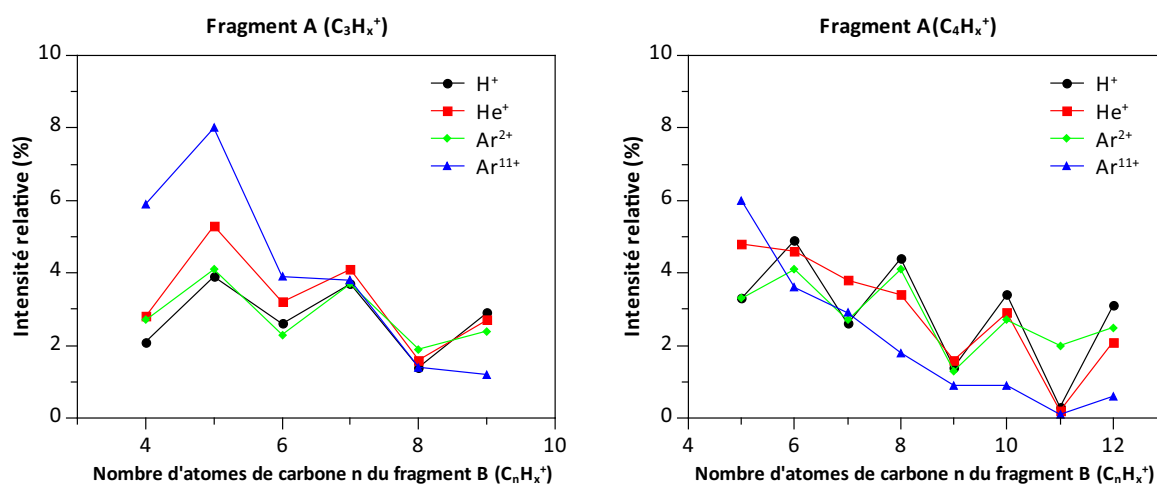
La figure 4.10 montre les intensités des groupements  $C_nH_x^+$  venant en coïncidence avec les fragments  $C_3H_x^+$  (à gauche de la figure) ou  $C_4H_x^+$  (à droite de la figure). En observant ces deux graphiques, il apparaît



**Tableau 4.3 :** Intensités des îlots de coïncidence obtenus expérimentalement pour le dication de pyrène  $C_{16}H_{10}^{2+}$  après son irradiation avec des ions. Les intensités sont normalisées sur l'ensemble de l'intensité de la carte de coïncidence. Les valeurs en gras correspondent à l'intensité relative maximale pour un ion projectile.

Fragment A	Fragment B	Intensité relative des corrélations (en %)			
		H <sup>+</sup>	He <sup>+</sup>	Ar <sup>2+</sup>	Ar <sup>1+</sup>
H <sup>+</sup>	CH <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,1	2,8
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,6	1,0	1,1	3,2
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,6	0,8	0,9	2,0
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	1,2	1,4	1,3	2,5
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	1,2	1,1	1,0	1,7
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	1,9	1,6	1,4	2,9
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,8	0,7	0,8	0,7
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,6	0,7	0,4	0,7
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,7	0,6	0,6	0,3
C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	2,1	2,8	2,7	5,9
C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	3,9	5,3	4,1	<b>8,0</b>
C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	2,6	3,2	2,3	3,9
C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	3,7	4,1	3,7	3,8
C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	1,4	1,6	1,9	1,4
C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	2,9	2,7	2,4	1,2
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	3,3	4,8	3,3	6,0
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	4,9	4,6	4,1	3,6
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	2,6	3,8	2,7	2,9
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	4,4	3,4	4,1	1,8
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	1,4	1,6	1,3	0,9
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	3,4	2,9	2,7	0,8
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,2	0,2	2,0	0,1
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	3,1	2,1	2,5	0,6
C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	3,6	4,3	3,3	3,6
C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	<b>6,9</b>	<b>6,3</b>	<b>6,4</b>	2,7
C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	1,6	1,6	2,5	1,0
C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	4,8	4,2	4,0	1,2
C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,2	0,1	0,5	0,1
C <sub>5</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	2,4	2,1	2,3	0,3
C <sub>6</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	2,2	2,2	2,3	1,5
C <sub>6</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	5,0	3,4	4,6	1,1
C <sub>6</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,3	0,1	0,5	0,2
C <sub>6</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>x</sub> <sup>+</sup>	2,4	2,1	2,4	0,3

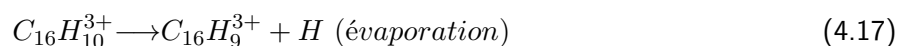
que les couples avec un nombre d'atomes de carbone pair/pair et impair/impair sont les plus intenses dans le cas des projectiles dont la charge  $q \leq 2$ . La molécule de pyrène  $C_{16}H_{10}$  ayant un nombre d'atome de carbone pair, sa fragmentation en deux corps chargés se fait logiquement en des couples pair/pair et impair/impair et implique que ces couples soient de plus grande intensité. Cette fragmentation peut même être précédée ou suivie par les voies de dissociation les plus probables du pyrène correspondant à une perte d'hydrogène ou de groupement  $C_2H_x$  par la molécule. Dans le cas de l'ion  $Ar^{11+}$ , les intensités ne sont plus maximales pour les couples pair/pair et impair/impair, le phénomène semble indépendant d'une simple fragmentation en deux corps chargés et implique certainement une fragmentation multiple avec la formation de fragments neutres  $C_nH_x$  (avec  $n$  impair). La fragmentation est commandée par la charge du projectile plutôt que par un effet de la température. L'intensité des fragments est plus intense pour les petits hydrocarbures que dans le cas des trois autres ions projectiles.



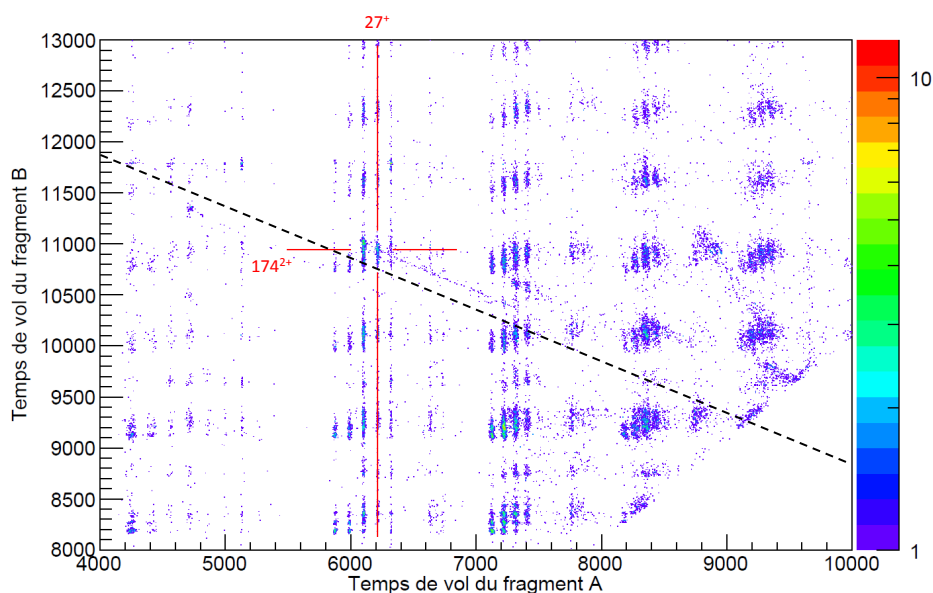
**Figure 4.10 :** Intensités relatives des coïncidences entre les fragments  $C_3H_x^+$  (à gauche) et  $C_4H_x^+$  (à droite) avec les fragments  $C_nH_x^+$ .

#### 4.1.3.4 Fragmentation retardée

La présence de plusieurs processus de fragmentations retardées dans la gamme de la  $\mu s$  dans les données 2-Stop de pyrène a également été observée grâce aux mesures effectuées en coïncidence. En effet, sur la figure 4.9, à l'intersection entre les temps de vol 6200 ns et 11000 ns, on observe un îlot possédant une traîne. Cela correspond à un état métastable d'un trication issu de la molécule de pyrène qui fragmente en deux corps chargés jusqu'à quelques microsecondes après l'interaction avec l'ion projectile. Dans ce cas précis, cette traîne est due à la formation d'un trication de  $C_{16}H_9^{3+}$  ( $m = 201$  u) par la perte d'un atome d'hydrogène par la molécule de pyrène triplement chargée (équation 4.17). La molécule de  $C_{16}H_9^{3+}$  fragmente ensuite en  $C_2H_3^+$  ( $m = 27$  u) et  $C_{14}H_6^{2+}$  ( $m = 174$  u) (équation 4.18).



L'îlot de coïncidence intense observé à l'intersection des lignes rouges sur la figure 4.11 correspond à la fragmentation directe du trication à la suite de l'interaction avec les ions projectiles. Dans certains cas, le trication  $C_{16}H_9^{3+}$  survit pendant une durée pouvant aller jusqu'à plusieurs  $\mu s$  et cette métastabilité peut être mise en évidence par la présence d'une traîne allant dans la direction des temps de vol du fragment A plus longs et des temps de vol du fragment B plus courts. C'est ce phénomène qui est observé sur les figures 4.9 et 4.11.



**Figure 4.11** : Zone de la carte de coïncidence pour l'interaction de l'ion  $Ar^{11+}$  avec la molécule de pyrène isolée. Les lignes en rouge indiquent la corrélation entre le fragment  $27^+$  et le fragment  $174^{2+}$ . Une traîne avec une pente décroissante dans le sens des temps de vol du fragment A croissants montre la présence d'un état métastable de  $201^{3+}$  fragmentant en  $27^+$  et  $174^{2+}$  à l'échelle de la microseconde. Les temps de vol des fragments sont en ns. La ligne pointillée noire est une droite de pente  $-0,51$ .

Le système de temps de vol du dispositif expérimental consiste en deux champs électriques d'extraction. Le premier correspond à un champ de  $244 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  sur une distance de 8,5 cm et le deuxième champ possède un champ plus fort de  $1667 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  sur une distance de 3 cm. Le temps passé dans ce second champ est donc très court en comparaison du temps de résidence dans le premier champ d'extraction. Par conséquent, la fragmentation retardée aura majoritairement lieu dans la zone du premier champ d'extraction. La traîne visible sur la figure 4.11 correspond à la fragmentation du  $C_{16}H_9^{3+}$  lors de son extraction par le champ électrique  $\vec{E}_1$ . Quand les trications arrivent à la limite de la première zone d'extraction (8,5 cm) au bout de  $2,2 \mu s$ , le phénomène de fragmentation retardée n'est plus observable car les fragments chargés issus du trication  $C_{16}H_9^{3+}$  arrivent dans la zone de vol libre avec la même vitesse que ce dernier et auront donc le même temps de vol que le fragment  $C_{16}H_9^{3+}$ .

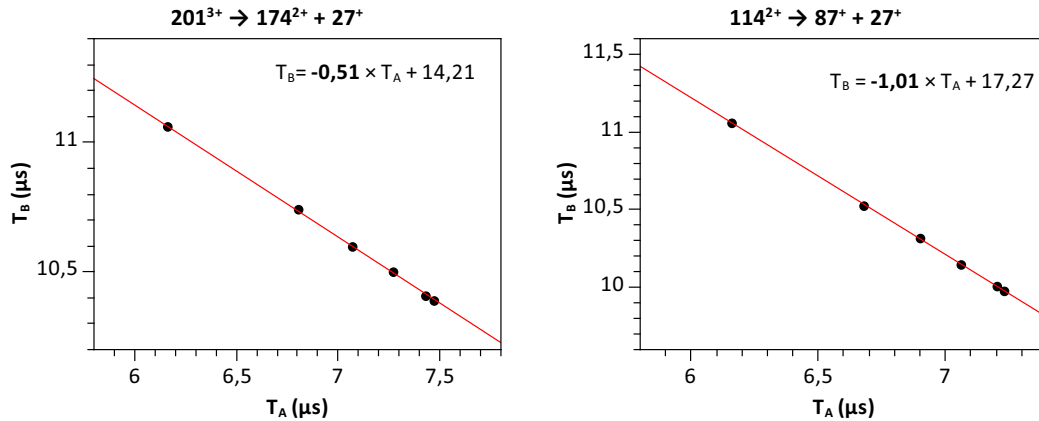
distance (cm)	$T_A$ ( $\mu s$ )	$T_B$ ( $\mu s$ )
0	6,16	11,06
2	6,80	10,74
4	7,07	10,60
6	7,27	10,50
8	7,43	10,41
8,5	7,47	10,39

**Tableau 4.4 :** Tableau des temps de vol théoriques des fragments A ( $T_A$ ) et B ( $T_B$ ) en fonction de la position de fragmentation du trication  $C_{16}H_9^{3+}$  en  $C_{14}H_6^{2+}$  et  $C_2H_3^+$  dans la première zone d'extraction.

distance (cm)	$T_A$ ( $\mu s$ )	$T_B$ ( $\mu s$ )
0	6,16	11,06
2	6,68	10,53
4	6,90	10,32
6	7,06	10,15
8	7,20	10,01
8,5	7,23	9,98

**Tableau 4.5 :** Tableau des temps de vol théoriques des fragments A ( $T_A$ ) et B ( $T_B$ ) en fonction de la position de fragmentation du dication  $C_9H_6^{2+}$  en  $C_7H_3^+$  et  $C_2H_3^+$  dans la première zone d'extraction.

Le tableau 4.4 donne les différents temps de vol des fragments A et B en fonction de la position à laquelle a lieu la fragmentation du trication  $C_{16}H_9^{3+}$ . La distance maximale à laquelle la fragmentation peut avoir lieu est de 8,5 cm et donne les temps de vol  $T_A = 7,47 \mu s$  et  $T_B = 10,39 \mu s$ . Ces valeurs correspondent à celles observées sur la carte de coïncidence (figure 4.11). De même, la pente théorique ( $p_{theo} = -0,51$ ) indiquée en pointillé sur la figure 4.11 est en accord avec la pente déterminée expérimentalement ( $p_{exp} \simeq -0,5$ ). Ce processus de fragmentation de  $C_{16}H_9^{3+}$  en  $C_2H_3^+$  et  $C_{14}H_6^{2+}$  est observé pour les ions  $H^+$ ,  $Ar^{2+}$  et  $Ar^{11+}$ . Dans le cas de l'ion  $He^+$ , son absence peut en partie expliquer l'intensité importante de la perte d'un atome d'hydrogène par le trication de pyrène (figure 4.6) obtenue uniquement pour ce projectile car  $C_{16}H_9^{3+}$  est stable au moins jusqu'à sa sortie de la première zone d'extraction.



**Figure 4.12 :** Courbes de l'évolution des temps de vol théoriques des fragments A et B. La droite en rouge donne la pente théorique  $p_{theo}$  de la fragmentation retardée du trication  $C_{16}H_9^{3+}$  (à gauche de la figure) et du dication  $C_9H_6^{2+}$  (à droite de la figure).

Il existe une deuxième possibilité pour la corrélation observée sur la carte de coïncidence correspondant à la corrélation des fragments  $C_7H_3^+$  (87 u) et  $C_2H_3^+$  (27 u). Elle correspond à l'équation suivante :



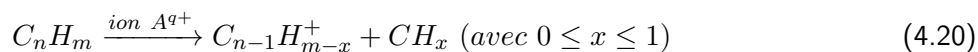
Cependant, la mesure des temps de vol théoriques (tableau 4.5) indique que la pente visible sur la carte de coïncidence devrait être de -1,01 (voir le graphique de droite sur la figure 4.12) ce qui est incompatible

avec la valeur expérimentale de -0,5. La fragmentation visible sur la carte de coïncidence pour les fragments possédant un temps de vol de 6200 ns et 11000 ns est bien issue de la fragmentation du trication  $C_{16}H_9^{3+}$  en  $C_2H_3^+$  et  $C_{14}H_6^{2+}$  dont la pente théorique est de -0,51 (voir le graphique de gauche sur la figure 4.12).

De nombreux autres processus de fragmentation retardée sont observés notamment dans la carte de coïncidence issue de l'interaction entre l'ion  $H^+$  et la molécule de pyrène. C'est le cas pour la corrélation  $C_3H_3^+$  avec les fragments  $C_9H_3^+$ ,  $C_{11}H_3^+$  et  $C_{13}H_7^+$  ou encore les couples  $C_4H_2^+/C_{12}H_6^+$  et  $C_4H_2^+/C_{14}H_8^+$ . La présence de ces multiples voies de fragmentation retardée indique une importante redistribution de l'énergie au sein de la molécule après son excitation par l'ion projectile. Cette redistribution est liée au nombre de degrés de liberté nucléaires de la molécule de pyrène.

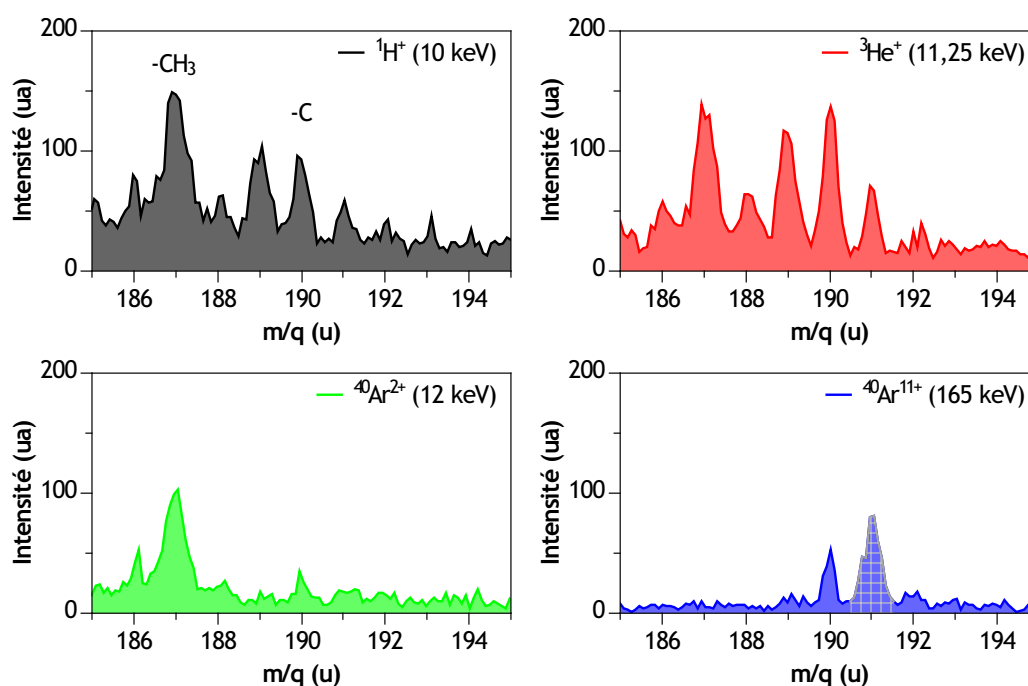
#### 4.1.4 Fragmentation non-statistique

La fragmentation statistique devient plus faible pour les molécules de HAP de grande taille du fait de la redistribution importante de l'énergie au travers de leurs nombreux degrés de liberté car l'énergie par degré de liberté baisse [121]. À l'inverse, la section efficace géométrique augmente linéairement avec le nombre d'atomes composant la molécule. On peut alors s'attendre à un pouvoir d'arrêt nucléaire plus important et donc à faire de la fragmentation non-statistique. Les processus non-statistiques impliquent que la fragmentation ait lieu avant la redistribution de l'énergie au sein de la molécule. Par conséquent, il faut un dépôt d'énergie localement important ne pouvant être fait que si l'ion projectile entre en collision directe avec un ou plusieurs atomes de la molécule. Le terme de collisions binaires est alors utilisé. Lors de la réalisation d'études expérimentales sur des molécules isolées de HAP, la signature évidente d'un processus non-statistique correspond à la détection d'une espèce chargée associée à la perte d'un atome de carbone (pouvant être accompagnée d'un atome d'hydrogène) par la molécule intacte (équation 4.20).



La perte d'un atome de carbone par la molécule intacte est défavorisée lors des processus de fragmentation statistique, dans lesquels la redistribution de l'énergie interne se fait au travers de l'ensemble des degrés de liberté avant que la molécule ne se dissocie et où les voies de dissociation principales de plus basses énergies dominent.

La figure 4.13 montre un agrandissement de la région des spectres de masse correspondant à la perte d'un atome de carbone par la molécule de pyrène. Les pics observés au rapport  $\frac{m}{q} = 186, 187$  et  $188$  u sont attribués à la perte d'un groupement  $CH_x$  avec  $2 \leq x \leq 4$  pouvant survenir de manière statistique [47]. Le signal observé au rapport  $\frac{m}{q} = 190$  u est attribué sans ambiguïté à la perte d'un atome de carbone et ne s'explique que par une collision binaire entre l'ion projectile et la molécule de pyrène, la perte d'un atome de carbone seul n'étant pas une voie de dissociation énergétiquement privilégiée. Dans le cas des projectiles  $H^+$  et  $He^+$ , le pic à 190 u correspond à la perte d'un atome de carbone. Elle peut être accompagnée d'une perte d'un atome d'hydrogène correspondant à l'intensité importante observée pour le pic à 189 u puisque le carbone éjecté lors de la collision peut être lié à un atome d'hydrogène. Une évaporation d'un atome d'hydrogène à la suite de l'interaction est également envisageable en raison du chauffage important de la molécule à la suite de son interaction avec l'ion projectile. En se référant au travail de Larsen et collaborateurs [165] sur la collision de  $C_{60}^+$  sur des atomes de gaz rare, ce phénomène de collision binaire s'explique par la surface de collision de l'ion sur la molécule, cette dernière augmentant avec la



**Figure 4.13 :** Spectres de masse centrés sur la zone correspondant à la perte d'un atome de carbone par la molécule de pyrène. La zone hachurée sur le spectre de masse de l'interaction entre l'ion  $\text{Ar}^{11+}$  et la molécule de pyrène correspond à une pollution présente dans la poudre évaporée par le four.

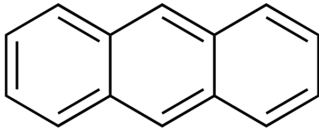
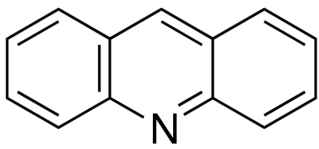
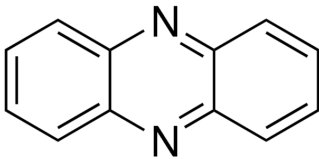
masse de l'ion. La surface de collision pour l'hélium ne dépasse pas celle d'un atome de carbone mais peut cependant retirer trois atomes de carbone dans une molécule de  $\text{C}_{60}^+$  en raison de sa forme sphérique lors de collisions à une énergie de 50 keV. La molécule de pyrène est planaire et limite donc la possibilité que plusieurs atomes de carbone soient arrachés. Ce phénomène de fragmentation non-statistique liée à la perte d'un atome de carbone seul est donc favorisé pour les ions projectiles légers  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$ . La surface de collision de l'ion augmentant avec sa masse, la perte d'un atome de carbone est quasiment absente des spectres pour les ions  $\text{Ar}^{2+}$  et  $\text{Ar}^{11+}$ .

La présence d'un pic à 191 u correspond à une pollution de la poudre utilisée lors des mesures réalisées pour les ions  $\text{Ar}^{11+}$  et  $\text{He}^+$ . La molécule de pyrène ne peut pas perdre une masse de 11 u puisqu'elle ne possède que 10 atomes d'hydrogène. Le pic à 190 u observé dans le spectre de l'ion  $\text{Ar}^{11+}$  peut être attribué à la perte d'un atome d'hydrogène par la pollution. Le pic à 191 u n'est pas observé dans les spectres de l'interaction avec les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Ar}^{2+}$  car les expériences ont été réalisées au cours d'une série d'expériences différentes où l'échantillon de poudre utilisé n'est pas le même.

La fragmentation non-statistique fait référence aux processus menant à l'éjection d'un ou plusieurs atomes par la molécule à la suite de collisions binaires. Lors de l'irradiation de système isolé par des ions de basse énergie, la signature évidente de ces processus non-statistiques correspond à la perte d'un atome de carbone par la molécule intacte. Ce processus a été mis en évidence dans le cas des ions légers  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$  en collision avec la molécule de pyrène. Les collisions binaires sont des processus ultrarapides permettant la formation de fragments à l'échelle de temps de la fs.

## 4.2 Effet de la présence d'atomes d'azote

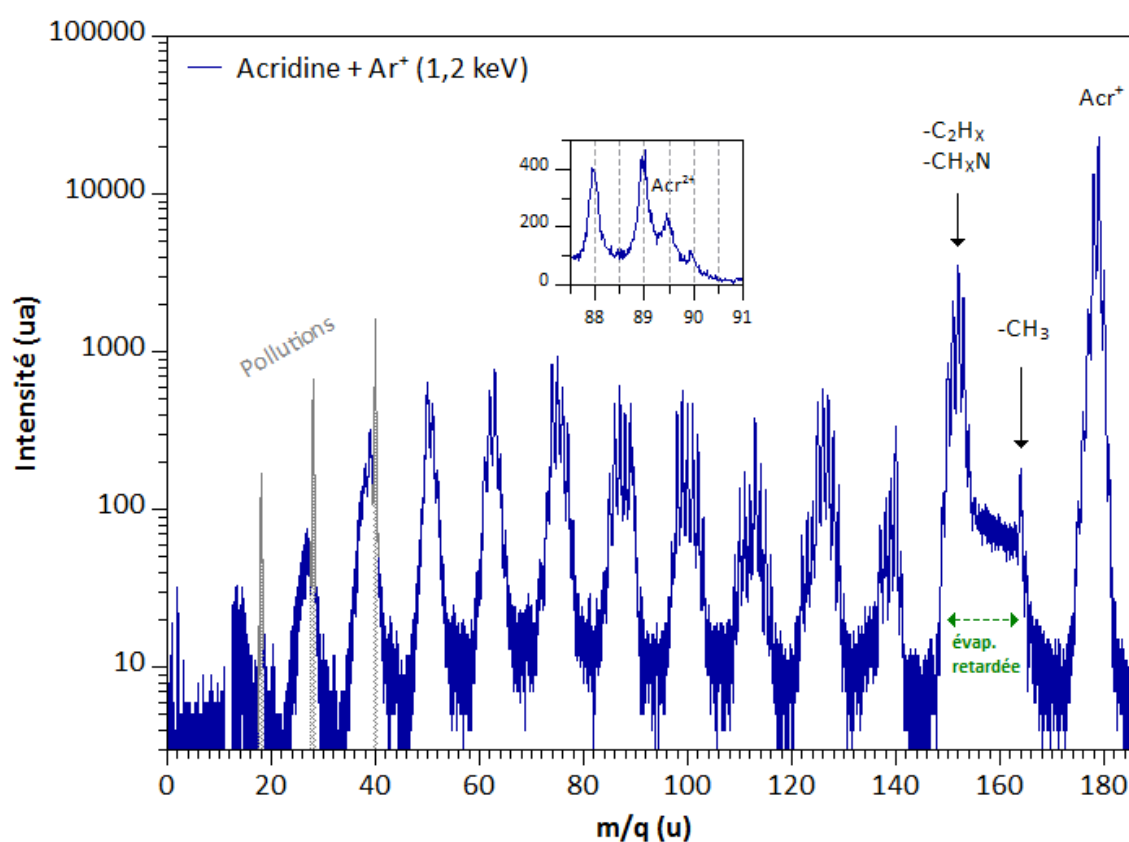
Les expériences réalisées au cours de cette thèse se sont également intéressées à l'introduction d'atomes d'azote dans la structure moléculaire des hydrocarbures aromatiques polycycliques afin d'étudier leur importance sur les espèces formées à la suite de l'interaction avec des ions de basse énergie. Il est donc nécessaire dans un premier temps d'étudier la dissociation de ces systèmes à la suite de l'interaction pour analyser par la suite l'impact des atomes d'azote dans la croissance induite par les collisions avec les ions. La comparaison sera faite entre la molécule d'anthracène, un HAP de formule chimique  $C_{14}H_{10}$  (178 u), et deux de ces analogues azotés : l'acridine ( $C_{13}H_9N$  - 179 u) et la phénazine ( $C_{12}H_8N_2$  - 180 u). La formule chimique, la masse et la structure moléculaire de ces trois systèmes sont données à la figure 4.14. Les atomes d'azote (14 u) sont situés sur le cycle benzénique central où ils remplacent les groupements CH (13 u) impliquant un décalage d'une unité de masse atomique (1 u) entre ces trois molécules.

Molécule	Formule chimique - Masse moléculaire (u)	Structure
Anthracène	$C_{14}H_{10}$ - 178	
Acridine	$C_{13}H_9N$ - 179	
Phénazine	$C_{12}H_8N_2$ - 180	

**Figure 4.14 :** Molécules d'anthracène, d'acridine et de phénazine avec leur formule chimique, leur masse moléculaire en unité de masse atomique (u) ainsi que leur structure.

L'interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV mène à une fragmentation similaire des molécules d'anthracène, d'acridine et de phénazine. La figure 4.15 montre le spectre de masse obtenu pour la molécule d'acridine. Le signal le plus intense observé est celui du monocation d'acridine (noté  $Acr^+$  sur la figure 4.15) associé à la survie de la molécule ionisée. Un signal correspondant à la molécule d'acridine doublement chargée  $Acr^{2+}$  est également visible dans l'encart de la figure 4.15. Les processus d'évaporation d'atomes d'hydrogène  $nH$  et de groupement  $C_2H_X/CH_XN$  ainsi que la distribution en forme de cloche des produits issus de la fragmentation de la molécule sont également présents indiquant un important transfert d'énergie. Un pic correspondant à la perte d'une molécule de  $CH_3$  est également visible sur le spectre de masse et il est d'intensité plus faible que les pics associés aux pertes  $nH$  et  $C_2H_X/CH_XN$  qui sont les voies de dissociation énergétiquement favorables [166]. Les énergies de dissociation calculées pour la perte d'une molécule de  $HCN$  et la perte d'une molécule de  $C_2H_2$  par l'acridine sont respec-

tivement de 2,88 eV et 3,29 eV [166]. Une traîne est également présente sur le spectre et correspond à l'évaporation retardée (notée évap. retardée sur la figure 4.15) d'un groupement  $C_2H_X/CH_XN$  par la molécule d'acridine. La résolution du spectre ne permet pas de déterminer précisément quelle molécule est évaporée avec un retard de plusieurs microsecondes mais l'absence de ce signal pour la molécule d'anthracène semble indiquer que cette évaporation retardée est liée à la présence d'un atome d'azote. La traîne peut donc être associée à l'évaporation d'une molécule de type  $CH_XN$  ou alors à une redistribution plus longue de l'énergie à travers tous les degrés de liberté de la molécule menant à la perte d'un groupement  $C_2H_X/CH_XN$ . La perte d'un atome seul de carbone ou d'azote pouvant être associée à un processus de collision binaire n'est pas observée sur le spectre de masse visible à la figure 4.15. La diminution des processus non-statistiques a déjà été observée lors d'une étude de Stockett et collaborateurs qui a montré que la fragmentation non-statistique décroît lors de la présence d'atomes d'azote dans une molécule [122].

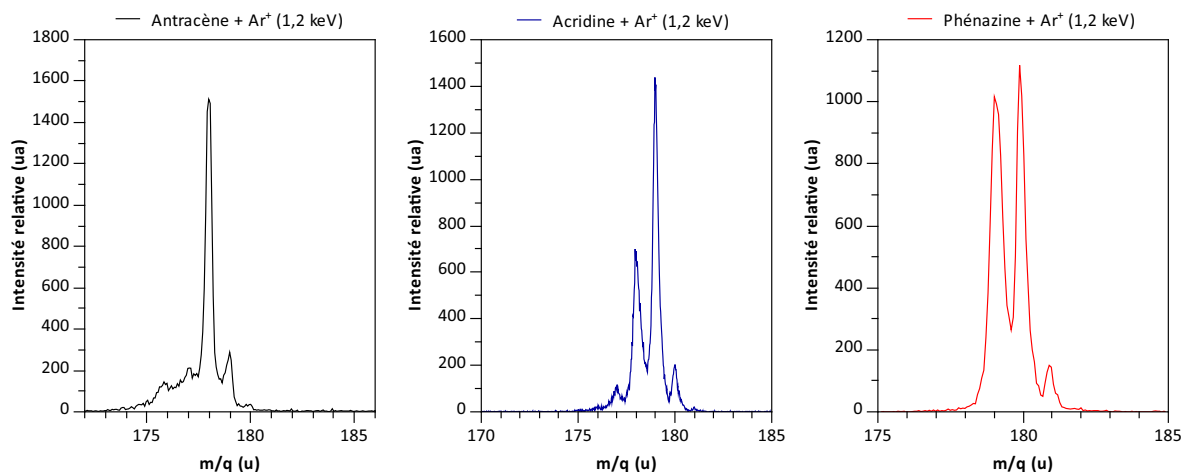


**Figure 4.15 :** Spectre de masse issu de l'interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV et la molécule d'acridine  $C_{13}H_9N$  isolée. Les pics grisés sur le spectre correspondent à une pollution due à la présence de gaz résiduel dans la zone d'interaction. Ils correspondent respectivement de gauche à droite aux cations  $H_2O^+$ ,  $N_2^+$  et  $Ar^+$ .

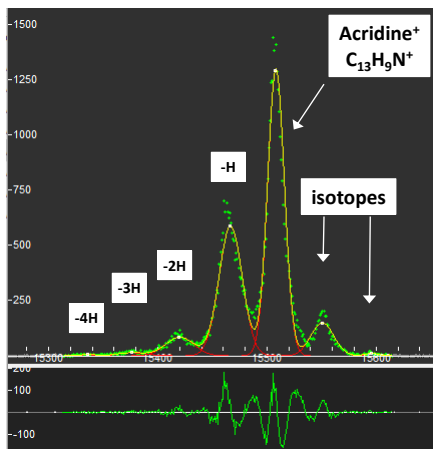
Le fait le plus marquant observé dans les spectres de masse de l'anthracène, de l'acridine et de la phénazine est la présence d'un important signal pour la perte d'un atome d'hydrogène pour les molécules d'acridine et de phénazine en comparaison de la molécule d'anthracène. Les spectres de masse pour la région centrée sur le pic du monomère sont montrés à la figure 4.16. Il apparaît clairement que la perte d'un atome d'hydrogène s'intensifie quand le nombre d'atomes d'azote augmente dans la molécule. Dans le cas de la phénazine, le pic qui domine le spectre de masse n'est plus le pic parent, associé à la survie



de la molécule, mais le pic lié à la perte d'un atome d'hydrogène  $C_{12}H_7N_2^+$ . À l'inverse, la voie de dissociation correspondant à la perte de deux atomes d'hydrogène (ou à une molécule de dihydrogène) semble se fermer lors de la présence d'atomes d'azote dans le cycle benzénique central.

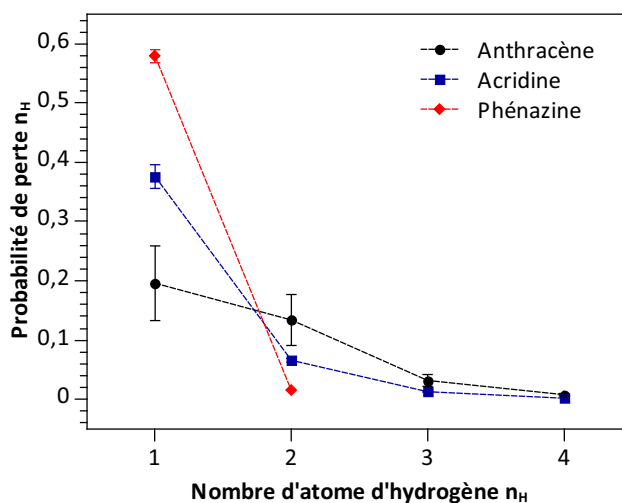


**Figure 4.16 :** Spectres de masse centrés sur le monomère d'anthracène  $C_{14}H_{10}^+$  (à gauche), d'acridine  $C_{13}H_9N^+$  (au centre) et de phénazine  $C_{12}H_8N_2^+$  (à droite). Les trois molécules isolées ont été irradiées par des ions  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV.



**Figure 4.17 :** Ajustement par des fonctions gaussiennes des pics observés dans le spectre de temps de vol pour l'acridine  $C_{13}H_9N$ .

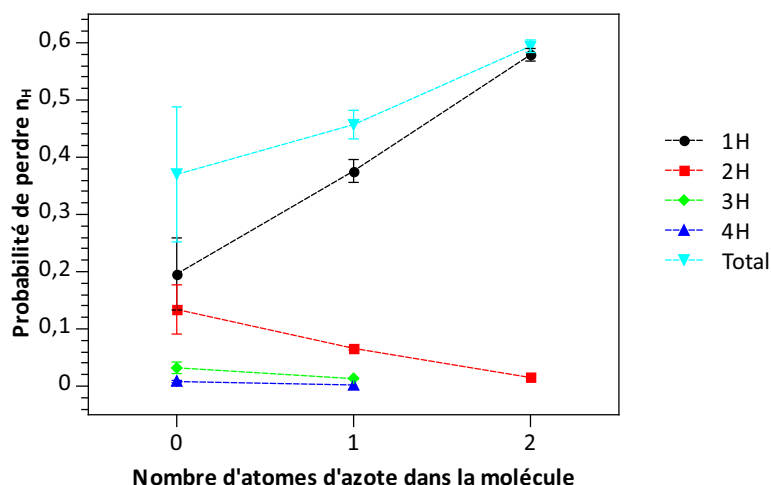
La figure 4.17 montre un exemple de déconvolution réalisée à partir du logiciel Fityk. Les fonctions gaussiennes sont centrées sur une valeur de temps de vol obtenue par la calibration en masse des spectres. Les largeurs à mi-hauteur ainsi que les hauteurs des fonctions gaussiennes sont ajustées pour minimiser l'intensité résiduelle visible en dessous du spectre de temps de vol sur la figure 4.17. La déconvolution des données a permis de déterminer les différentes contributions pour les pertes d'atomes d'hydrogène ainsi que la survie de la molécule.



**Figure 4.18 :** Probabilité pour les molécules d'anthracène  $C_{14}H_{10}^+$  (en noir), d'acridine  $C_{13}H_9N^+$  (en bleu) et de phénazine  $C_{12}H_8N_2^+$  (en rouge) de perdre un ou plusieurs atomes d'hydrogène  $n_H$  à la suite de leur ionisation par des ions  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV en fonction du nombre d'atomes d'azote contenu dans la molécule. Les probabilités sont normalisées sur l'ensemble de l'intensité des pics du monomère et des pertes d'atomes d'hydrogène.

L'évolution de la probabilité de perdre un ou plusieurs atomes d'hydrogène par les molécules d'anthracène, d'acridine et de phénazine montre que l'intensité pour la perte d'un atome d'hydrogène s'accroît quand le nombre d'atomes d'azote augmente (figure 4.18). À l'inverse, l'intensité pour la perte de deux atomes d'hydrogène diminue quand le nombre d'atomes d'azote augmente. La présence d'un ou deux atomes d'azote sur le cycle benzénique central n'empêche pas l'évaporation d'un atome d'hydrogène par la molécule. Au contraire, elle favorise ce phénomène de déshydrogénation simple. La diminution de la perte de deux atomes d'hydrogène semble montrer que l'absence des groupements CH dans le cycle benzénique central diminue drastiquement la probabilité que la molécule émette deux atomes d'hydrogène séquentiellement ou sous la forme d'une molécule de  $H_2$ . Cela ne laisse que deux possibilités. La première est que la perte de  $2H$  ou  $H_2$  passe donc par les hydrogènes liés aux atomes de carbone centraux. La seconde est que les atomes d'azote bloquent le transfert d'atome d'hydrogène dans la molécule [167]. Ces deux hypothèses semblent indiquer que l'évaporation de deux atomes d'hydrogène sous une forme moléculaire est le processus privilégié. En effet, la quasi absence de signal pour la phénazine pour les pertes de deux atomes d'hydrogène montre qu'elle ne peut pas avoir lieu alors que la perte d'un atome d'hydrogène devient le signal le plus intense dans le spectre de masse. Cela peut signifier que la présence d'atomes d'azote sur le cycle de benzène central empêche la combinaison des deux atomes d'hydrogène diminuant ainsi la voie de dissociation  $-H_2$  pour la molécule d'acridine et la fermant quasiment dans le cas de la molécule de phénazine. À la suite de la perte d'un atome d'hydrogène par les molécules azotées, il se peut également que la perte d'un groupement HCN devienne favorable énergétiquement.

La figure 4.19 présente la perte d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène en fonction du nombre d'atomes d'azote contenus dans la molécule. On y observe que la perte d'un atome d'hydrogène est la seule intensité qui augmente quand le nombre d'atomes d'azote dans la molécule devient plus important et que les pertes de 2, 3 et 4 atomes d'hydrogène diminuent. La courbe représentant le total des pertes d'atomes d'hydrogène pour les trois molécules sur la figure 4.19 montre que lorsque le nombre d'atomes d'azote augmente, la probabilité de perdre un ou plusieurs atomes d'hydrogène augmente également.



**Figure 4.19 :** Probabilité de perdre un ou plusieurs atomes d'hydrogène par les molécules d'anthracène  $C_{14}H_{10}^+$ , d'acridine  $C_{13}H_9N^+$  et de phénazine  $C_{12}H_8N_2^+$  à la suite de leur ionisation par des ions  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV.

### 4.3 Bilan

L'étude de l'irradiation de la molécule de pyrène par différents ions a permis de montrer l'importance du projectile dans les processus de fragmentation statistique ( $-nH$ ,  $-C_2H_X$ , ...) et non-statistique dont la perte d'un atome de carbone seul par la molécule en est la signature incontestable. Il sera vu dans la suite de cette thèse que la fragmentation non-statistique revêt un caractère important dans les processus de croissance pour les HAP. L'étude de l'état de charge de la molécule a également mis en évidence la fragmentation du dication et du trication de pyrène en deux espèces chargées dont une correspond au groupement  $C_2H_X^+$  simplement chargé. La perte d'un atome d'hydrogène par la molécule de pyrène forme la molécule  $C_{16}H_9^{q+}$  (avec  $1 \leq q \leq 3$ ) pouvant rester stable à l'échelle de microseconde. Le trication  $C_{16}H_9^{3+}$  peut également donner lieu à des processus de fragmentation retardée en se dissociant en deux fragments chargés  $C_2H_3^+$  et  $C_{14}H_6^{2+}$ . L'absence de ce processus retardé, très certainement reliée à l'important signal obtenu pour l'espèce  $C_{16}H_9^{3+}$ , lors de l'utilisation de l'ion  $He^+$  n'est pas expliquée pour le moment. Il a également été remarqué que la présence d'atomes d'azote dans la structure de la molécule d'anthracène joue un rôle important dans l'ouverture de la voie de dissociation pour la perte d'un atome d'hydrogène et dans la fermeture de la voie de dissociation concernant la perte de plusieurs atomes d'hydrogène.

# Réactivité chimique induite par les ions

# 5

## Sommaire

<b>5.1</b>	<b>Formation de nouvelles espèces chimiques</b>	<b>90</b>
<b>5.2</b>	<b>Étude de la croissance moléculaire dans des agrégats de pyrène</b>	<b>90</b>
5.2.1	Mesures en coïncidence de l'interaction ion - agrégats de pyrène	92
5.2.1.1	Détection d'un seul produit chargé	94
5.2.1.2	Détection de plusieurs produits chargés	95
5.2.2	Importance de l'ion projectile	96
5.2.2.1	Effet de la charge du projectile	96
5.2.2.2	Effet de la masse du projectile	97
5.2.3	Simulations de dynamique moléculaire	100
5.2.4	Effet de la taille des agrégats	103
5.2.5	Mesures en haute résolution	105
<b>5.3</b>	<b>Isomérisation structurale de C<sub>16</sub>H<sub>10</sub></b>	<b>107</b>
<b>5.4</b>	<b>Effet de la présence d'azote dans la structure des HAP</b>	<b>114</b>
5.4.1	Agrégats purs d'anthracène, d'acridine et de phénazine	114
5.4.2	Produits de croissance formés	114
5.4.3	Hydrogénation	118
<b>5.5</b>	<b>Bilan</b>	<b>119</b>

Au cours de ces dernières années, de nombreuses expériences sur les agrégats moléculaires en interaction avec des ions ont été menées sur ARIBE. Précédemment, il a été vu que l'analyse des molécules isolées en phase gazeuse permet de sonder les propriétés intrinsèques de la désexcitation des molécules suite à leur interaction avec des ions lents. Les études portant sur des édifices agrégés s'intéressent aux effets induits par la présence d'un environnement autour des molécules. Elles ont mis en évidence que, lorsqu'un ion interagit avec un agrégat de fullerènes, de HAP ou de molécules d'intérêt biologique, il se produit un effet protecteur dû à la présence d'un environnement autour de la ou des molécules excitées [69, 168, 169]. Cet effet de protection s'explique par une redistribution de l'énergie et de la charge entre les différentes molécules de l'agrégat. Chose plus surprenante, il a également été observé que la présence d'un environnement peut induire une réactivité au sein même de l'agrégat, comme par exemple des transferts de proton [144, 145] ou encore des processus de croissance moléculaire [118, 170]. C'est autour de ce phénomène de croissance liée à l'interaction des ions avec des systèmes moléculaires complexes que ce travail de thèse s'est concentré.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la collision entre des ions lents ayant une énergie de quelques keV et des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques neutres en phase gazeuse ( $[\text{HAP}]_k$ ) où  $k$  représente le nombre de molécules composant l'agrégat. L'interaction entre des ions et des agrégats de HAP mène bien évidemment à la dissociation de l'agrégat ainsi qu'à la diminution de la fragmentation des molécules le constituant. Cette réduction de la fragmentation moléculaire s'explique par le rôle tampon de

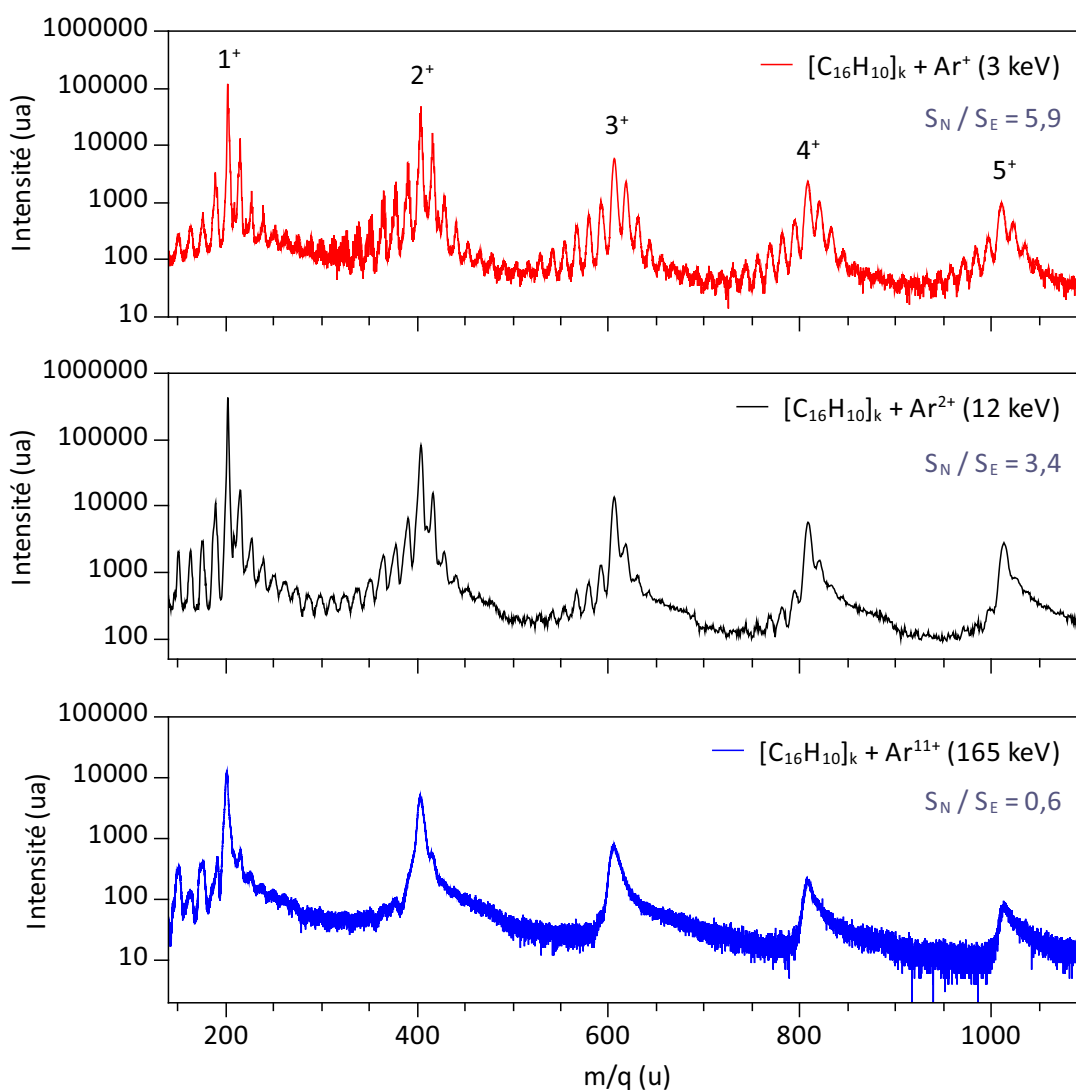
l'agrégat qui dissipe l'excès d'énergie acquis à la suite de l'interaction par l'évaporation de monomère (les liaisons van der Waals étant les plus faibles, ce sont nécessairement elles qui se cassent en premier d'un point de vue statistique) ou par la fission de l'agrégat sous l'effet de la charge. Cependant, la collision de l'ion sur un agrégat de molécules peut également induire la formation de nouvelles espèces moléculaires pouvant être plus grandes que la molécule initiale constituant l'agrégat. Il est montré dans cette thèse que ce processus de croissance dans les agrégats de HAP dépend fortement de l'énergie transférée dans le système ainsi que la façon dont elle est déposée. En effet, si le dépôt d'énergie par collisions élastiques sur les noyaux de la cible est important comparé au pouvoir d'arrêt électronique alors le phénomène de croissance est accentué. En complément de l'étude expérimentale menée sur les agrégats de HAP, des simulations de dynamique moléculaire sont présentées dans ce chapitre et confirment l'importance du pouvoir d'arrêt nucléaire du projectile dans la cible, plus précisément, celle des collisions binaires qui permettent d'initier la croissance de molécules de HAP quand elles sont agrégées.

## 5.1 Formation de nouvelles espèces chimiques

L'étude expérimentale de l'interaction d'ions dans la gamme d'énergie du keV avec une distribution d'agrégats neutres de différents HAP a permis de montrer la présence de ce phénomène de croissance moléculaire de manière commune à tous les HAP étudiés (anthracène, phénanthrène, pyrène, fluoranthène et coronène). La figure 5.1 montre les spectres de masses résultant de l'interaction entre une distribution d'agrégats de van der Waals neutres de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$  et des projectiles d'argon à différents états de charge et à différentes énergies. Les pics référencés de  $1^+$  (monomère) à  $5^+$  (pentamère) correspondent au monomère de pyrène et aux agrégats simplement chargés de pyrène dont les molécules sont maintenues en cohésion par des liaisons de type van der Waals. Entre ces agrégats simplement chargés, il est possible d'observer une distribution de pics espacés d'une douzaine d'unité de masse atomique (u). Ils correspondent à la croissance moléculaire de molécules de HAP par l'addition d'un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être accompagnée d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Les nouvelles espèces formées ne sont plus nécessairement polycycliques ou aromatiques si les cycles sont détruits lors de l'interaction entre l'ion et les molécules de l'agrégat. Les spectres de masse visibles à la figure 5.1 montrent que la formation de produits de croissance est dépendante de la vitesse de l'ion projectile. Dans le cas de l'ion  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV où le pouvoir d'arrêt nucléaire est important, les produits de croissance sont visibles au-delà du pentamère de pyrène  $5^+$  alors que, dans le cas de l'ion  $Ar^{11+}$  où le pouvoir d'arrêt électronique domine, les produits de croissance sont présents entre le monomère  $1^+$  et le dimère  $2^+$  et ne représente qu'une faible intensité comparée aux ions  $Ar^+$  et  $Ar^{2+}$ . Le rapport du pouvoir d'arrêt nucléaire sur le pouvoir d'arrêt électronique  $\frac{S_N}{S_E}$  est indiqué pour chaque ion projectile. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés à partir du logiciel SRIM [129]. Ainsi, plus  $\frac{S_N}{S_E}$  est grand, plus la formation des produits de croissance est forte. L'importance de l'ion projectile utilisé ainsi que de la structure de la molécule est traitée dans la suite de ce chapitre.

## 5.2 Étude de la croissance moléculaire dans des agrégats de pyrène

Pour comprendre le phénomène de réactivité chimique induite par les ions dans les agrégats de HAP, des études sur les agrégats de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$  ont été faites. La molécule de pyrène correspond à la fusion de 4 cycles benzéniques et possède une masse de 202 u. Les expériences ont été réalisées avec une mesure en coïncidence des produits chargés issus de l'interaction. L'importance du paramètre d'impact a ainsi pu

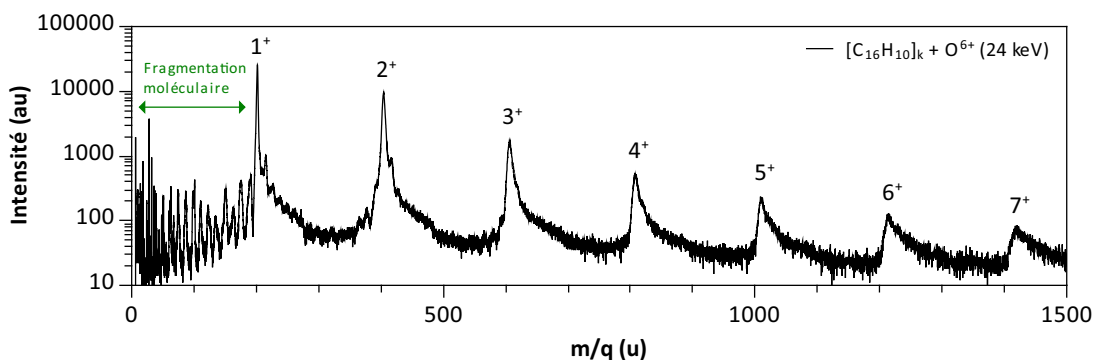


**Figure 5.1 :** Spectres de masse issus de l'interaction entre des ions  $Ar^{q+}$  et une distribution d'agrégats neutres de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$  avec  $k$  le nombre de molécules de HAP constituant l'agrégat. De haut en bas, les projectiles utilisés correspondent à l'ion  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV, l'ion  $Ar^{2+}$  à une énergie de 12 keV et l'ion  $Ar^{11+}$  à une énergie de 165 keV. Le rapport des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique  $\frac{S_N}{S_E}$  est indiqué pour chaque ion projectile. Les trois spectres montrent la zone entre le monomère noté,  $1^+$ , et le pentamère, noté  $5^+$ . Les pics entre chaque  $n$ -mère de pyrène indiquent la présence d'une croissance par l'addition d'un ou plusieurs atomes de carbone qui peut s'accompagner de l'addition d'atomes d'hydrogène.

être mis en évidence grâce à l'étude des spectres de masse en fonction de leur multiplicité, c'est-à-dire en fonction du nombre de produits chargés détectés lors de la collision entre un ion et une cible. Plus la multiplicité est grande, plus le paramètre d'impact est petit. L'utilisation de différents ions projectiles sur les agrégats de pyrène a permis dans un second temps de mieux comprendre l'effet du projectile sur le phénomène de croissance des HAP.

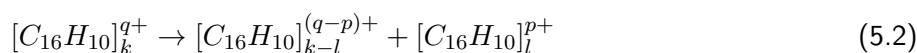
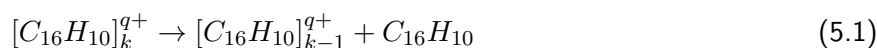
### 5.2.1 Mesures en coïncidence de l'interaction ion - agrégats de pyrène

Dans cette partie, l'intérêt se porte sur l'interaction d'un faisceau projectile pulsé d'ions atomiques  $O^{6+}$  à une énergie de 24 keV avec des agrégats de pyrène neutres en phase gazeuse. Les événements peuvent être regroupés suivant leur multiplicité grâce au système de détection du dispositif COLIMACON. Cela signifie que les produits chargés sont issus du même agrégat et ces mesures permettent de comprendre les mécanismes de dissociation d'un édifice moléculaire complexe lié par les forces de van der Waals.



**Figure 5.2 :** Spectre de masse expérimental de l'interaction entre des ions  $O^{6+}$  à 24 keV avec une distribution d'agrégats neutres de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$ . Le spectre trace l'ensemble des produits chargés détectés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $\frac{m}{q}$ ).

La figure 5.2 montre le spectre de masse des cations produits lors de collision entre des ions  $O^{6+}$  à une énergie de 24 keV et une distribution d'agrégats de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$ . Outre les phénomènes d'ionisation des agrégats et de fragmentation moléculaire, il est possible d'observer la présence de nouvelles espèces ne pouvant être formées à partir de notre source d'agrégation gazeuse et impliquant nécessairement une réactivité au sein des agrégats de pyrène. Dans le spectre de masse de la figure 5.2, le signal le plus intense noté  $1^+$  sur le spectre correspond à la détection de la molécule de pyrène simplement chargée  $C_{16}H_{10}^+$  appelée monomère. Les pics portant l'étiquette  $n^+$  avec  $2 \leq n \leq 7$  sont attribués à des agrégats simplement chargés et constitués de  $n$  molécules de pyrène intactes  $[C_{16}H_{10}]_n^+$ . Le spectre de masse présenté à la figure 5.2 s'arrête volontairement à la taille d'agrégat  $n = 7$  dans le but de rester centré sur le phénomène de croissance qui est principalement observé entre le monomère  $1^+$  et le dimère  $2^+$ . Les pics  $n^+$  proviennent majoritairement de l'évaporation successive de molécules de pyrène venant d'agrégats plus grands (équation 5.1). Toutefois, si l'agrégat est plusieurs fois chargé, il est possible d'observer une fragmentation de l'agrégat en plusieurs petits agrégats (équation 5.2).



Les molécules constituant l'agrégat de HAP sont maintenues en cohésion par des liaisons de van der Waals. La source d'agrégation gazeuse produit une distribution d'agrégats neutres de pyrène de type log-normal avec un maximum centré sur plusieurs dizaines de molécule [171]. La taille des agrégats dépend fortement

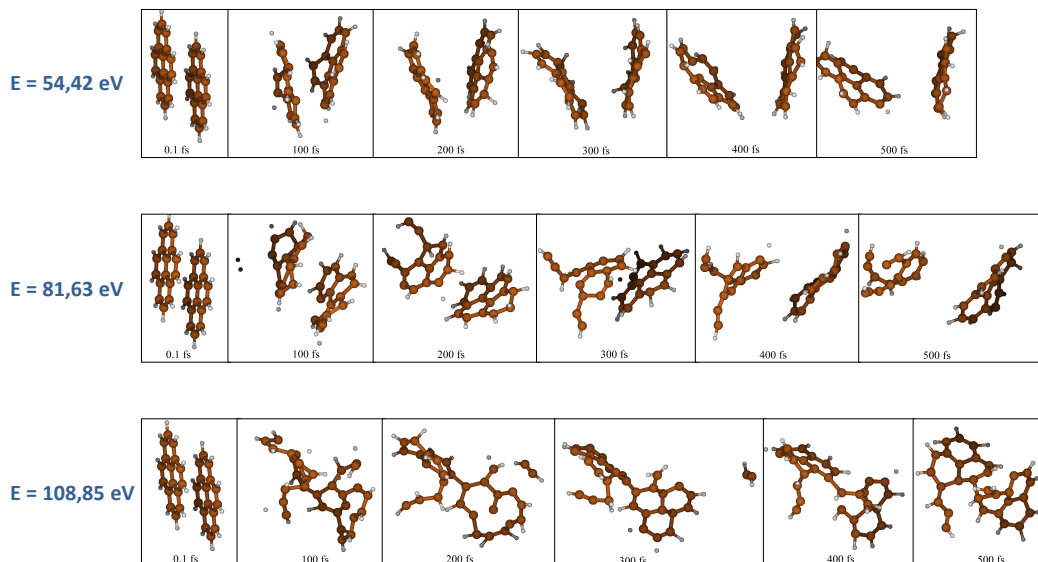
de la pression de vapeur dans la source d'agrégation gazeuse comme cela a été mentionné à la section 3.3.2. Dans un agrégat, les molécules de HAP sont faiblement liées entre elles par une énergie de liaison inférieure à 1 eV par molécule [90–92]. L'étude théorique réalisée par Dontot et collaborateurs [92] sur des agrégats de pyrène simplement chargés ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}]_{2-4}^{\pm}$ ) indique que les énergies de dissociation dans le cas du dimère, trimère et tétramère sont d'environ 0,5-0,6 eV par molécule. La stabilité d'agrégats de HAP a également fait l'objet d'une étude par Rapacioli et collaborateurs [90]. Elle a montré que, pour des agrégats de pyrène constitués de deux empilements de molécules mis côte à côte, l'énergie de dissociation est de l'ordre de  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  par molécule ( $\sim 0,7 \text{ eV}$  par molécule). Pour le pyrène, le coronène et le circumcoronène, la dissociation d'un agrégat composé d'un double empilement en deux agrégats plus petits ( $[\text{HAP}]_{2N} \rightarrow [\text{HAP}]_N + [\text{HAP}]_N$ ) est privilégiée pour les petites tailles d'agrégat, dans le cas du pyrène pour les agrégats composés de moins de quatorze molécules ( $N=7$ ). Cette énergie de dissociation en deux agrégats augmente linéairement avec la taille de l'agrégat. La dissociation impliquant la perte d'une seule molécule ( $[\text{HAP}]_{2N} \rightarrow [\text{HAP}]_{2N-1} + \text{HAP}$ ) est presque constante et devient plus favorable énergétiquement au-delà de  $N = 7$  pour le pyrène. Cette faible énergie de liaison entre les molécules de HAP explique le phénomène d'évaporation successive observé dans les spectres et implique que les agrégats détectés à la suite de l'interaction avec des ions soient décalés vers les petites tailles comparés à la distribution initialement formée à partir de la source d'agrégation.

L'évaporation de monomère peut se produire au cours de l'extraction de l'agrégat hors de la zone d'interaction. On parle alors d'évaporation retardée. Celle-ci donne naissance à des traînes vers les temps de vol plus longs (par conséquent vers les rapports  $\frac{m}{q}$  plus grands) observées sur la figure 5.2 à la droite des pics  $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}]_n^{\pm}$ . Comme dans le cas des molécules isolées, la fin de la traîne correspond à la sortie de l'agrégat de la première zone d'extraction (notée région 1 sur la figure 3.9). Dans le cas du dimère de pyrène simplement chargé, l'évaporation retardée se produit au moins jusqu'à un temps d'environ  $5 \mu\text{s}$ . Cela indique que le temps de survie d'un agrégat de pyrène suite à son interaction avec un ion peut être de l'ordre de la microseconde. Le spectre de masse en haut de la figure 5.2 montre également la fragmentation de la molécule de pyrène. Elle peut s'expliquer par l'évaporation de monomère "chaud" par l'agrégat. Ce monomère peut avoir suffisamment d'énergie interne pour fragmenter à la suite de son émission. Il est également possible de produire des fragments moléculaires de pyrène lors de collisions binaires entre les ions et les molécules constituant l'agrégat. Dans les deux cas, elle donne lieu à la formation de cations ayant une masse inférieure à celle du pyrène.

Les produits attribués à la croissance moléculaire sont majoritairement observés entre le monomère et le dimère de pyrène. Ils correspondent à la formation de systèmes moléculaires covalents ayant un rapport  $\frac{m}{q} > 202 \text{ u}$  (correspondant à la masse du pyrène). Cela se traduit par l'addition d'un ou plusieurs atomes de carbone et d'hydrogène à la molécule de pyrène intacte ou à un fragment de la molécule donnant le produit  $[\text{C}_M\text{H}_X]^+$  avec  $M \geq 17$ . L'addition d'atome(s) d'hydrogène seule est également possible mais les conditions expérimentales ne donnent pas une résolution suffisante pour séparer les contributions du monomère de celles provenant d'une hydrogénation. Ce processus d'hydrogénation des HAP sera traité dans la suite de ce chapitre avec une autre série d'expériences. Le processus de croissance se fait par l'addition d'atomes de carbone et d'hydrogène ou de chaînes hydrocarbonées. Il est donc nécessaire d'avoir une fragmentation de la molécule au sein de l'agrégat ainsi que la présence de molécules voisines pour permettre la réactivité intermoléculaire. Pour fragmenter une molécule de pyrène avant la dissociation de l'agrégat, qui commence à partir d'une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde après l'interaction avec l'ion projectile, un transfert d'énergie de plusieurs dizaines d'eV est nécessaire. Des calculs de dynamiques moléculaires communs à S. Díaz-Tendero, H. da Silva Jr., M. Alcamí et F. Martín de l'université autonome



de Madrid ainsi qu'à M. Rapacioli et F. Spiegelman de l'université Paul Sabatier de Toulouse semblent indiquer qu'une énergie d'excitation de plus de 80 eV est nécessaire pour induire une fragmentation de la molécule de pyrène dans un dimère à une échelle de temps de quelques centaines de femtoseconde. L'énergie est initialement redistribuée dans tout le système avant de démarrer les simulations. Si l'énergie est d'environ 110 eV, en plus de la perte de fragments, la formation de liaisons entre les deux molécules est également observée toujours à l'échelle de temps de quelques centaines de femtoseconde.

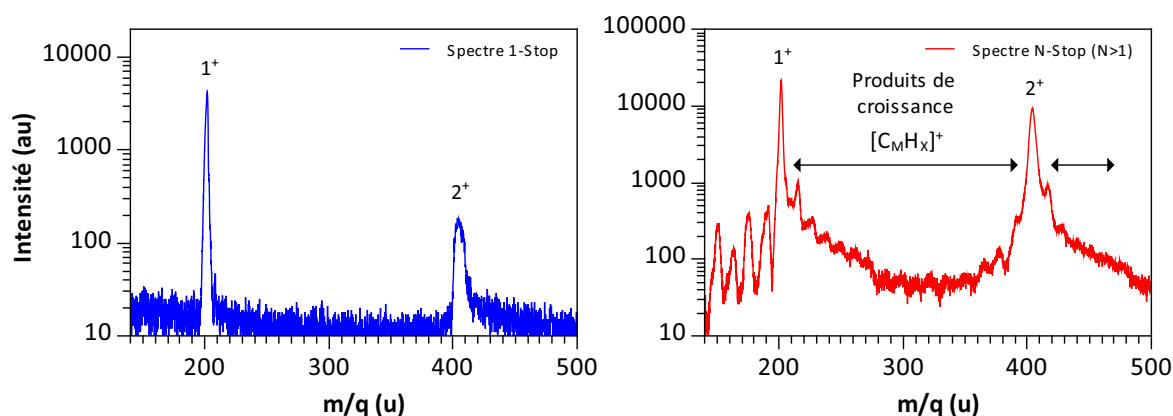


**Figure 5.3 :** Cinématiques des simulations de dynamique moléculaire réalisées par M. Alcamí, S. Díaz-Tendero, F. Martín, M. Rapacioli, H. da Silva Jr. et F. Spiegelman pour des dimères de pyrène simplement chargé.

Les résultats de ces simulations impliquent un important transfert d'énergie dans l'ensemble du système, or une énergie de seulement quelques eV est suffisante pour dissocier l'agrégat. Cela tend à prouver que les produits de croissance observés  $[C_M H_X]^+$  ne sont pas liés par des liaisons faibles de type van der Waals mais plutôt par des liaisons covalentes. Ces calculs de dynamique moléculaire montrent également qu'il faut un important dépôt d'énergie sur une échelle de temps courte pour conserver la présence d'un environnement autour des fragments produits. Une énergie d'excitation aussi importante nécessite un paramètre d'impact petit dans le cas d'une collision avec un ion lent.

### 5.2.1.1 Détection d'un seul produit chargé

L'intérêt se porte maintenant sur le nombre de cations produits lors d'une interaction d'un ion avec un agrégat de pyrène. Le graphique à gauche de la figure 5.4 montre le spectre de masse de multiplicité 1 (1-Stop) résultant de la détection d'un seul produit chargé lors de la collision entre un ion projectile et un agrégat de pyrène. Les événements de multiplicité 1 correspondent au passage de l'ion à un grand paramètre d'impact [172]. Cela signifie que le transfert de charge et d'énergie est faible. Par conséquent, les molécules de pyrène constituant l'agrégat ne peuvent pas fragmenter et l'agrégat se dissocie par l'évaporation successive de molécules de pyrène intactes. C'est ce qui est observé sur le spectre de masse à gauche de la figure 5.4 où il n'y a pas de dissociation de la molécule. En effet, le faible transfert d'énergie



**Figure 5.4 :** Spectres de masse expérimentaux de l'interaction entre des ions  $O^{6+}$  à 24 keV avec une distribution d'agrégats neutre de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$ . Le spectre à gauche représente le spectre de masse où un seul produit chargé est détecté par cycle d'extraction lors de l'interaction entre des ions  $O^{6+}$  à 24 keV avec une distribution d'agrégats neutres de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$  (spectre 1-Stop). Le spectre à droite prend en compte les multiplicités supérieures à 1 (spectre N-Stop avec  $N > 1$ ).

est aussi montré par l'absence de fragments correspondant à la perte d'un ou plusieurs groupements  $C_2H_x$  dans le spectre de masse alors que, comme cela a été vu dans le chapitre précédent, ils correspondent à une des voies de dissociation de plus basses énergies. De même, les produits de croissance sont absents du spectre de masse et seuls les pics associés au monomère  $1^+$  et au dimère  $2^+$  sont détectés. Cela signifie que la création de produits de croissance nécessite un plus grand transfert de charge et/ou d'énergie au sein du système pour induire une réactivité entre les molécules composant l'agrégat et donc que le paramètre d'impact doit être plus petit.

### 5.2.1.2 Détection de plusieurs produits chargés

Les événements rassemblant plus de deux produits chargés sont répertoriés sur le spectre de droite de la figure 5.4 et correspondent à des collisions proches où au moins deux électrons sont arrachés à l'agrégat. Dans ce cas, le paramètre d'impact est petit. Par conséquent, l'interaction avec l'agrégat est plus importante et cela augmente le transfert d'énergie. Il a été vu précédemment que si l'énergie déposée dans l'agrégat est importante, cela mène à sa dissociation par la rupture des liaisons de van der Waals à l'échelle de la picoseconde. Si les molécules évaporées ont une énergie d'excitation suffisante, elles peuvent fragmenter après avoir réparti l'excès d'énergie à travers les différents degrés de liberté de la molécule. La redistribution de l'énergie se fait également à une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde. Cela rend incompatible la formation des produits de croissance puisque les agrégats seront dissociés avant même la formation des fragments.

Il est donc nécessaire de former les fragments à une échelle de temps plus courte que celle de la picoseconde. C'est le cas pour des ions ayant une trajectoire pénétrante pouvant conduire à des collisions binaires avec un ou plusieurs atomes des molécules composant l'agrégat. Les fragments issus de ces collisions binaires sont créés à l'échelle de la femtoseconde (la vitesse de l'ion  $O^{6+}$  à une énergie de 24 keV étant d'environ  $0,5 \text{ nm}\cdot\text{fs}^{-1}$ ) et peuvent ensuite réagir avec les molécules environnantes intactes de pyrène ou d'autres fragments pendant la dissociation de l'agrégat. Cela permet ainsi la formation de nouvelles espèces covalentes ayant une masse plus importante que celle du monomère de pyrène. Ces

produits de croissance correspondent aux pics  $[C_M H_X]^+$  sur le spectre de droite de la figure 5.4. Il est également possible d'observer la perte d'un ou plusieurs atomes de carbone par la molécule de pyrène, visibles à gauche du pic  $1^+$ , due à un plus important transfert d'énergie que dans le cas des collisions à large paramètre d'impact. Le signal observé pour la perte d'un seul atome de carbone (correspondant à une fragmentation non-statistique) devient très important comparé à celui obtenu pour la molécule isolée car la section efficace géométrique est plus grande dans le cas des agrégats soulignant l'importance des collisions binaires dans le phénomène de croissance. La perte d'un ou plusieurs atomes de carbone par le dimère  $2^+$  est également visible. Elle correspond très certainement à des processus d'évaporation par le dimère covalent ou bien par les produits de croissance ayant une énergie interne importante. L'échelle de temps de l'expérience étant de l'ordre de la microseconde, cela signifie que les produits issus d'une réaction intermoléculaire sont stables au moins jusqu'à plusieurs microsecondes.

La croissance moléculaire des HAP est induite par des collisions d'ions lents à un faible paramètre d'impact sur des agrégats de pyrène. L'ion projectile en traversant l'agrégat dépose une importante quantité d'énergie et forme des fragments à une échelle de temps de la femtoseconde, avant que l'énergie d'excitation ne dissocie l'agrégat. Nous verrons par la suite que la formation des produits de croissance dépend fortement du pouvoir d'arrêt nucléaire (en comparaison avec le pouvoir d'arrêt électronique) de l'ion projectile.

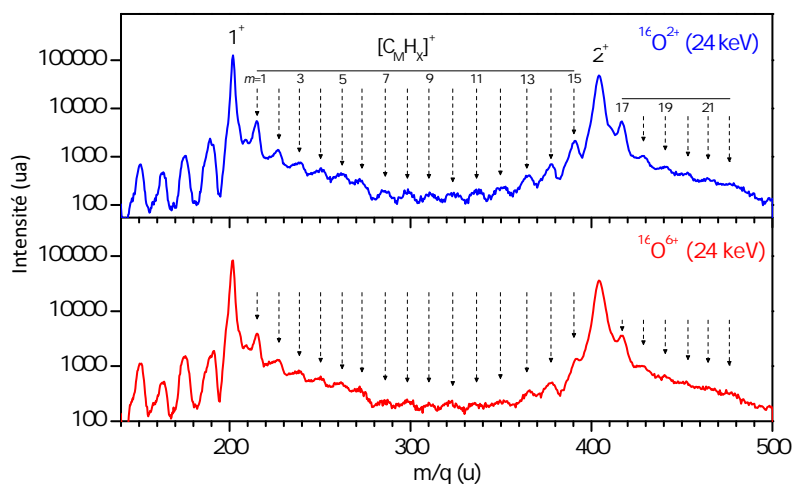
### 5.2.2 Importance de l'ion projectile

Pour approfondir la compréhension de ce phénomène de croissance moléculaire, nous avons étudié dans un premier temps l'effet de la charge du projectile en réalisant des interactions entre des agrégats de pyrène et des ions  $^{16}O^{q+}$  à une énergie de 24 keV avec  $q = 2$  et 6. Dans un second temps, l'effet de la masse du projectile a été exploré en effectuant des expériences avec des ions  $^1H^+$  à une énergie de 10 keV,  $^3He^+$  à une énergie de 11,25 keV,  $^{14}N^{3+}$  à une énergie de 24 keV,  $^{16}O^{2+}$  à une énergie de 24 keV et  $^{40}Ar^{2+}$  à une énergie de 12 keV en collision avec des agrégats de pyrène. Toutes ces expériences ont été réalisées avec une température de chauffage du four dans la source d'agrégation d'environ  $110^\circ C$  et avec un flux d'hélium à  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  dans le but d'obtenir la même distribution d'agrégats de pyrène pour les collisions avec les différents ions projectiles. Le détecteur de type Daly et une transmission de 83% pour le spectromètre de masse à temps de vol ont été utilisés pour l'ensemble des acquisitions de cette section. Comme cela a été montré dans la section précédente, le phénomène de croissance n'est pas observé pour les événements ne donnant lieu qu'à un seul produit chargé par cycle d'extraction. Les données présentées dans la suite de cette section ne tiennent compte que des événements où plus d'un produit chargé a été détecté par événement.

#### 5.2.2.1 Effet de la charge du projectile

Dans le but de comprendre l'importance de la charge du projectile dans le phénomène de croissance moléculaire, une étude a été menée avec des ions  $O^{q+}$  ( $q = 2$  et 6) de même énergie, 24 keV ( $v = 0,3$  unité atomique). Les deux spectres de masses obtenus pour des multiplicités supérieures à 1 sont présentés à la figure 5.5. La différence principale entre les deux spectres concerne la largeur des pics. En effet, les pics sont plus larges dans le cas de l'ion  $O^{6+}$  ce qui est lié à une plus forte répulsion coulombienne reflétant un transfert de charge plus important dans l'agrégat. Pour les deux ions utilisés, la présence du pic à la gauche du monomère correspondant à la perte d'un atome de carbone par la molécule de pyrène montre que le processus de collisions binaires est présent. L'intensité du pic  $C_{15}H_X^+$  est du même ordre de grandeur pour l'ion  $O^{2+}$  et l'ion  $O^{6+}$ . De même, les distributions des produits issus de la réactivité entre plusieurs

molécules de pyrène sont relativement similaires. Dans les deux cas, la présence de pics correspondant à l'addition d'un à quinze atomes de carbone est observée entre le monomère et le dimère de pyrène. Les résultats obtenus n'indiquent pas que la charge portée par le projectile joue un rôle majeur dans la formation des produits de croissance. Ce résultat est cohérent avec une étude menée par Schenkel et collaborateurs montrant que le transfert d'énergie total dans des feuilles de carbone de 10 nm d'épaisseur ne change que d'environ 15% [173] lorsque la vitesse de l'ion est fixée 0,3 unité atomique et que la charge d'un ion  $O^{q+}$  varie de  $q = 2$  à  $q = 6$ .



**Figure 5.5 :** Spectres de masse expérimentaux de l'interaction entre des ions  $^{16}O^{2+}$  et  $^{16}O^{6+}$  à 24 keV et des agrégats de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$ .

### 5.2.2.2 Effet de la masse du projectile

La collision entre les ions et la matière peut mener à un dépôt d'énergie à travers deux différents mécanismes : le pouvoir d'arrêt nucléaire par interaction avec les noyaux et le pouvoir d'arrêt électronique par interaction avec le cortège électronique. Le transfert d'énergie dépend de la masse, de la vitesse et de l'état de charge du projectile [173, 174]. Dans le but de mieux comprendre le processus de croissance dû à l'interaction d'ions sur les agrégats de molécules de pyrène, nous avons pu étudier l'importance relative du pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire dans ce phénomène en comparant les distributions des produits issus de la réactivité. Dans le cas de l'interaction avec les ions  $^1H^+$  et  $^3He^+$ , le transfert d'énergie est dominé par le pouvoir d'arrêt électronique (tableau 5.1). Pour les ions  $^{14}N^{3+}$  et  $^{16}O^{2+}$ , les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire occupent tous les deux une place importante. Dans le cas de l'ion  $^{40}Ar^{2+}$ , le dépôt d'énergie se fait principalement par le pouvoir d'arrêt nucléaire comme le confirme une étude théorique de dynamique moléculaire menée par T. Kunert et R. Schmidt sur des molécules de  $C_{60}$  en collision avec des ions  $^1H^+$ ,  $^{12}C^+$  et  $^{40}Ar^+$  de même vitesse 0,02 unité atomique (avec 1 unité atomique correspondant à la vitesse de Bohr) où le pouvoir d'arrêt nucléaire domine dans le cas de l' $Ar^+$  [175]. L'importance de la vitesse du projectile y est également montrée avec une augmentation du transfert d'énergie nucléaire lorsque la vitesse de l'ion projectile diminue. Pour une vitesse inférieure à 0,12 unité atomique, le transfert d'énergie est dominé par le pouvoir d'arrêt nucléaire. L'ion  $^{40}Ar^{2+}$  à une énergie de 12 keV possède une vitesse de 0,11 unité atomique et se place donc dans les conditions de dépôt d'énergie majoritairement dû au pouvoir d'arrêt nucléaire contrairement aux quatre autres ions utilisés lors de cette étude.

**Tableau 5.1 :** Dépôts d'énergie électronique ( $S_E$ ) et nucléaire ( $S_N$ ) dans un gaz de pyrène  $C_{16}H_{10}$  ( $\rho = 1,414 \text{ g.cm}^{-3}$ ) pour les différents ions projectiles utilisés au cours des expériences. Les valeurs ont été obtenues avec le logiciel de simulations SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [129]. Les charges utilisées dans le logiciel lors de l'interaction des ions dans la matière sont les charges effectives.

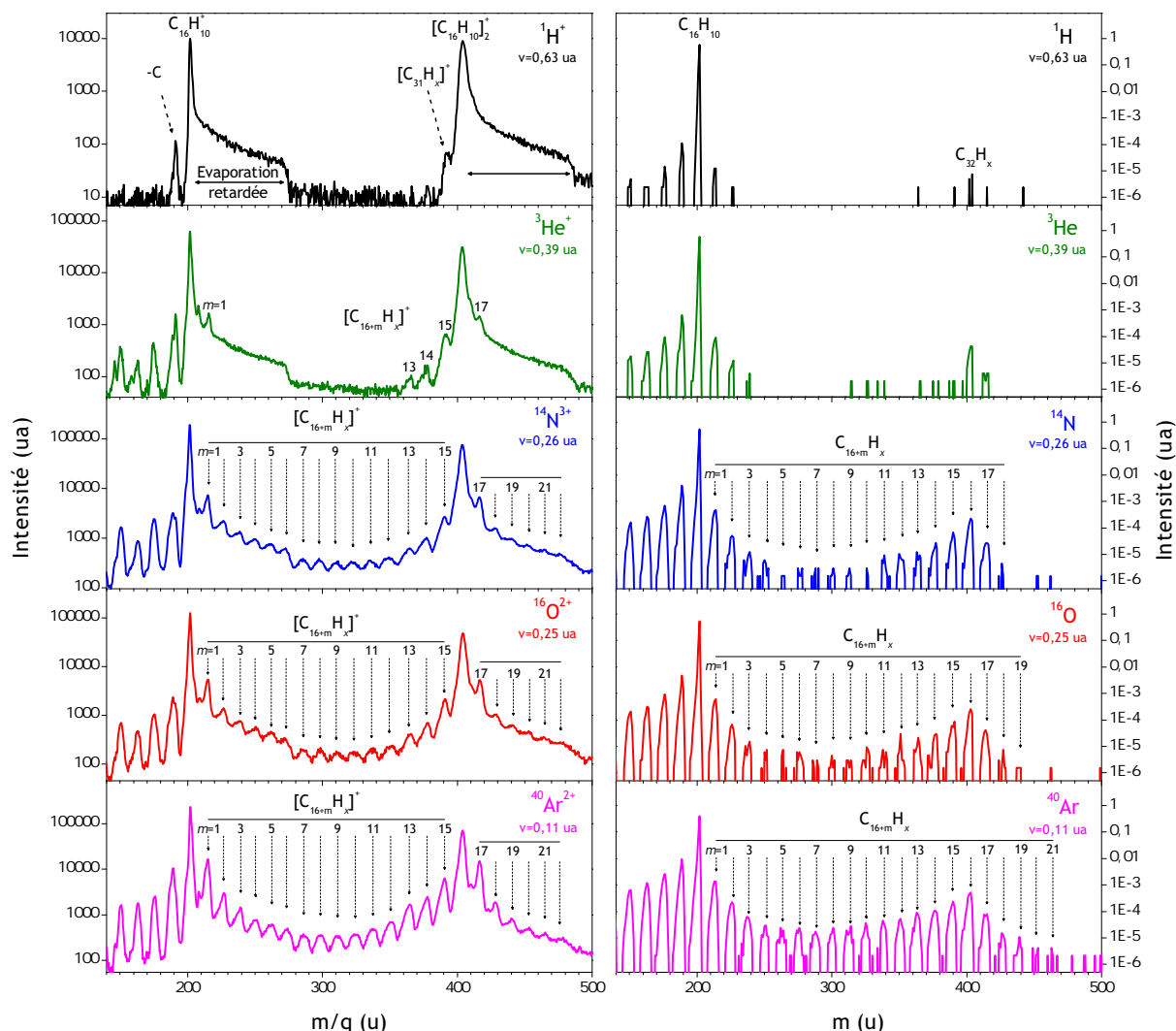
Ion projectile	Énergie (keV)	$S_E$ (eV/Å)	$S_N$ (eV/Å)	$\frac{S_N}{S_E}$
H <sup>+</sup>	10	7,7	0,1	0,01
He <sup>+</sup>	11,25	8,9	0,8	0,09
N <sup>3+</sup>	24	21,7	11,6	0,53
O <sup>2+</sup>	24	20,5	15,1	0,74
Ar <sup>2+</sup>	12	16,4	55,3	3,37

Les spectres expérimentaux présentés à gauche dans la figure 5.6 correspondent aux événements ayant au moins deux produits chargés détectés par collision. Pour chaque ion projectile, des différences significatives sont visibles dans les intensités des produits de croissance. Avec les ions légers H<sup>+</sup> et He<sup>+</sup>, peu de produits issus de la réactivité sont formés alors que pour les ions N<sup>3+</sup>, O<sup>2+</sup> et Ar<sup>2+</sup> plus lourds, une distribution bien plus riche des produits de croissance moléculaire est obtenue. Cette simple analyse renseigne déjà sur l'importance de la masse du projectile dans le processus de réactivité chimique induite dans les HAP.

Dans le cas de la collision de protons à une énergie de 10 keV avec des agrégats de pyrène, mis à part la présence du monomère et du dimère et de leur évaporation retardée respective, seule la présence d'un pic attribué à la perte d'un atome de carbone à la gauche du monomère et du dimère est notable. Il a été vu que lors d'une excitation importante des HAP, la redistribution de l'énergie à travers les degrés de liberté internes mène principalement à une fragmentation dite statistique à partir des voies de dissociation de plus basses énergies qui sont les pertes de  $nH$  et de  $C_2H_2$  [56]. Ces processus de fragmentation statistique sont généralement plus lent que l'échelle de temps de dissociation de l'agrégat (ps). À l'inverse, la perte rapide d'un atome de carbone par le phénomène de collision binaire est un processus non-statistique se produisant à l'échelle de temps de la fs. Le projectile frappe la molécule et lui arrache un atome de carbone [121], l'espèce formée  $C_{15}H_X^+$  est un fragment réactif qui va pouvoir former des liaisons covalentes avec les molécules voisines avant que l'agrégat ne se dissocie. En effet, la présence du pic  $C_{31}H_X^+$  peut être expliquée par la formation d'une liaison covalente entre une molécule de pyrène et le fragment réactif  $C_{15}H_X^+$ .

Pour des ions  $^3He^+$  à 11,25 keV, la présence de produits de croissance supplémentaires est à noter. Ils sont associés aux molécules  $[C_{29}H_X]^+$  et  $[C_{30}H_X]^+$ . La fragmentation de la molécule est également plus importante comparée aux collisions avec le proton à 10 keV. Il n'est pas possible de distinguer la fragmentation statistique de la fragmentation non-statistique pour les pertes multiples de carbone. Cependant, la présence des pics  $C_{13,14,15}H_X^+$ , ainsi que de ses analogues  $C_{29,30,31}H_X^+$  correspondant à la réaction avec une molécule de pyrène intacte, semble indiquer que l'ion  $^3He^+$  peut arracher jusqu'à 3 atomes de carbone à la molécule de pyrène. De plus, les pics à la droite du monomère et du dimère sont dus à des réactions entre un atome de C, ou un groupement  $CH_x$ , et une ou deux molécules de pyrène intactes. L'important signal observé pour l'évaporation retardée visible à la droite du monomère de pyrène indique qu'une grande partie des dimères est maintenue en cohésion par des liaisons de van der Waals.

En s'intéressant maintenant aux spectres issus de l'interaction avec des ions projectiles  $^{14}N^{3+}$  à 24 keV,  $^{16}O^{2+}$  à 24 keV et  $^{40}Ar^{2+}$  à 12 keV, on observe une distribution bimodale des produits de croissance. La



**Figure 5.6 :** Spectres de masse expérimentaux (à gauche de la figure) et spectres de masse issus de simulations (à droite de la figure) pour les ions, respectivement de haut en bas,  ${}^1\text{H}^+$  à 10 keV,  ${}^3\text{He}^+$  à 11,25 keV,  ${}^{14}\text{N}^{3+}$  à 24 keV,  ${}^{16}\text{O}^{2+}$  à 24 keV et  ${}^{40}\text{Ar}^{2+}$  à 12 keV interagissant avec des agrégats de pyrène. Les spectres sont centrés sur les masses proches du monomère et du dimère de pyrène où les produits de croissance sont les plus intenses. Pour l'ensemble des simulations, les projectiles sont neutres et les agrégats de pyrène sont constitués de 9 molécules  $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}]_9$ .

forme de la distribution s'explique par le fait que la probabilité d'avoir une collision binaire entre le projectile et un atome de la molécule est plus importante que celle d'avoir une collision binaire avec plusieurs atomes. C'est la raison pour laquelle l'intensité est plus faible pour les produits intermédiaires centrés vers  $\text{C}_{24}\text{H}_x$ . L'ensemble des produits de croissance correspond à des molécules de type  $[\text{C}_{16+m}\text{H}_x]^+$  avec  $1 \leq m \leq 22$  qui vont même au-delà du dimère de pyrène. Cela implique nécessairement une réactivité entre au moins trois fragments/molécules intactes et pour les mêmes raisons que celles avancées pour les pics observés entre le monomère et le dimère de pyrène, ce sont aussi des systèmes covalents. Si ces pro-

duits étaient maintenus en cohésion par des liaisons de van der Waals, même un faible transfert d'énergie les aurait dissocié par l'émission d'une molécule intacte. Il n'est pas possible de séparer les contributions provenant des dimères faiblement liés (liaison van der Waals)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}]_2^+$  de celles provenant des molécules  $[\text{C}_{32}\text{H}_x]^+$  qui ont des masses similaires. Cependant, le processus d'évaporation retardée diminue progressivement à mesure que la masse du projectile augmente. Ce processus d'évaporation retardée se fait à une échelle de temps pouvant aller jusqu'à plusieurs microsecondes et indique un important transfert d'énergie électronique. Or, si l'on se réfère aux valeurs du pouvoir d'arrêt électronique obtenu avec le logiciel SRIM (tableau 5.1), le pouvoir d'arrêt électronique est plus important pour les ions lourds que pour les ions légers. C'est pourtant dans le cas des ions légers  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$  que le processus d'évaporation retardée est le plus intense car  $S_E$  domine le pouvoir d'arrêt. La faible intensité observée pour le processus d'évaporation retardée pour les ions plus lourds peut alors s'expliquer par le fait que le signal observé pour le dimère contient une importante part de dimère covalent  $[\text{C}_{32}\text{H}_x]^+$  car  $S_N$  est alors grand.

La formation des produits de croissance due à la réactivité entre plusieurs molécules constituant un agrégat de pyrène est la plus intense dans le cas de l'ion  $^{40}\text{Ar}^{2+}$  à 12 keV et elle est quasiment absente dans le cas du proton où le pouvoir d'arrêt électronique représente la quasi-totalité du transfert d'énergie. Cela suggère fortement que le phénomène de croissance moléculaire est initié par le pouvoir d'arrêt nucléaire plutôt que par un transfert d'énergie électronique et cela peut induire un dépôt localisé de l'énergie menant à une fragmentation ultra-rapide de la molécule ( $< \text{ps}$ ).

### 5.2.3 Simulations de dynamique moléculaire

Une équipe de chercheurs du département de physique de l'université de Stockholm en Suède a réalisé une étude théorique conjointe sur la réactivité induite dans les agrégats de HAP. Ce partenariat de longue date a eu et a toujours parmi ses objectifs de confronter les résultats issus de la théorie avec ceux de l'expérience permettant ainsi d'obtenir des informations inaccessibles autrement. Dans la figure 5.6, les spectres de la colonne de droite montrent les résultats obtenus lors de simulations de dynamique moléculaire pour les mêmes projectiles utilisés que ceux de nos expériences :  $^1\text{H}$  à 10 keV,  $^3\text{He}$  à 11,25 keV,  $^{14}\text{N}$  à 24 keV,  $^{16}\text{O}$  à 24 keV et  $^{40}\text{Ar}$  à 12 keV. Ces simulations ne tiennent pas compte de la charge du projectile et sont réalisées avec des projectiles atomiques neutres possédant la même énergie que celle des ions dans l'expérience.

Le processus de réactivité a été simulé dans son ensemble et prend en compte :

- L'interaction entre le projectile et les atomes constituant l'agrégat ;
- Les ruptures des liaisons chimiques C–C et C–H ;
- Le réarrangement des atomes à la suite du dépôt d'énergie dans le système ;
- La formation de nouvelles liaisons (la croissance moléculaire).

La taille de l'agrégat est fixée à neuf molécules de pyrène et les calculs sont réalisés avec le logiciel LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [176]. Les ruptures et les formations au cours de l'interaction des liaisons C–C, C–H et H–H sont décrites par le potentiel AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [177]. Il se base sur le potentiel REBO (Reactive Empirical Bond Order) [178] pour simuler les liaisons covalentes auquel AIREBO ajoute des forces de dispersions permettant des interactions non-liantes intermoléculaires pour réaliser les agrégats de HAP. Pour chaque simulation, l'agrégat est orienté aléatoirement par rotation dans un espace à trois dimensions autour de son centre de masse. L'atome projectile est placé à une distance  $z$  de l'agrégat et la position initiale du projectile est elle aussi générée aléatoirement dans un carré suivant les axes  $x$  et  $y$  englobant la

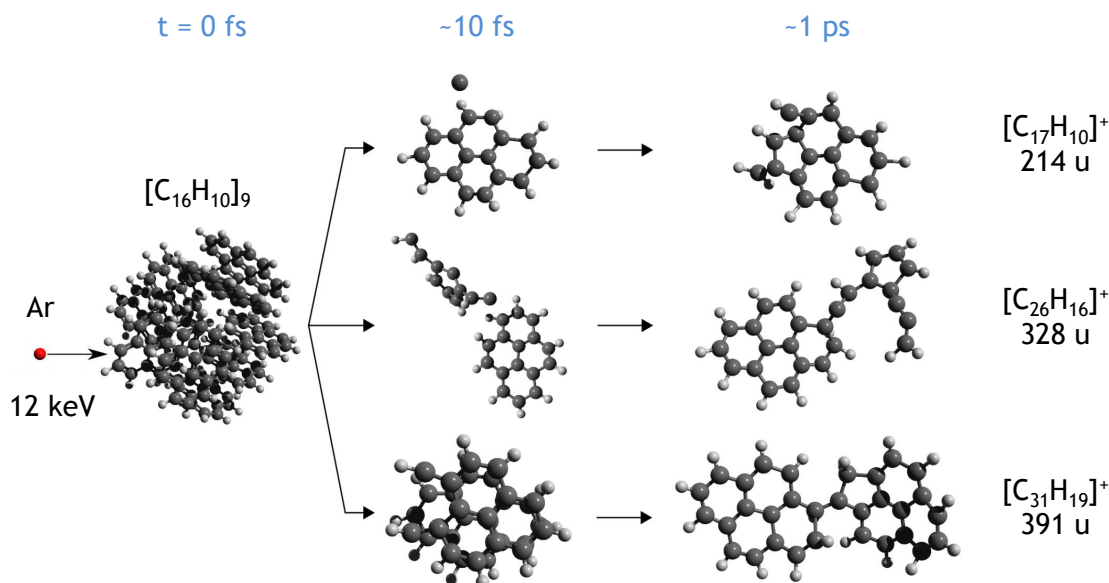
surface totale de l'agrégat. Une vitesse suivant l'axe  $z$  en direction de l'agrégat est donnée à l'atome projectile. L'interaction entre le projectile et les atomes constituant l'agrégat donnant lieu au pouvoir d'arrêt nucléaire est modélisée en utilisant un potentiel de type ZBL [129], un potentiel coulombien prenant en compte l'écrantage dû aux électrons des atomes et qui est souvent utilisé pour décrire les collisions entre les ions et les solides (cf section 2.3.2). Le transfert d'énergie dans les cortèges électroniques est simulé en incluant une température thermodynamique à l'agrégat au début de la collision. Cette température initie la dissociation de l'agrégat quelques picosecondes après l'interaction. Le pas de temps utilisé pour suivre l'évolution de l'interaction est de  $10^{-17}$  s. Le suivi des positions et des vitesses de tous les atomes jusqu'à  $\sim 1$  ps après l'interaction permet de connaître les liaisons cassées ou formées et le transfert d'énergie ayant lieu au cours et après l'interaction. Chaque simulation est répétée environ  $10^4$  fois pour chaque projectile à une énergie donnée.

La comparaison entre les résultats théoriques visibles à droite de la figure 5.6 et les résultats expérimentaux visibles à gauche de la figure 5.6 montre des similarités remarquables. En effet, les calculs de dynamiques moléculaires reproduisent les contributions principales des produits de croissance observés lors des études expérimentales, en particulier, la forme des distributions ainsi que sa variation en fonction du projectile utilisé. Les données obtenues pour les projectiles légers H et He montrent une faible intensité pour les produits issus de la réactivité entre plusieurs molécules de pyrène ainsi que la présence du fragment réactif  $C_{15}H_x$ . Alors que pour les atomes plus lourds N, O et Ar, la distribution bimodale des produits de croissance est bien présente. Le pouvoir d'arrêt nucléaire étant plus important quand la masse des projectiles augmentent et quand leur vitesse diminue, la cohérence entre la théorie et l'expérience suggère fortement que la création de liaisons intermoléculaires est initiée par les collisions binaires entre le projectile et les atomes de l'agrégat impliquant la perte d'un ou plusieurs atomes sur des molécules de pyrène. Les données expérimentales et théoriques sont respectivement obtenues à une échelle de temps de l'ordre de la microseconde et de la picoseconde. Les plus grandes différences observées entre les spectres expérimentaux et théoriques résident dans la présence d'évaporation retardée spécifique au système d'extraction du dispositif expérimental et un signal plus important dans les spectres expérimentaux aux alentours des rapports  $\frac{m}{q} = 400$  u. Il s'agit du dimère faiblement lié de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_2^+$  qui ne sont pas pris en compte dans le spectre de masse théorique qui ne considère que les espèces covalentes. La contribution des produits de croissance correspondant à  $C_{32}H_x$  ne peut pas être séparée du dimère de pyrène pour les données issues de l'expérience. La majorité des réactions donnant lieu à la formation d'un produit de croissance avec une masse entre celle du monomère et du dimère est due à la réaction d'un fragment d'une molécule de pyrène et d'une molécule de pyrène intacte. Ces réactions se produisent quelques dizaines de fs après la collision avec le projectile et bien avant la dissociation de l'agrégat.

Pour compléter ces simulations classiques effectuées avec le potentiel AIREBO, des calculs de dynamique moléculaire quantique SCC-DFTB (Self-Consistent Charge - Density Functional Tight Binding) ont été réalisés dans le but d'obtenir des informations plus précises quand aux produits de croissance formés ainsi que la possibilité d'inclure une charge au système dans les calculs. Les trajectoires issues des calculs classiques et ayant induit une réactivité dans l'agrégat de pyrène sont sélectionnées et sont suivies jusqu'à un temps d'environ 1 ps en utilisant cette nouvelle méthode de dynamique moléculaire. Les simulations DFTB ont été réalisées pour les collisions avec le projectile d'argon. Les résultats obtenus avec des produits cationiques montre des réactions similaires à celles obtenues avec la dynamique moléculaire classique où les systèmes sont neutres. Cependant, ces simulations ont montré qu'au-delà d'une température interne d'environ  $4000$  °K les produits de croissance peuvent fragmenter après la formation de la liaison covalente. Des calculs de pouvoir d'arrêt électronique réalisés par l'équipe suédoise indique que, pour des interac-



tions entre des atomes d'Ar à 12 keV sur une molécule de pyrène, la température interne du système se situe aux alentours de 2000 °K correspondant à une énergie interne d'approximativement 10 eV par molécule [131]. À cette température, la majorité des produits de croissance reste donc intacte à la suite de leur formation, ce qui est en cohérence avec les résultats obtenus expérimentalement où les molécules issues d'une réactivité entre plusieurs molécules intactes ou fragments de molécule sont observées à une échelle de temps de l'ordre de la microseconde.



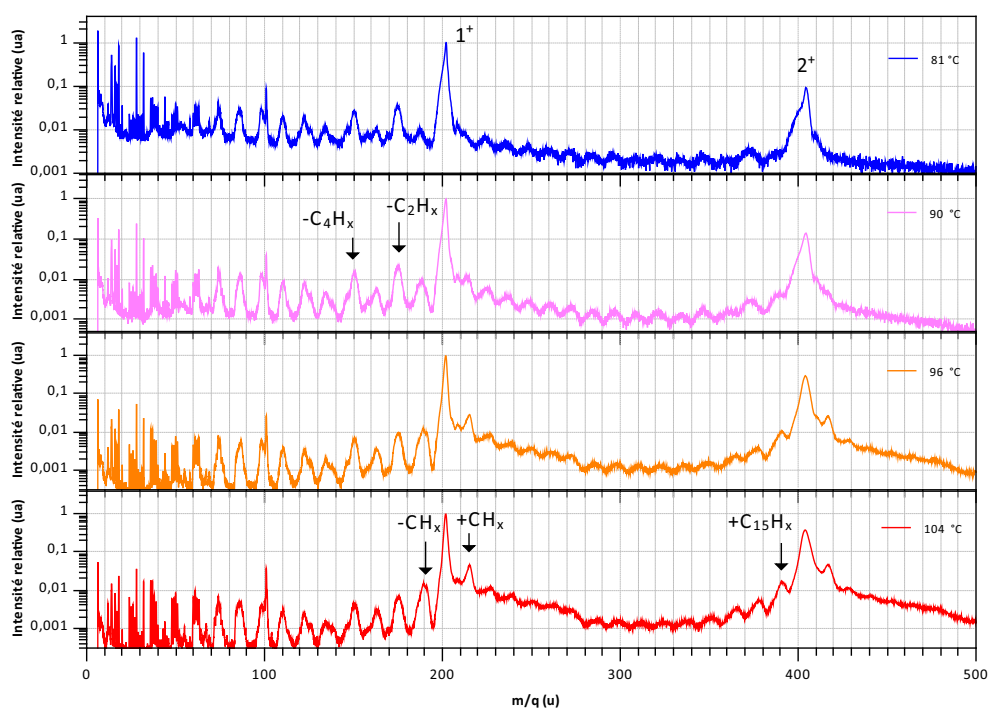
**Figure 5.7 :** Exemples de trois réactions de croissance moléculaire se produisant dans les simulations DFTB lors de la collision d'un atome d'argon à 12 keV avec un agrégat de neuf molécules de pyrène.

La figure 5.7 montre trois processus de croissance moléculaire pouvant avoir lieu lors de la collision d'un atome d'argon sur un agrégat de neuf molécules de pyrène. Le premier exemple en haut de la figure représente la réaction la plus courante observée dans les simulations. Le projectile d'Ar arrache un atome de carbone à une molécule de pyrène lors d'une collision binaire. Cet atome de carbone se retrouve errant dans l'agrégat de pyrène et il est absorbé par une molécule de pyrène intacte formant le produit de croissance  $C_{17}H_{10}^+$ . Comme il est possible de le voir, cet ajout modifie la structure de la molécule où un cycle à cinq atomes de carbone se forme ainsi que la présence de groupement  $CH_x$  en périphérie de la molécule. Cela est dû à des processus d'isomérisation se produisant lors de la simulation. À la suite de ces isomérisations, les simulations AIREBO et DFTB indiquent toutes les deux que la molécule  $C_{17}H_{10}^+$  reste intacte après un temps d'environ 1 ps. L'exemple au milieu de la figure 5.7 présente le cas où la collision du projectile arrache plusieurs atomes à la molécule de pyrène. Le fragment produit a pour formule chimique  $C_{10}H_6$  et réagit, à l'instar du C de l'exemple précédent, avec une molécule de pyrène intacte. Cela crée un produit de réactivité  $C_{26}H_{16}^+$  se trouvant au centre de la distribution observée sur la figure 5.6. Le troisième exemple illustre la perte d'un groupement CH par une molécule de pyrène. Le fragment  $C_{15}H_9$  créé réagit ensuite avec une molécule de pyrène du milieu environnant et forme le produit covalent  $C_{31}H_{19}^+$ . Les produits de croissance obtenus par la réactivité entre plusieurs molécules de pyrène intactes ou fragmentées ne sont plus planaires, ni nécessairement aromatiques. L'interaction entre l'atome

projectile et les atomes composant l'agrégat permet d'induire une croissance moléculaire des HAP en de plus gros hydrocarbures non aromatiques. Micelotta et collaborateurs définissent ces espèces comme étant "arophaques" [31] lors d'une étude sur la formation de  $C_{60}$  à partir d'hydrocarbures amorphes.

### 5.2.4 Effet de la taille des agrégats

La réactivité chimique induite dans les agrégats de pyrène est due à la formation de liaisons covalentes entre des molécules intactes ou fragmentées de pyrène. La nécessité de créer les fragments à une échelle de temps courte (fs) ainsi que la présence d'un environnement proche des fragments créés a été mise en évidence dans les sections précédentes. La taille de l'agrégat a donc également de l'importance car plus l'agrégat sera grand, plus la probabilité pour qu'une collision binaire se produise est grande et plus les chances qu'un fragment rencontre une molécule voisine augmente. De plus, l'effet tampon permettant de stabiliser les produits de croissance peut également augmenter.



**Figure 5.8 :** Spectres de masse expérimentaux issus de la collision entre des ions  $^{14}\text{N}^{3+}$  et des agrégats de pyrène produits à différentes températures. Les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité du pic du monomère de pyrène noté  $1^+$ . Les additions ou pertes de fragments indiquées par des flèches en noir sur les spectres sont à associer à une molécule de pyrène.

Une étude des produits de croissance créés lors de l'interaction d'ions  $^{14}\text{N}^{3+}$  avec une distribution d'agrégats de pyrène produite à différentes températures de chauffage du four a donné les résultats présentés à la figure 5.8 où les spectres sont normalisés sur l'intensité du monomère de pyrène  $1^+$ . Les agrégats de pyrène ont été produits à des températures de chauffage du four de 81, 90, 96 et 104 °C. L'augmentation de la température de chauffage du four permet d'obtenir une pression de vapeur de pyrène plus importante et accroît la taille des agrégats. La température des agrégats reste la même car elle est régie par le

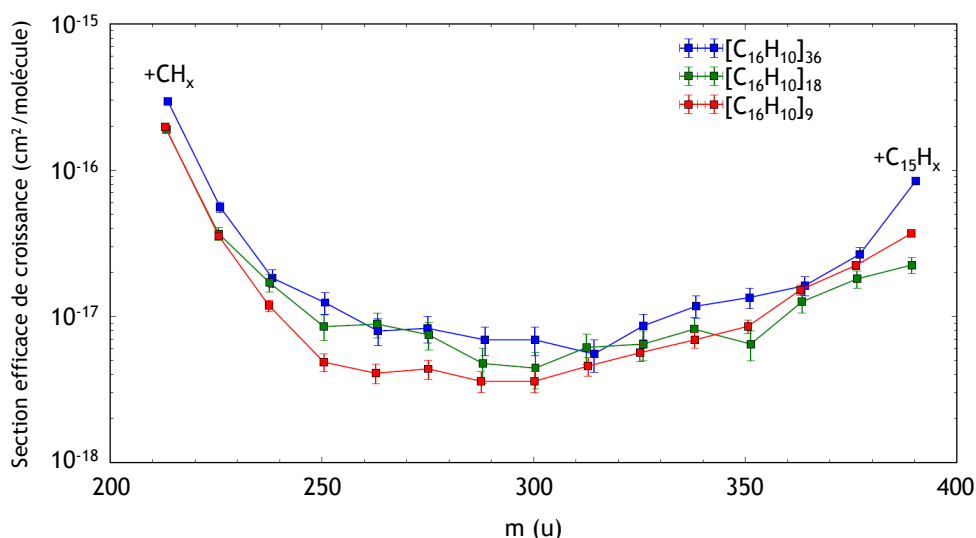
refroidissement du canal de condensation qui est maintenu à la température de l'azote liquide.

Il est clairement visible sur cette figure que la fragmentation de la molécule de pyrène due à une redistribution de l'énergie dans les différents degrés de liberté est plus importante pour les agrégats de petite taille. En effet, les pertes d'un ou deux groupements  $C_2H_x$  sont observées dans les quatre spectres mais ils ont une intensité relative plus importante dans le cas des agrégats produits à  $84^\circ C$ . Comme les agrégats sont plus petits, l'évaporation de molécules de l'agrégat mène à des monomères "chaud"  $C_{16}H_{10}^+$  suffisamment excités pour fragmenter. Les spectres de la figure 5.8 montrent bien que l'évaporation de groupements  $C_2H_x$  diminue quand la taille des agrégats augmente. C'est un effet protecteur de l'environnement. Comme la redistribution de l'énergie se fait entre les différents constituants de l'agrégat, plus ce dernier sera de taille importante, plus l'énergie moyenne par molécule sera faible. Le signal observé pour le dimère de pyrène noté  $2^+$  est également plus faible pour les petites tailles d'agrégat que pour les grands agrégats. Les traînes à la droite du monomère et du dimère sont principalement visibles pour les températures de  $96$  et  $104^\circ C$ . Elles résultent de la dissociation des grands agrégats durant leurs extractions, les petits agrégats ayant déjà redistribués leur énergie à travers l'ensemble du système et fragmentés.

Si l'intérêt se porte maintenant sur la perte d'un seul atome de carbone par la molécule correspondant au pic  $-CH_x$ , à l'inverse des pertes de groupement  $C_2H_x$ , ce phénomène devient de plus en plus important à mesure que la taille de l'agrégat grandit. Les agrégats formés par le chauffage du four à une température de  $104^\circ C$  sont les plus grands. Leurs volumes et leurs surfaces sont donc plus importants, il est donc plus probable qu'un ion projectile croise sur sa trajectoire un atome de carbone. De la même manière, ce groupement  $CH_x$  éjecté de la molécule par une collision binaire peut être capturé par une molécule de pyrène avoisinante et former le pic noté  $+CH_x$ . La perte d'un groupement  $CH_x$  par une molécule de pyrène crée un fragment réactif  $C_{15}H_x$  pouvant réagir avec les molécules de pyrène environnantes. L'intensité du signal noté  $+C_{15}H_x$  sur le spectre correspondant à la fusion entre une molécule de pyrène intacte et le fragment  $C_{15}H_x$  suit bien l'évolution du pic  $-CH_x$ .

La formation des autres pics présents dans la distribution des produits de croissance ne semble pas être aussi sensible à ce phénomène de collision binaire sur un atome de carbone de la molécule de pyrène. Cependant, une faible augmentation de l'intensité de ces pics est observée quand les agrégats sont plus grands. Cette limitation dans l'effet de la taille de l'agrégat peut s'expliquer par l'encombrement stérique autour de la ou des molécules frappées par le projectile. Les fragments produits ne peuvent pas réagir avec toutes les molécules constituant l'agrégat mais uniquement celles dans un voisinage proche en particulier pour les gros fragments dont la mobilité est limitée. Le nombre d'atomes d'hydrogène attachés aux produits issus de la réactivité varie en fonction de la taille de la distribution initiale des agrégats. En effet, un décalage vers les plus grandes masses est observé avec l'augmentation de la température. Elle correspond à une hydrogénation plus importante des produits de croissance pouvant s'expliquer par un effet protecteur de l'agrégat servant de tampon pour dissiper l'énergie transférée dans les molécules.

Pour comprendre, l'effet de la taille de l'agrégat sur la croissance moléculaire, une étude théorique de la formation du nombre de produits de croissance en fonction de la taille de l'agrégat  $[C_{16}H_{10}]_k$  avec  $k = 9, 18$  et  $36$  molécules a également été réalisée. Cette étude prend en compte les produits issus de la réactivité correspondant à la formation d'un système comprenant entre  $17$  et  $31$  atomes de carbone qui est plus ou moins hydrogéné. Chaque point placé sur la courbe est associé à un nombre entier d'atomes de carbone et au nombre moyen d'atomes d'hydrogène attachés au système. À partir de l'analyse des dynamiques moléculaires, des sections efficaces de formation pour les différentes tailles d'agrégat ont été obtenues et elles sont présentées à la figure 5.9. Les courbes indiquent une légère augmentation de la



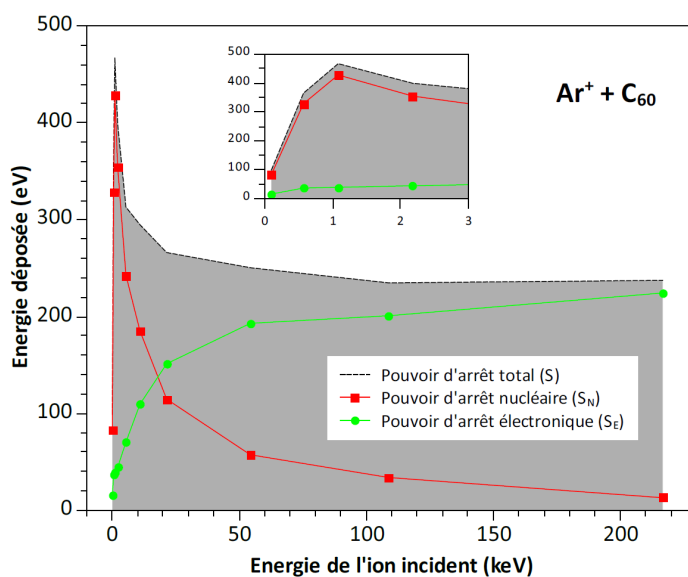
**Figure 5.9 :** Section efficace de croissance par molécule de pyrène pour différentes tailles initiales d'agrégats en fonction de la formation de produits de croissance.

formation de produits de croissance quand la taille des agrégats augmente. Notamment, l'augmentation de l'addition de groupements  $\text{CH}_x$  et  $\text{C}_{15}\text{H}_x$  est importante quand la taille de l'agrégat est plus grande, en accord avec les observations expérimentales. La figure 5.9 montre également un décalage vers les masses plus importantes pour les produits de la réactivité associés à une hydrogénation plus importante pour les agrégats de plus grande taille. Ce phénomène est lui aussi observé dans les spectre issus de l'expérience avec les ions  $\text{N}^{3+}$ .

### 5.2.5 Mesures en haute résolution

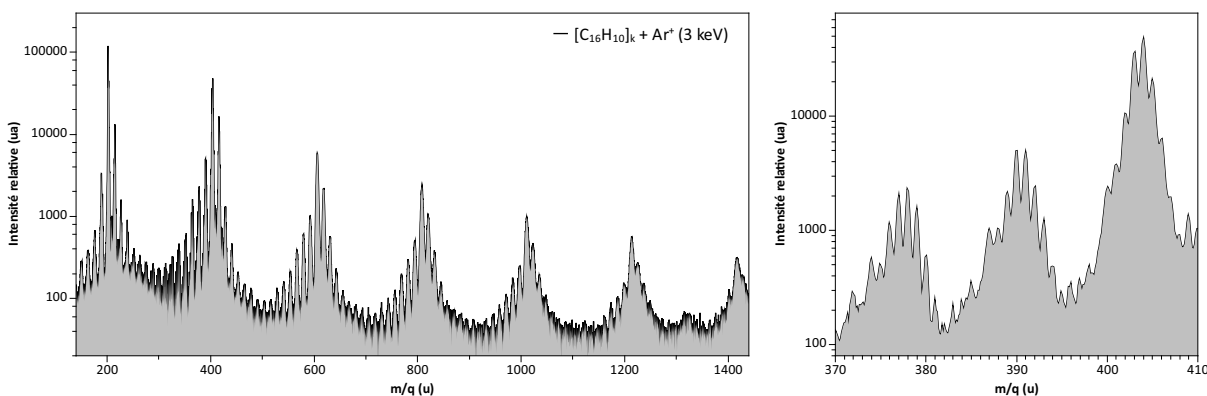
Le choix de l'énergie et de l'état de charge des ions projectiles utilisés lors de l'étude expérimentale avec des agrégats de pyrène est limité par les conditions de fonctionnement de la source à résonance cyclotronique électronique et de la ligne de faisceau. L'ion  $^{40}\text{Ar}^{2+}$  à une énergie de 12 keV est un candidat idéal pour maximiser le pouvoir d'arrêt nucléaire. Comme le montre le tableau 5.1, le dépôt d'énergie est principalement lié à l'interaction avec les électrons dans le cas des ions légers (H et He) et majoritairement à l'interaction avec les noyaux de la cible dans le cas des ions  $\text{N}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2+}$  et  $\text{Ar}^{2+}$ .

Si l'on se réfère aux résultats obtenus par Kunert et Schmidt (figure 5.10), le dépôt d'énergie dans une molécule de fullerène est maximum pour un ion  $\text{Ar}^+$  à une énergie d'environ 1 keV. À cette énergie, plus de 90% du transfert d'énergie est dû au pouvoir d'arrêt nucléaire. En produisant un faisceau pulsé d'ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 1 keV, l'interaction avec des agrégats de pyrène devrait permettre d'augmenter la formation des produits de croissance et ainsi de confirmer l'importance du dépôt d'énergie issu des collisions élastiques avec les noyaux de la cible par rapport à l'interaction avec les cortèges électroniques de la cible. C'est ce qui est observé à la figure 5.1 où la formation de produits de croissance est de plus en plus importante à mesure que le rapport  $\frac{S_N}{S_E}$  augmente. La source RCE n'est pas en mesure de produire des faisceaux d'une énergie aussi faible. C'est pour cette raison que les interactions ont été réalisées avec le canon à ions présenté dans le chapitre expérimental (section 3.2.2). Le canon permet de créer des



**Figure 5.10 :** Courbes de l'évolution du pouvoir d'arrêt total, nucléaire et électronique en fonction de l'énergie du projectile lors de la collision entre un ion  $Ar^+$  et une molécule de  $C_{60}$ . Les données sont issues de simulations de dynamique moléculaire de Kunert et Schmidt [175].

faisceaux pulsés d'une énergie comprise entre 1 keV et 5 keV. Cependant, à une énergie de 1 keV, le canon produit un faisceau de faible intensité et, à 5 keV, l'intensité est plus importante mais le faisceau perd en stabilité pour de longues durées d'acquisition. Les énergies auxquelles ont été réalisées les expériences sont de 1,2 keV pour optimiser le dépôt d'énergie dans les noyaux constituant les molécules de pyrène ou de 3 keV pour garder le pouvoir d'arrêt nucléaire supérieur au pouvoir d'arrêt électronique ( $S_N > S_E$ ) mais en augmentant l'intensité du faisceau projectile.



**Figure 5.11 :** Spectre de masse de l'interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV et des agrégats de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$ . La figure à droite montre un agrandissement de la zone de masse correspondant au dimère de pyrène ( $\frac{m}{q} = 404$  u).

Les résultats issus de la collision d'ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV avec des agrégats moléculaires de pyrène sont présentés à la figure 5.11 et ont été obtenus avec le DSP. Le spectre de masse montre la

présence d'un important signal provenant des produits issus de la réactivité. En effet, la croissance moléculaire est visible jusqu'à l'heptamère de pyrène indiquant un effet de collision binaire bien plus important que dans le cas des ions plus rapides utilisés précédemment. La distribution bimodale observée entre le monomère et le dimère de pyrène à la figure 5.2 est ici répétée entre les différents  $N$ -mères, jusqu'à  $N \leq 7$  ( $\sim 1400$  u). De la même manière que dans les sections précédentes, l'intensité importante pour chaque multiple d'une molécule de pyrène concernant la perte et le gain d'un groupement  $CH_X$  s'explique par une plus grande probabilité de l'éjection d'un carbone seul plutôt que d'hydrocarbures plus grands lors de la collision avec l'ion projectile. Visible à la gauche du pic parent ( $\frac{m}{q} = 202$  u), le signal correspondant à la perte d'un atome de carbone seul est effectivement intense et montre une importante probabilité de collision binaire entre l'ion  $Ar^+$  et un atome de carbone de la cible.

L'agrandissement entre 370 u et 410 u (voir le spectre de masse à droite de la figure 5.11) permet d'observer les différentes contributions pour les produits de croissance. L'utilisation d'un temps de retard de  $3 \mu s$  à l'extraction des ions produits lors de l'interaction donne la possibilité d'améliorer la résolution spatiale sur une gamme de masse (cf section 3.5.3.3). Ce temps de retard permet d'obtenir une amélioration de la résolution des pics sur les rapports  $\frac{m}{q}$  compris entre le monomère et le dimère de pyrène approximativement (figure 3.19). Il est ainsi possible de distinguer les contributions pour chaque atome de carbone ou d'hydrogène ajouté. Pour les masses dans la région du dimère de pyrène ( $\frac{m}{q} = 404$  u), il est possible de voir un phénomène de perte et de gain d'atomes d'hydrogène par le dimère. Cela signifie que les pics présents dans la gamme de masse comprise entre 396 et 408 u sont en grande partie dus à la formation d'espèces covalentes. Seul le pic à 404 u (ainsi que les contributions isotopiques qui lui sont associées pour les masses 405 u et 406 u) ne peut être totalement attribué à une espèce covalente. Il est également possible d'observer sur le spectre de masse de la figure 5.11 que les produits de croissance contenant 31 atomes de carbone sont majoritairement issus de la perte d'un groupement  $CH_{1,2}$  correspondant aux pics situés au rapport  $\frac{m}{q} = 390$  u et 391 u (respectivement  $C_{31}H_{18}$  et  $C_{31}H_{19}$ ). De même, pour les produits contenant 30 atomes de carbone, ils correspondent majoritairement à la perte d'un groupement  $C_2H_{2,3}$ .

Une analyse plus complète des produits de croissance issus de la réactivité de molécules de pyrène dans un agrégat à la suite de l'interaction avec un ion  $Ar^+$  est faite dans la section suivante. Une comparaison avec un isomère du pyrène, le fluoranthène, est également faite dans le but d'étudier l'importance de la structure moléculaire dans la formation de produit de croissance, notamment la présence de cycle à 5 atomes de carbone.

### 5.3 Isomérisation structurale de $C_{16}H_{10}$

Le fluoranthène est un isomère structural du pyrène. Ces deux molécules ont toutes deux pour formule chimique  $C_{16}H_{10}$ . Les dimensions d'une molécule de pyrène (largeur = 6,8 Å, longueur = 9,3 Å) sont supérieures à la molécule de fluoranthène (largeur = 6,8 Å, longueur = 8,6 Å) (voir figure 5.12). Dans le cas du pyrène, la molécule se compose de 4 cycles benzéniques fusionnés entre eux. Le fluoranthène est lui constitué d'un cycle de 5 atomes de carbone entouré par 3 cycles benzéniques. Cela signifie que les électrons  $\pi$  pour le pyrène sont délocalisés à l'ensemble de la molécule et implique une plus grande stabilité de la molécule. Ainsi, la survie de la molécule de pyrène sous sa forme isolée est plus importante que celle de la molécule de fluoranthène comme l'a montré une étude expérimentale réalisée par Seitz et collaborateurs [74]. La fragmentation moléculaire statistique se fait à une échelle de temps supérieure à

la picoseconde. La plus grande fragilité de la molécule de fluoranthène n'impacte donc pas la formation de produits de croissance puisque les fragments sont produits après le processus de réactivité. Cependant, cela implique très certainement des énergies de liaisons C-C et C-H plus faibles pour le fluoranthène que pour le pyrène. Il est donc censé de dire que l'énergie seuil pour éjecter un ou plusieurs atomes lors d'une collision binaire est plus faible dans le cas du fluoranthène.

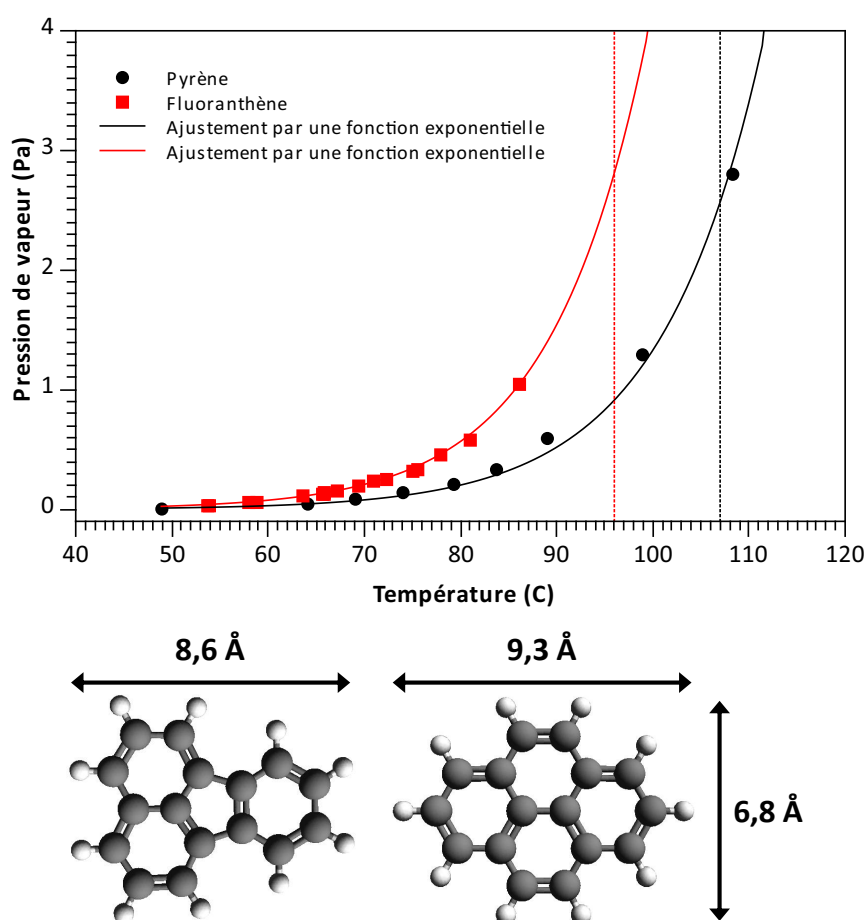
Un autre aspect dont il faut tenir compte est qu'une comparaison directe des distributions d'agrégats formés à partir de la source d'agrégation gazeuse n'est pas simple. En effet, la pression de vapeur obtenue pour le chauffage d'une poudre de pyrène à une température  $T = 107^\circ C$  et le chauffage d'une poudre de fluoranthène à une température de  $T = 96^\circ C$  mènera à la formation de distributions d'agrégats différentes car la quantité de molécules disponibles et les énergies de liaison entre deux molécules de fluoranthène ou deux molécules de pyrène ne sont pas les mêmes. Des mesures de pression de vapeur ont été effectuées par Goldfarg et Suuberg à différentes température pour une dizaine d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, notamment le pyrène et le fluoranthène, en utilisant la technique d'effusion de Knudsen [179]. Cette méthode, se basant sur la théorie cinétique des gaz, détermine la pression de vapeur d'une molécule par des mesures de taux d'effusion isothermique à travers un orifice perçant une cellule contenant la poudre à évaporer [180]. La formule dérivée de cette théorie permet d'obtenir une valeur de pression interne à la cellule (voir équation 5.3).

$$P_{vapeur} \propto m \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (5.3)$$

avec  $m$  la masse de molécules évaporées de la cellule,  $T$  la température de la cellule et  $M$  la masse molaire de la molécule étudiée.

L'étude de Goldfarg et Suuberg a montré qu'à température équivalente la pression de vapeur du fluoranthène est supérieure à celle du pyrène. En extrapolant les données obtenues lors de cette étude, les courbes présentées à la figure 5.12 montrent que les pressions de vapeur des deux isomères pour les températures de chauffage utilisées lors des expériences sont proches, avec  $P_{vapeur}^{Pyrène}(107^\circ C) \simeq 2,6$  Pa et  $P_{vapeur}^{Fluoranthène}(96^\circ C) \simeq 2,8$  Pa. La différence relative entre les deux valeurs obtenues est d'environ 10% en faveur de la pression de vapeur du fluoranthène. Ainsi, les agrégats formés à partir de la source d'agrégation gazeuse sont donc potentiellement plus grands dans le cas du fluoranthène dans nos conditions d'utilisation. Il est également important d'ajouter qu'en comparaison de la molécule de pyrène, le molécule de fluoranthène possède un moment dipolaire qui peut augmenter l'énergie de liaison entre les molécules constituant l'agrégat et augmenter la stabilité des agrégats.

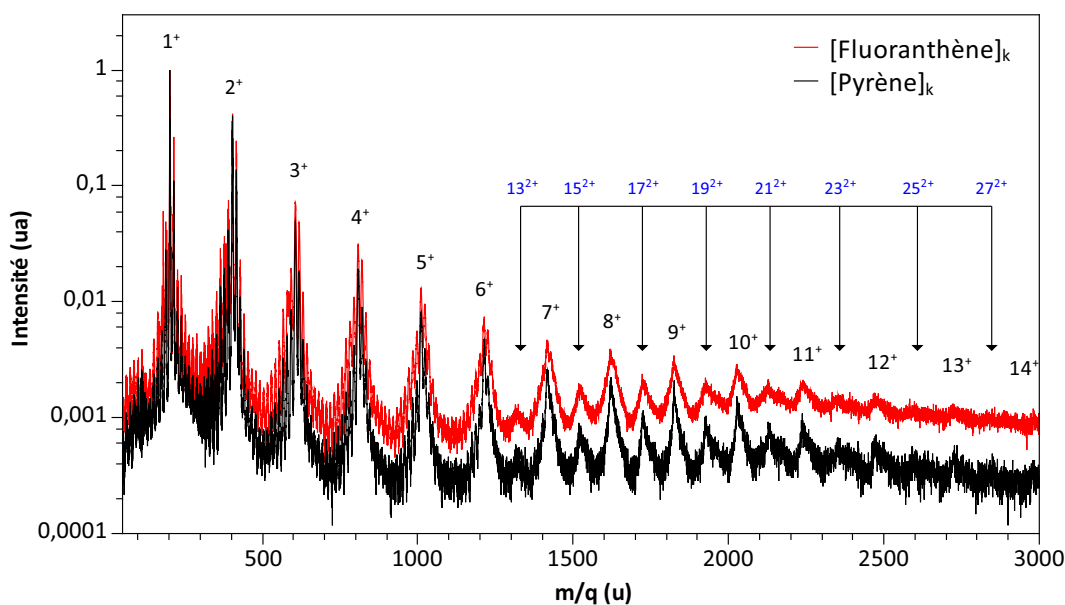
La figure 5.13 montre les spectres de masse obtenus avec le DSP lors de l'interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV avec des agrégats de pyrène  $[Pyrène]_k$  (courbe noire) et des agrégats de fluoranthène  $[Fluoranthène]_k$  (courbe rouge). Le pic au rapport  $\frac{m}{q} = 181$  u correspond à une pollution présente dans la poudre de fluoranthène. Les distributions d'agrégats cationiques  $[Pyrène]_n^{q+}$  et  $[Fluoranthène]_n^{q+}$  obtenues sont observées jusqu'à la taille  $n = 14$  pour  $q = 1$  et  $n = 27$  pour  $q = 2$ . L'analyse des pics correspondant aux agrégats doublement chargés  $[HAP]_n^{2+}$  n'a pas montré la présence de produits de croissance mais la réalisation d'expériences avec une meilleure statistique est nécessaire pour s'en assurer. Dans un premier temps, il est possible de voir que les intensités pour les monomères et les dimères des deux molécules sont équivalentes. Au-delà du dimère, les intensités pour les n-mères vont dans le sens du fluoranthène, comme le suggère les valeurs obtenues pour les pressions de vapeur ainsi que le moment dipolaire de la molécule de fluoranthène. La formation de produits de croissance est clairement visible dans les deux



**Figure 5.12 :** Les données expérimentales des pressions de vapeur obtenues à différentes températures sont indiquées par des ronds noirs pour le pyrène et des carrés rouges pour le fluoranthène. Elles sont issues de la référence [179]. Les courbes en noir pour le pyrène et en rouge pour le fluoranthène sont des ajustements par des fonctions exponentielles des données expérimentales. Les droites en pointillés correspondant à la température de chauffage du four utilisée pour les molécules de pyrène (pointillés noirs) et de fluoranthène (pointillés rouges). Les molécules de fluoranthène (à gauche) et de pyrène (à droite) ainsi que leurs dimensions respectives sont représentées sous le graphique.

cas jusqu'à l'heptamère  $[C_{16}H_{10}]_7^+$  et on retrouve la distribution bimodale pour les deux molécules. Il est possible de remarquer que l'intensité des produits de croissance est plus importante dans le cas de la molécule de fluoranthène et ce même entre le monomère et le dimère des deux isomères qui sont pourtant d'intensités équivalentes. La réactivité est donc plus importante dans le cas d'agrégats de fluoranthène dont la pression de vapeur légèrement supérieure à celle du pyrène peut être un paramètre influençant la croissance. Si les agrégats sont plus grands alors la section efficace géométrique augmente et cela rend plus probable les processus de collisions binaires. Le moment dipolaire est également à prendre en compte car il augmente l'énergie de liaison entre les molécules constituant l'agrégat de fluoranthène. Le temps de dissociation de l'agrégat est donc nécessairement plus grand pour le fluoranthène et il en résulte que la présence de molécules voisines est plus importante autour des molécules réactives formées par la collision avec l'ion projectile.



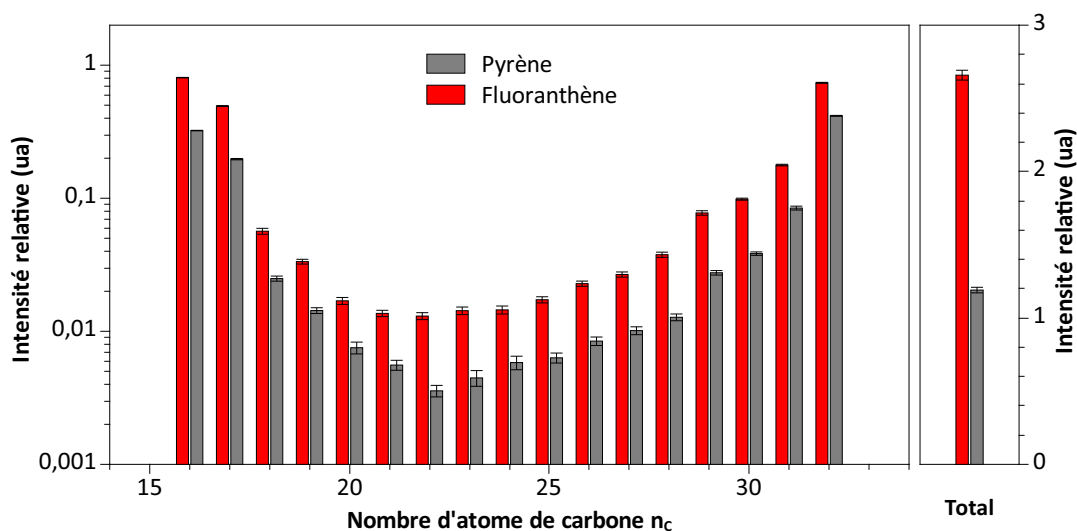


**Figure 5.13** : Spectres de masse de l'interaction entre des ions  $\text{Ar}^+$  à 3 keV et des agrégats de pyrène  $[\text{Pyrène}]_k$  (courbe noire) et des agrégats de fluoranthène  $[\text{Fluoranthène}]_k$  (courbe rouge). Les intensités des spectres sont normalisées sur les pics du monomère des deux molécules pour comparer les intensités des agrégats cationiques.

La figure 5.14 représente les intensités des produits de croissance formés pour les deux isomères. Les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité du pic parent  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$ . Les incertitudes de mesure sont issues de l'ajustement par des fonctions gaussiennes des données expérimentales. Elles correspondent à la racine de la covariance entre la hauteur  $h$  de la gaussienne et sa largeur à mi-hauteur FWHM donnant ainsi les incertitudes de ces paramètres  $\Delta h$  et  $\Delta \text{FWHM}$ . Elles sont plus importantes pour les produits de croissance intermédiaires ( $\text{C}_{18}\text{H}_X^+$  à  $\text{C}_{29}\text{H}_X^+$ ) car la contribution issue du bruit de fond rend difficile l'ajustement. Dans le cas des produits  $\text{C}_{16}\text{H}_X^+$ , l'intensité ne tient compte que des espèces détectées ayant une masse supérieure à celle de la molécule, c'est-à-dire supérieure à 202 u. Pour  $n_C = 32$  atomes de carbone, l'intensité issue de  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}^+$  a également été soustraite car elle n'est pas distinguable du dimère  $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}]_2^+$ . Les contributions isotopiques allant jusqu'à deux atomes de  $^{13}\text{C}$  ont été prises en compte pour chaque espèce chimique.

Les histogrammes de la figure 5.14 montrent la distribution des produits  $\text{C}_n\text{H}_X^+$  issus de la réactivité entre plusieurs molécules avec  $16 \leq n \leq 32$ . Pour l'ensemble des produits de croissance observés entre le  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}^+$  et le  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}^+$ , la réactivité est plus importante dans le cas du fluoranthène (histogramme rouge) comparé au pyrène (histogramme noir) comme le montre la somme des intensités à gauche de la figure 5.14. Les distributions obtenues sont de la même forme bimodale avec un minimum centré sur  $\text{C}_{22}\text{H}_X^+$ . Elles montrent sans ambiguïté la réactivité plus importante du fluoranthène par rapport au pyrène mais elle ne renseigne pas sur les spécificités des produits formés.

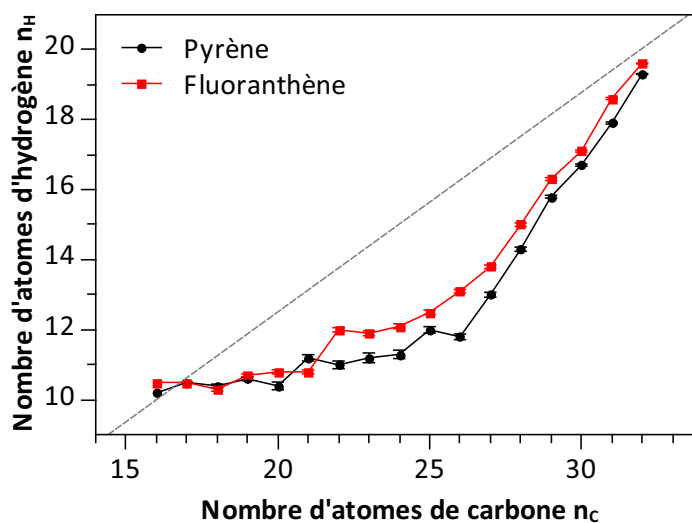
Le rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone pour les molécules de pyrène et de fluoranthène est de  $\frac{10}{16} = 0,625$  correspondant à la ligne grise sur la figure 5.15. Celle-ci montre l'évolution du rapport  $\frac{n_H}{n_C}$  en fonction des produits de croissance formés. À la vue de ces courbes, il est possible de dire que la croissance moléculaire issue du pyrène et du fluoranthène se fait principale-



**Figure 5.14 :** Histogrammes des produits de croissance allant du  $C_{16}H_{11}^+$  au  $C_{32}H_{26}^+$  pour le pyrène (en noir) et le fluoranthène (en rouge). Le total des intensités est présenté sur la droite de la figure.

ment par l'ajout d'atomes de carbone. Le rapport pour  $n_C = 16$  est supérieur à  $n_H = 0,625 \times n_C$ . Cela montre un phénomène d'hydrogénation pour les deux isomères avec un ajout d'atomes d'hydrogène plus important pour la molécule de fluoranthène (+ 5% par rapport à la ligne grise de la figure 5.15) comparé à la molécule de pyrène (+ 2% par rapport à la ligne grise). L'hydrogénation des molécules peut s'expliquer par la capture d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par une molécule intacte ou par la réactivité entre deux fragments. L'ajout d'atomes d'hydrogène semble le plus probable à la vue des données expérimentales pour les produits de croissance correspondant à l'ajout d'au moins un atome de carbone. En effet, les courbes de la figure 5.15 indiquent que, lors d'un processus de croissance moléculaire impliquant un groupement hydrocarboné, il est plus probable que la croissance se fasse par l'ajout d'atomes de carbone que d'atomes d'hydrogène, équivalent à une baisse du rapport  $\frac{n_H}{n_C}$ . On peut parler dans ce cas d'une déshydrogénation. Cela implique donc que si les produits de croissance observés pour  $n_C = 16$  étaient issus de la réactivité entre deux fragments hydrocarbonés, le même phénomène de déshydrogénation serait observé. Les produits  $C_{16}H_X$  sont donc principalement dus à l'addition d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

La figure 5.15 montre que, pour le pyrène, jusqu'à  $n_C = 26$ , la croissance se fait majoritairement par l'addition d'atomes de carbone. De même, pour le fluoranthène, jusqu'à  $n_C = 21$ , l'ajout de carbone est prépondérant puis le rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone se fait en faveur de l'ajout d'hydrogène. Les molécules plus grandes permettent de mieux redistribuer l'énergie acquise à la suite de l'interaction avec l'ion projectile au sein de la molécule issue de la réactivité. Il a été vu que la ou les molécules ayant subi une collision binaire peuvent réagir avec les systèmes environnant à une échelle de temps de la femtoseconde avant la dissociation complète de l'agrégat. Les produits de croissance formés sont donc potentiellement dans un état excité à la suite de l'interaction et ne sont détectés que plusieurs microsecondes après leur formation. La redistribution de l'énergie qui se produit à cette échelle de temps peut mener à l'évaporation d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène ou de groupement hydrocarboné comme cela est le cas pour les HAP puisque ce sont les voies de dissociation de plus basses énergies. Les simulations réalisées s'arrêtent après un temps d'environ 1 ps et ne permettent pas d'étudier ce phénomène d'évaporation consécutif à la croissance moléculaire.

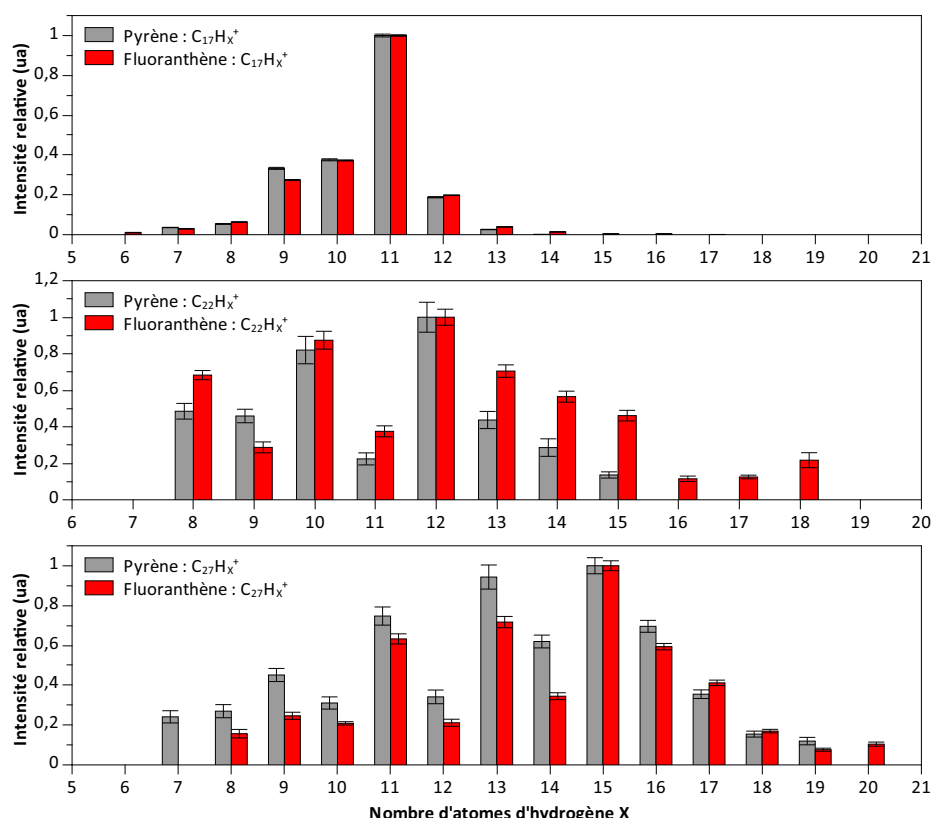


**Figure 5.15 :** Courbes du rapport entre le nombre moyen d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone  $\frac{n_H}{n_C}$  constituant les produits de croissance. La droite grise de formule  $n_H = 0,625 \times n_C$  correspond au rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone pour les molécules de pyrène et de fluoranthène.

Une étude plus fine des données expérimentales permet de connaître les produits de croissance préférentiellement créés lors du processus de réactivité. La figure 5.16 montre les espèces formées par croissance moléculaire correspondant au  $C_{17}H_X^+$ ,  $C_{22}H_X^+$  et  $C_{27}H_X^+$  dont les histogrammes associés sont situés en haut, au milieu et en bas de la figure respectivement. Les intensités reportées sur le graphique tiennent compte des contributions isotopiques et correspondent à une espèce chimique spécifique. Pour les espèces  $C_{17}H_X^+$ , le produit de croissance le plus souvent formé est le  $C_{17}H_{11}^+$ . Il correspond à l'addition d'un groupement CH à une molécule de pyrène. Les intensités visibles sur l'histogramme des produits  $C_{17}H_X^+$  indiquent que les processus de croissance pour le pyrène et le fluoranthène sont issus de réactions similaires puisqu'ils mènent à la formation des mêmes espèces et ce dans des proportions équivalentes. Un phénomène similaire à l'évaporation d'atomes d'hydrogène observé pour la molécule isolée de pyrène (voir section 4.1.3) est visible à la gauche du pic  $C_{17}H_{11}^+$ . L'addition d'un groupement CH peut également être associée à la capture de plusieurs atomes d'hydrogène et correspond aux pics visibles à droite du produit  $C_{17}H_X^+$ .

Dans le cas où les espèces formées sont de type  $C_{22}H_X^+$ , les produits de croissance principaux pour le pyrène et le fluoranthène sont  $C_{22}H_{10}^+$  et  $C_{22}H_{12}^+$ . Pour les deux systèmes étudiés, les maxima d'intensité sont obtenus pour  $C_{22}H_{12}^+$ . Le nombre d'atomes de carbone ajoutés aux molécules de HAP est important (+6C) pour un ajout de 2 atomes d'hydrogène seulement (pour le pic dominant le spectre de masse dans cette région) et implique très certainement une isomérisation des espèces formées par un processus de croissance. À la gauche de ce pic, une oscillation paire-impair de la perte d'atomes d'hydrogène est observée. Pour un nombre d'atomes d'hydrogène  $X \leq 12$ , les intensités sont plus fortes pour les  $X$  pairs. Les pertes de  $H_2$  ou  $2H$  peuvent s'expliquer par une température interne plus importante de la molécule formée lors du processus de croissance [181]. Le phénomène d'hydrogénation pour le fluoranthène est nettement plus intense dans le cas du fluoranthène où le nombre de H associé aux produits  $C_{22}H_X^+$  peut aller jusqu'à  $X_{max} = 18$  atomes alors que pour le pyrène  $X_{max} = 15$ .

Les produits  $C_{27}H_X^+$  sont dominés par l'espèce  $C_{27}H_{15}^+$  pour le fluoranthène et par les espèces  $C_{27}H_{15}^+$  et  $C_{27}H_{13}^+$  pour le pyrène. Le phénomène d'oscillation paire-impair en faveur des X impairs cette fois-ci est observé. Les pertes de H ou  $H_2$  (ou  $2H$ ) sont plus intenses dans le cas du pyrène pour ces produits de croissance de grande taille. À l'instar des produits  $C_{17}H_X^+$ , l'addition d'atomes d'hydrogène est similaire pour les deux isomères. Pour les produits dont le nombre de carbone est impair, l'ajout d'hydrogène ne favorise aucun des systèmes, tandis que pour des nombres pair d'atomes de carbone, le fluoranthène est privilégié. Les produits de croissance formés semblent être plus stables lorsque le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène est pair-pair ou impair-impair.



**Figure 5.16 :** Histogramme du nombre d'atomes d'hydrogène dans les produits de croissance  $C_{17}H_X^+$ ,  $C_{22}H_X^+$  et  $C_{27}H_X^+$  correspondant respectivement à la figure du haut, du milieu et du bas. Les intensités sont normalisées sur le pic dont le signal est le plus important.

Les mesures à haute résolution grâce à la méthode du retard d'extraction ont permis de déconvoluer les contributions pour les différents produits de croissance formés et ainsi de comparer la réactivité induite dans des agrégats de pyrène et de fluoranthène à la suite de l'interaction avec des ions  $Ar^+$  à 3 keV. Une hydrogénation plus importante des produits formés par le processus de réactivité a été mise en évidence pour le fluoranthène. Des effets pair-pair et impair-impair liés aux nombres d'atomes de carbone et d'hydrogène ont également pu être mis en lumière et paraissent mener à des espèces plus stables. La structure moléculaire a donc un rôle à jouer dans les processus de croissance car elle peut influencer à la fois sur les conditions d'agrégation (énergie de liaison, pression de vapeur, ...) mais également sur l'intensité des produits covalents formés à la suite de l'interaction avec des ions.

## 5.4 Effet de la présence d'azote dans la structure des HAP

Les systèmes analysés jusqu'alors sont des HAP et ne sont constitués que d'atomes de carbone et d'hydrogène. Cette section a pour objectif d'étudier l'impact de la présence d'atomes d'azote N dans le processus de croissance observé par les HAP. Pour ce faire, nous avons examiné l'influence de l'ajout d'un et de deux atomes d'azote dans une molécule d'anthracène  $C_{14}H_{10}$  (178 u), correspondant respectivement aux molécules d'acridine  $C_{13}H_9N$  (179 u) et de phénazine  $C_{12}H_8N_2$  (180 u). Ces trois systèmes sont visibles à la figure 4.14. L'ensemble des spectres présentés dans cette section a été obtenu avec le DSP.

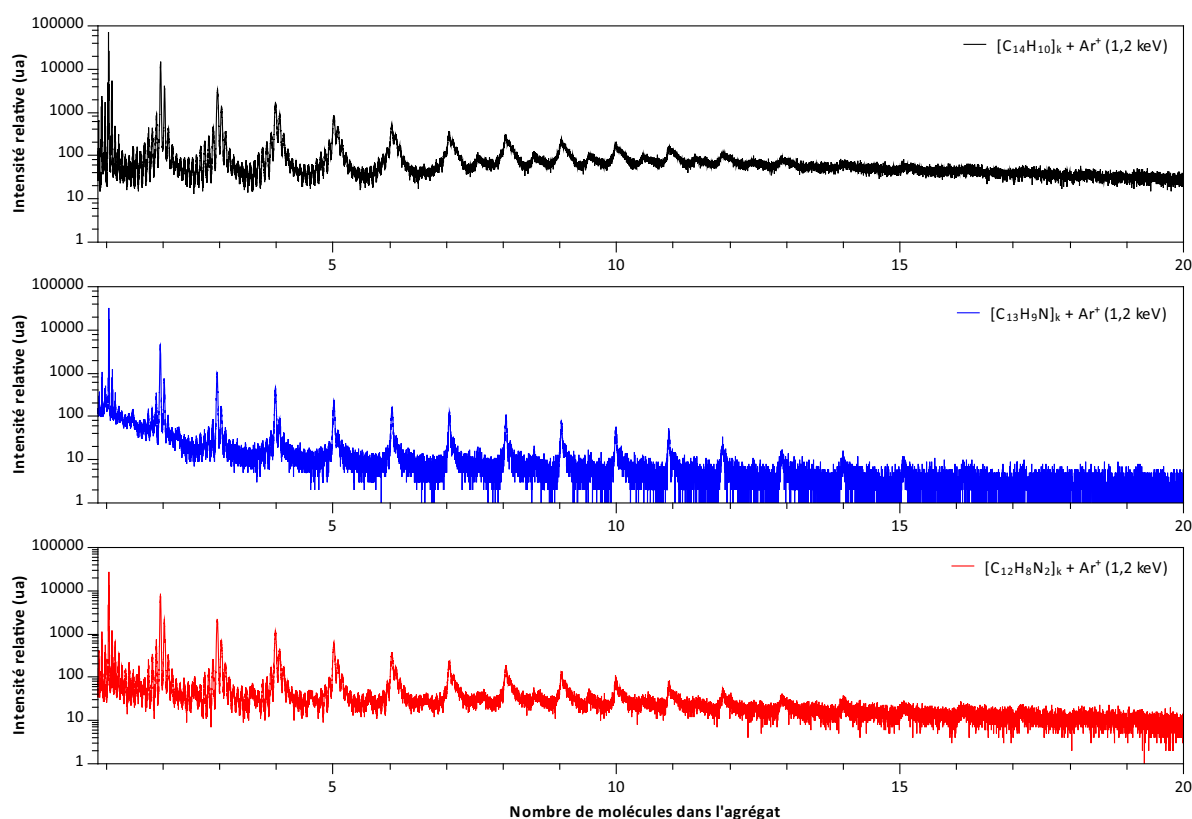
### 5.4.1 Agrégats purs d'anthracène, d'acridine et de phénazine

La figure 5.17 présente les spectres de masse issus de l'interaction d'ions  $Ar^+$  à 1,2 keV avec des agrégats homogènes d'anthracène (en haut de la figure 5.17), d'acridine (au milieu de la figure 5.17) et de phénazine (en bas de la figure 5.17). À la suite de l'interaction avec les agrégats d'anthracène  $[C_{14}H_{10}]_k$  produits avec une température de chauffage  $T = 105^\circ C$  du four dans la source d'agrégation gazeuse, une distribution d'agrégats chargés est obtenue  $[C_{14}H_{10}]_n^{q+}$  avec  $2 \leq n \leq 29$  et  $1 \leq q \leq 2$ . Des agrégats d'anthracène doublement chargés sont visibles dès la taille  $n = 13$  et jusqu'à  $n = 29$ . Comme pour des agrégats de pyrène et de fluoranthène en interaction avec un ion projectile  $Ar^+$  ayant un pouvoir d'arrêt nucléaire important, on observe un important signal relié à la formation de produits de croissance jusqu'à l'heptamère d'anthracène  $[C_{14}H_{10}]_7^+$ . Concernant l'interaction entre les ions  $Ar^+$  à 1,2 keV et les agrégats d'acridine  $[C_{13}H_9N]_k$  (formés à une température de chauffage du four de  $T = 70^\circ C$ ), une distribution d'agrégats simplement chargés d'acridine  $[C_{13}H_9N]_n^+$  est formée jusqu'à  $n = 17$  et d'agrégats doublement chargés  $[C_{13}H_9N]_n^{2+}$  avec  $15 \leq n \leq 21$ . Les produits issus de la réactivité entre différentes molécules sont observés jusqu'au tétramère d'acridine  $[C_{13}H_9N]_4^+$ . Pour la phénazine, les agrégats obtenus à la suite de l'interaction contiennent jusqu'à 17 molécules de phénazine  $C_{12}H_8N_2^+$  pour le monocation et de 15 à 29 molécules pour les agrégats dicationiques. La présence d'une pollution dans la poudre de phénazine à un rapport  $\frac{m}{q} = 108$  u est responsable du pic à  $n + 0,7$ . La formation de nouvelles espèces due à la réactivité est observée jusqu'à l'heptamère de phénazine  $[C_{12}H_8N_2]_7^+$ . Les agrégats de HAHA sont également de bons candidats pour la formation de produits de croissance à la suite de leur interaction avec des ions de basse énergie.

### 5.4.2 Produits de croissance formés

Les produits chargés détectés par spectrométrie de masse entre les rapports  $\frac{m}{q} = 145$  u et 220 u sont présentés à la figure 5.18. L'application d'un délai de 4,5  $\mu s$  a permis d'obtenir une résolution suffisante à la séparation de tous les pics dans cette gamme de masse. Les pics correspondant à la molécule intacte sont surlignés par une couleur spécifique pour chaque molécule : gris pour l'anthracène, bleu pour l'acridine et rouge pour la phénazine. Comme cela a été le cas pour le pyrène et le fluoranthène, le signal pour la molécule intacte pour l'anthracène  $C_{14}H_{10}^+$  et pour l'acridine  $C_{13}H_9N^+$  domine le spectre de masse. De manière surprenante, c'est le signal associé à l'ajout d'un atome d'hydrogène à la molécule de phénazine  $C_{12}H_9N_2^+$  qui correspond au pic le plus intense. Le phénomène d'hydrogénation est donc augmenté dans le cas de la phénazine. Une analyse plus précise du processus d'hydrogénation est fait dans la section suivante.

La figure 5.18 montre que les processus d'addition d'hydrocarbures pour les molécules d'anthracène, d'acridine et de phénazine sont différents. La ligne pointillée verte indique la perte d'un groupement CH pour

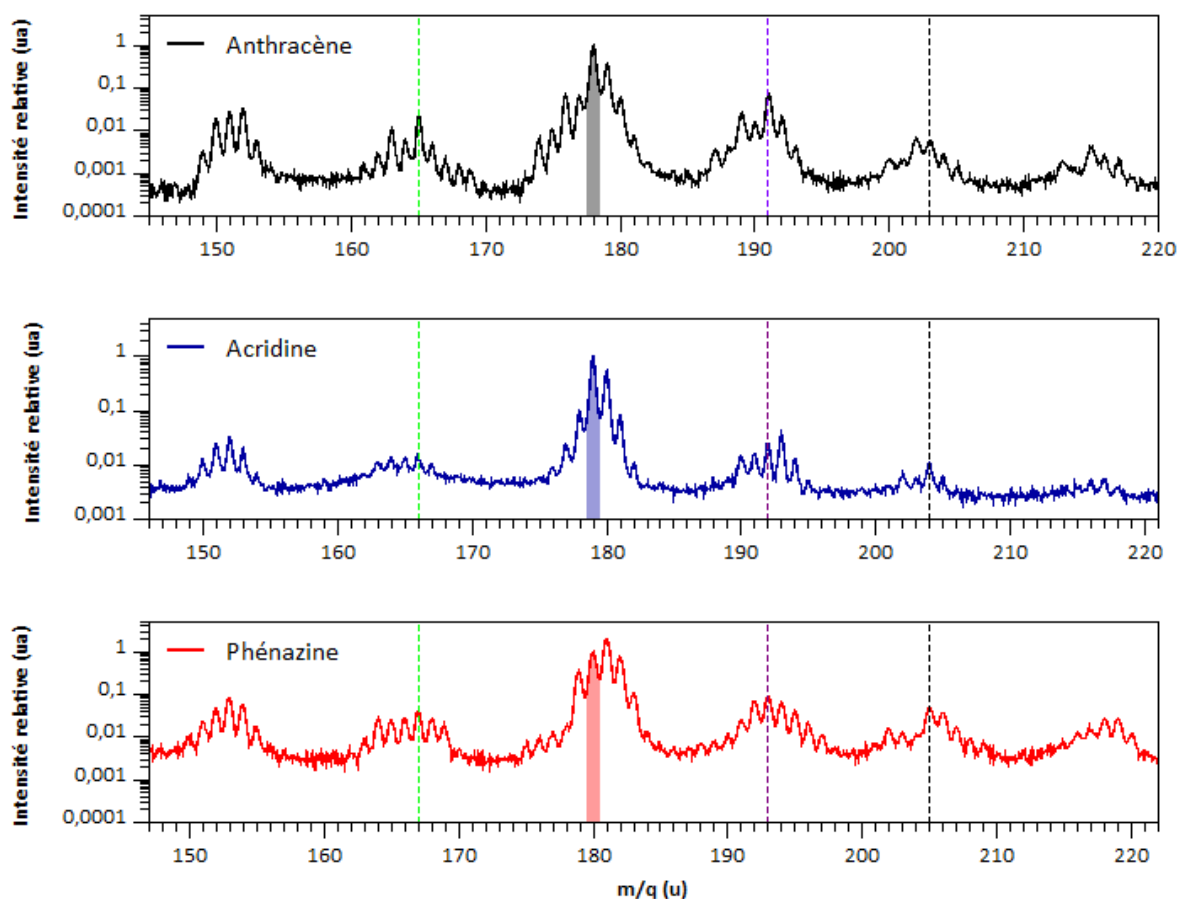


**Figure 5.17 :** Spectres de masse de l'interaction entre des ions  $\text{Ar}^+$  à 1,2 keV et des agrégats neutres d'anthracène  $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]_k$ , d'acridine  $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}]_k$  et de phénazine  $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_k$ , correspondant respectivement aux spectres du haut, du milieu et du bas. Les intensités sont normalisées sur l'intensité du monomère pour chaque spectre de masse.

les 3 molécules, les lignes pointillées violette et noire indiquent respectivement l'ajout d'un groupement CH et  $\text{C}_2\text{H}$  par rapport à la molécule initiale. Pour les produits de croissance issus de l'anthracène, il est possible d'observer le même comportement que pour le pyrène et le fluoranthène. En effet, pour les espèces  $\text{C}_{15}\text{H}_X^+$ , le produit le plus souvent formé est associé à l'addition d'un groupement CH. Il représente le produit de croissance le plus fréquemment créé lors des processus de croissance. Son antagoniste associé à la perte d'un groupement CH par la molécule d'anthracène lors de collisions binaires correspond à un important signal pour la fragmentation de la molécule d'anthracène. La figure 5.18 indique également l'ajout de groupements hydrocarbonés contenant 2 ou 3 atomes de carbone.

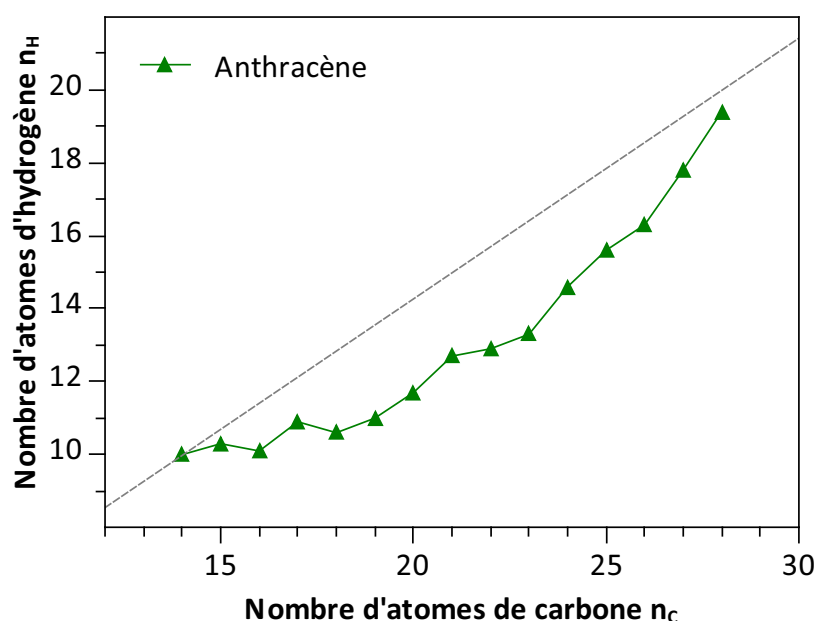
Pour l'acridine et la phénazine, le signal correspondant à la perte d'un atome de carbone et d'un atome d'hydrogène (ligne pointillée verte) est également présent. Elle est suivie par la perte d'un plus grand nombre encore d'atomes d'hydrogène (correspondant aux pics présents à la gauche de la ligne pointillée verte). La perte d'un atome d'azote N peut également se produire lors d'une collision binaire mais des calculs de dynamique moléculaire indiquent que cette voie de dissociation non-statistique est minoritaire comparée à la perte d'un atome d'hydrogène ou de carbone [122]. Lors de l'interaction entre un ion et une molécule, la probabilité d'une collision binaire sur un atome d'azote est de 2% pour la molécule d'acridine et de 6% pour la molécule de phénazine pour une énergie de collision de 110 eV dans le centre de masse. L'important décalage vers les masses plus petites dans les cas de l'acridine et de la phénazine indique une importante déshydrogénation à la suite de la collision binaire. La figure 5.18 montre également que

le processus d'hydrogénation observée pour la molécule dans le cas de la phénazine, mais également pour l'acridine dans une plus faible mesure, continue pour les espèces contenant un plus grand nombre d'atomes de carbone. En effet, alors que l'ajout d'un groupement CH pour la molécule est le plus important dans le cas de l'anthracène pour les espèces contenant 15 atomes lourds (carbone et azote), dans le cas de l'acridine, c'est l'ajout d'un groupement CH<sub>2</sub> qui est privilégié. Pour la phénazine, une série comprise entre C et CH<sub>5</sub> est visible montrant de nouveau l'important phénomène d'hydrogénation pour cette molécule. De la même manière, pour l'addition de deux atomes de carbone (la ligne pointillée noire correspond à la croissance des molécules par l'ajout d'un groupement C<sub>2</sub>H), il est possible d'observer une augmentation du nombre d'atomes d'hydrogène en fonction du nombre d'atomes d'azote présent dans la molécule. Le signal dominant est associé à l'ajout de C<sub>2</sub>H<sub>0-1</sub> pour l'anthracène, de C<sub>2</sub>H<sub>1</sub> pour l'acridine et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour la phénazine. Il est donc possible de conclure que les analogues azotés de l'anthracène induisent une croissance moléculaire similaire à celle de l'anthracène. Le principal effet observé ne vient pas de la croissance par l'addition d'un atome azote mais d'une hydrogénation plus importante des produits de croissance formés à la suite de l'interaction avec des ions.



**Figure 5.18** : Agrandissement sur la région entre 145 u et 220 u des spectres de masse de l'interaction entre des ions Ar<sup>+</sup> à 1,2 keV avec des agrégats neutres d'anthracène [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>]<sub>k</sub>, d'acridine [C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N]<sub>k</sub> et de phénazine [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>k</sub>, correspondant respectivement aux spectres du haut, du milieu et du bas. La ligne pointillée verte indique la perte d'un groupement CH pour les 3 molécules, les lignes pointillées violette et noire indiquent respectivement l'ajout d'un groupement CH et C<sub>2</sub>H par rapport à la molécule initiale.

La figure 5.19 montre l'évolution du nombre d'atomes d'hydrogène  $n_H$  en fonction du nombre d'atomes de carbone  $n_C$  formant les produits de croissance. Cette étude n'a pas été réalisée pour les molécules d'acridine et de phénazine car, même si principalement les processus de croissance impliquent des atomes de carbone et d'hydrogène, la présence d'azote ne permet pas de déterminer avec certitude la contribution des atomes d'hydrogène dans les produits formés par un processus de croissance moléculaire. L'utilisation de molécules d'acridine ou de phénazine contenant un atome d'azote  $^{15}\text{N}$  ou des atomes de deutérium pourrait permettre de déterminer les contributions issues de l'ajout d'atomes d'azote dans les produits de croissance. Dans le cas des HAP, le phénomène de croissance observé sur les spectres de masse est plus simple à déconvoluer car il dépend uniquement de l'addition d'atomes de carbone et d'hydrogène. Le comportement visible à la figure 5.19 pour les produits de croissance formés à partir de l'anthracène est similaire à celui des molécules de pyrène et de fluoranthène (figure 5.15). Il est visible sur la figure 5.19 que les produits de croissance contenant jusqu'à  $n_C = 23$  atomes de carbone sont principalement formés par l'ajout de chaînes hydrocarbonées pauvres en atomes d'hydrogène. Lorsque  $n_C \geq 24$ , la pente indique que l'addition d'atomes d'hydrogène dans les produits de croissance est de plus en plus importante. Ce même phénomène est observé pour le pyrène et le fluoranthène.

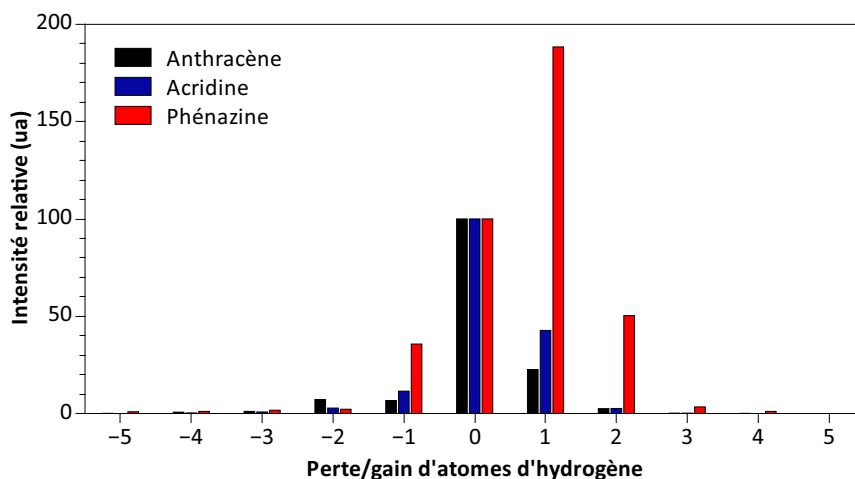


**Figure 5.19 :** Courbe du rapport entre le nombre moyen d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone  $\frac{n_H}{n_C}$  constituant les produits de croissance obtenus après l'interaction entre des agrégats neutres en phase gazeuse d'anthracène et des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 1,2 keV. La droite grise de formule  $n_H = 0,714 \times n_C$  correspond au rapport du nombre d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone pour une molécule d'anthracène  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ .



### 5.4.3 Hydrogénation

Il a été mentionné dans la section précédente que l'hydrogénation des produits de croissance est plus intense lorsque les molécules contiennent des atomes d'azote dans leur structure. La figure 5.20 montre très clairement l'effet de la présence d'azote dans le processus d'hydrogénation. Elle présente les intensités des différentes espèces dans la région du monomère, c'est-à-dire la région du spectre de masse contenant 14 atomes lourds (correspondant à des atomes de carbone ou d'azote). Dans le cas de l'anthracène et de l'acridine, le signal le plus intense provient de la molécule intacte correspondant respectivement au rapport  $\frac{m}{q} = 178$  u et 179 u (figure 5.18). L'ajout d'un atome d'hydrogène à la molécule d'anthracène correspond à une intensité relative de 22,6% par rapport à l'intensité de la molécule intacte. Pour la molécule d'acridine, l'ajout d'un atome d'hydrogène représente une intensité relative de 42,7%. Cela montre déjà que l'ajout d'hydrogène s'intensifie lorsque la molécule contient un atome d'azote. Dans le cas de la phénazine, c'est l'espèce hydrogénée qui domine le spectre de masse. Ainsi, l'intensité relative pour l'ajout d'un atome d'hydrogène pour la phénazine est de 188,4%. L'ajout d'un deuxième atome d'hydrogène représente également un signal important avec une intensité relative de 50,3%. La molécule de phénazine possède 8 atomes d'hydrogène contre 10 atomes pour l'anthracène. Le signal observé pour l'ajout d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène devrait alors être plus important pour la molécule d'anthracène car la probabilité qu'un ion projectile entre en collision avec un atome d'hydrogène est plus grande dans le cas de l'anthracène. La présence d'atomes d'azote dans les molécules d'acridine et de phénazine peut expliquer la forte addition d'atomes d'hydrogène. Les atomes d'azotes (possédant un doublet non-liant) sont des sites privilégiés pour la capture d'hydrogène si l'on fait la comparaison avec la molécule d'anthracène qui n'est constituée que d'atomes de carbone et d'hydrogène.

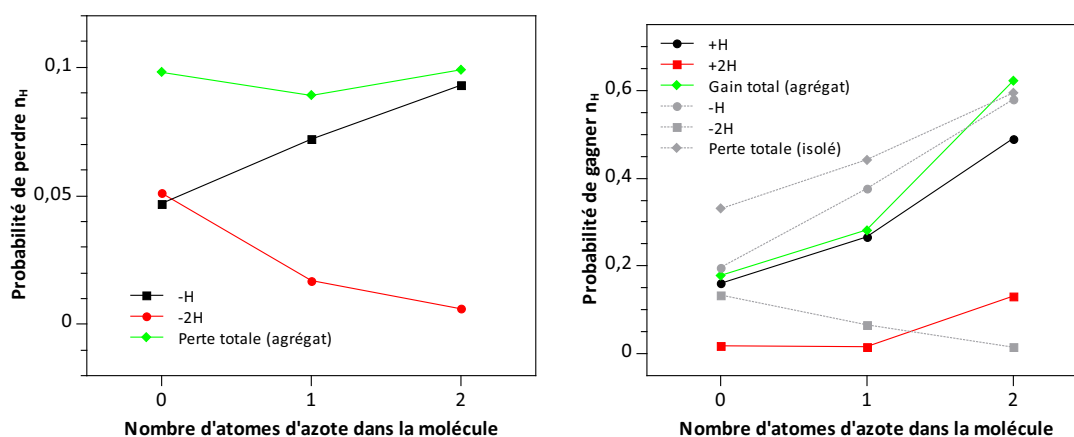


**Figure 5.20 :** Perte ou gain d'atomes d'hydrogène pour les molécules d'anthracène, d'acridine et de phénazine à la suite de l'interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV et des agrégats moléculaires homogènes de ces espèces.

En comparant le comportement de l'ajout d'un atome d'hydrogène par ces trois molécules et celui correspondant à la perte d'un atome d'hydrogène, il apparaît que la déshydrogénation des molécules reproduit le même schéma. La perte d'un atome d'hydrogène par la molécule de phénazine (35,7%) est plus importante que celles de l'acridine (11,5%) et de l'anthracène (6,7%) (figure 5.20). Cela signifie que la molécule de phénazine lorsqu'elle est excitée perd facilement un atome d'hydrogène comme cela a été observé pour

la molécule isolée. On peut donc supposer que les atomes d'hydrogène sont émis par la molécule de phénazine en un temps suffisamment court ( $< \text{ps}$ ) pour être capturés par les molécules environnantes.

La probabilité de perdre, ou de gagner,  $n_H$  atomes d'hydrogène est montrée à la figure 5.21. Il apparaît que la perte d'un atome d'hydrogène augmente quand la molécule est riche en atomes d'azote. À l'inverse, la perte de 2H est une voie de dissociation quasiment absente dans le cas de la phénazine. Ce phénomène de fermeture de la voie correspondant à la perte de 2 atomes d'hydrogène avait été observé dans la section 4.2. La graphique à droite de la figure 5.21 montre la probabilité de gagner des atomes d'hydrogène en fonction du nombre d'atomes d'azote dans la molécule. Les courbes grisées correspondent aux données obtenues avec les molécules isolées. On observe une corrélation entre la perte d'un atome d'hydrogène par les molécules isolées d'anthracène, d'acridine et de phénazine et le gain d'un ou deux atomes d'hydrogène par ces mêmes molécules dans des agrégats. Ainsi, les HAAA permettent une hydrogénation importante des produits de croissance comparée aux HAP.



**Figure 5.21 :** Perte et gain d'atomes d'hydrogène en fonction du nombre d'atomes d'azote dans la molécule à la suite de l'interaction entre des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 1,2 keV. Les courbes grisées correspondent aux données issues de la molécule isolée.

## 5.5 Bilan

Ce chapitre a montré par le biais de l'expérience et de la théorie que l'utilisation d'ions de basse énergie dont le pouvoir d'arrêt nucléaire est important devant le pouvoir d'arrêt électronique permet d'initier un processus de croissance des molécules d'hydrocarbure aromatique polycyclique par l'ajout d'atomes de carbone ou d'hydrogène ou de molécules hydrocarbonées. Dans le cas spécifique des molécules d'hydrocarbure aromatique hétérocyclique azoté, un phénomène d'hydrogénation important est observé notamment pour l'ajout d'atomes d'hydrogène à la molécule intacte. Le processus de croissance dépend principalement du pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  et non pas du pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$ . L'état de charge  $q$  de l'ion projectile ne semble pas avoir d'effet important dans ce processus. La croissance est rendu possible par la formation d'espèces réactives créées à l'échelle de la fs lors de la collision binaire de l'ion projectile avec un ou plusieurs atomes constituant l'agrégat. Ces fragments réactifs peuvent ensuite réagir avec les molécules voisines présentes dans l'agrégat avant que celui-ci ne se dissocie (échelle de temps de la ps). Les produits formés par la réactivité entre des fragments et des molécules intactes sont stables jusqu'à l'échelle de temps de l'expérience ( $\mu\text{s}$ ).



## Sommaire

<b>6.1 Conclusions</b>	<b>121</b>
6.1.1 Molécules isolées	121
6.1.2 Agrégats	122
6.1.3 Intérêts astrophysiques	122
<b>6.2 Perspectives</b>	<b>124</b>
6.2.1 Vers les nano-grains	124
6.2.2 Vers l'aromaticité	125

## 6.1 Conclusions

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont eu pour objectif d'étudier les processus de réactivité lors de l'interaction entre des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en phase gazeuse et des ions lents ayant une énergie de quelques keV. Une analyse des systèmes isolés a été réalisée dans un premier temps pour définir les processus de dissociation à l'échelle moléculaire. Puis, nous nous sommes intéressés à l'interaction entre des agrégats de HAP maintenus en cohésion par des liaisons de van der Waals et des ions de basse énergie. Un processus de croissance moléculaire a ainsi été mis en évidence.

### 6.1.1 Molécules isolées

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, l'ionisation de la molécule par la capture électronique est le processus majeur. Dans le cas des HAP isolés, la capture électronique mène à un signal dominant le spectre de masse pour la molécule intacte simplement chargée  $\text{HAP}^+$ . L'étude de l'excitation de la molécule isolée de pyrène  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  a permis de définir les processus de fragmentation impliquant une redistribution de l'excès d'énergie dans les différents degrés de liberté de la molécule. Ces processus de fragmentation correspondent à la fragmentation dite statistique. Elle correspond à l'émission d'atomes d'hydrogène ou des molécules d'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  par la molécule isolée [47, 56]. Lorsque le paramètre d'impact devient faible, un important transfert d'énergie a lieu dans la molécule et mène à une importante fragmentation de la molécule avec la présence de nombreux hydrocarbures  $\text{C}_n\text{H}_x^{q+}$  dans le spectre de masse. Si la charge du projectile est faible, comme c'est le cas pour l'ion  $\text{He}^+$ , alors la molécule fragmente sous l'effet de la température. Si la charge du projectile est grande, comme c'est le cas pour l'ion  $\text{Ar}^{11+}$ , alors la fragmentation sera gouvernée par la charge et on observera une distribution décalée vers de plus petits fragments.

La fragmentation non-statistique a également fait l'objet d'une étude. Elle correspond à des processus où un dépôt localisé d'énergie induit la fragmentation de la molécule avant même la redistribution de l'énergie. C'est ce qui se produit lors de la collision binaire d'un ion projectile sur un des atomes de la

molécule cible. La signature évidente de la fragmentation non-statistique dans les HAP correspond à la perte d'un atome de carbone seul [121]. Dans le cas de la molécule de pyrène, la collision binaire a été observée expérimentalement lors de l'interaction entre des ions de basse énergie et des systèmes isolés, bien que l'intensité de ce processus soit faible.

### 6.1.2 Agrégats

Lors de l'interaction entre des agrégats de HAP et des ions lents, les collisions binaires sont importantes car elles peuvent initier un processus de croissance dans les agrégats. En effet, le chapitre portant sur la réactivité induite par les ions dans les agrégats de HAP a montré que si l'ion projectile possède un pouvoir d'arrêt nucléaire important devant son pouvoir d'arrêt électronique, alors le dépôt d'énergie dans les molécules constituant l'agrégat se fera principalement par des chocs élastiques sur les noyaux de la cible. Lors des collisions des ions sur les atomes des molécules, des fragments réactifs sont produits à une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde. Ces fragments réactifs sont donc formés à l'intérieur de l'agrégat avant que celui-ci ne se soit dissocié à la suite de son excitation. Ainsi, les fragments peuvent réagir avec les molécules voisines intactes ou d'autres fragments créés le long du parcours de l'ion dans l'agrégat. Cela initie un processus de croissance moléculaire avec l'observation dans les spectres de masse de produits attribués à l'association de plus de sept fragments ou molécules intactes dans le cas d'agrégat d'anthracène  $[C_{14}H_{10}]_k$  lorsque celui-ci interagit avec un ion projectile  $Ar^+$  à une énergie de 1,2 keV. Ce processus de croissance est valable pour l'ensemble des HAP étudiés au cours de cette thèse (anthracène, pyrène, fluoranthène et coronène).

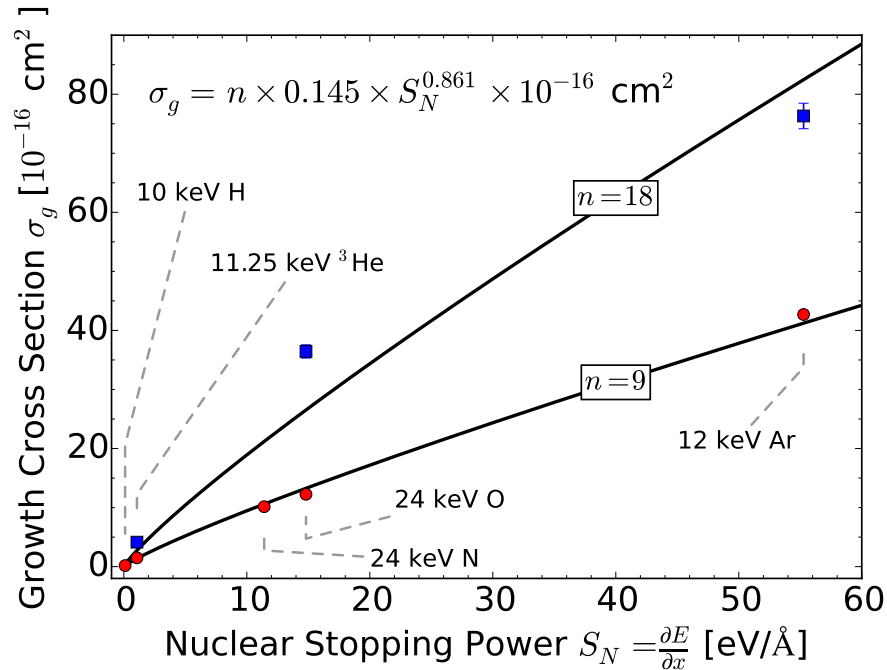
L'utilisation d'analogues azotés de l'anthracène  $C_{14}H_{10}$  (l'acridine  $C_{13}H_9N$  et la phénazine  $C_{12}H_8N_2$ ) a également fait l'objet d'une étude pour observer l'impact sur la réactivité de la présence d'atomes d'azote dans la structure des cycles benzéniques. Les hydrocarbures aromatiques hétérocycliques azotés (HAHA) acridine et phénazine sont également soumis à une réactivité induite dans les agrégats irradiés par des ions lents. De plus, un phénomène d'hydrogénation important se produit lors de la croissance moléculaire des HAHA par opposition à une importante déshydrogénation des molécules isolées de HAHA, les sites azotés ayant tendance à prendre les atomes d'hydrogène.

### 6.1.3 Intérêts astrophysiques

Outre, l'intérêt fondamental d'une étude portant sur la compréhension des mécanismes de croissance induit dans des agrégats de HAP et de HAHA, les résultats présents montrent que ce processus de croissance impliquant des ions ayant une énergie de l'ordre du keV peut avoir un intérêt astrophysique, notamment pour l'atmosphère planétaire de Titan, une lune de Saturne. En effet, lors de la mission Cassini-Huygens, la présence de HAP a été détectée dans la haute atmosphère de Titan par des mesures de spectrométrie de masse [35] et de spectroscopie infrarouge [182]. La présence d'ions  $O^+$  d'une énergie de l'ordre du keV issus du vent solaire [183] ou formés dans la magnétosphère de Saturne [42] peut induire des processus de croissance et donc se révéler importante pour la physicochimie de Titan.

Les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées pour différentes tailles d'agrégat de pyrène. À partir de ces simulations, il est possible de remonter à la section efficace absolue pour les mécanismes de croissance  $\sigma_g$ . Elle a été déterminée en comptabilisant les événements pour lesquels un produit possédant une masse supérieure à celle de la molécule de pyrène a été formé lors de l'interaction. Le nombre de

produits de croissance est alors comparé au nombre de trajectoires de l'ion projectile à travers un agrégat possédant un nombre donné de molécules.



**Figure 6.1 :** Section efficace de croissance absolue  $\sigma_g$  pour la formation de produits covalents possédant une masse supérieure à celle de la molécule de pyrène avec  $n$  le nombre de molécules dans l'agrégat et  $S_N$  le pouvoir d'arrêt nucléaire. Les points rouges sont issus de simulations sur des agrégats de pyrène constitués de 9 molécules  $[C_{16}H_{10}]_9$ . Les points bleus sont issus de simulations sur des agrégats de pyrène constitués de 18 molécules  $[C_{16}H_{10}]_{18}$ .

La figure 6.1 montre la section efficace de croissance absolue obtenue à partir des simulations. Elle correspond à la section efficace permettant la formation de nouvelles espèces covalentes constituées d'au moins 17 atomes de carbone. Pour une taille d'agrégat donnée  $n$ , la section efficace  $\sigma_g$  varie en fonction du pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  du projectile. La section efficace de croissance correspond donc à l'équation suivante :

$$\sigma_g = 0,145 \times n \cdot S_N^{0,861} [10^{-16} \text{ cm}^2]. \quad (6.1)$$

Les ions  $O^+$  produits dans la magnétosphère de Saturne et provenant du vent solaire constituent la composante lourde des ions possédant une énergie de l'ordre du keV interagissant avec la haute atmosphère de Titan. Sittler et collaborateurs ont montré que les ions  $O^+$  peuvent déposer une quantité d'énergie importante dans la ionosphère et que celle-ci peut contribuer à la formation de molécules ionisées [37]. Ces molécules peuvent par la suite chuter dans les couches basses de l'atmosphère de Titan et croître jusqu'à former un aérosol à l'origine du brouillard orangé observé à la surface de Titan.

Il n'est pas dans l'objectif de cette thèse de fournir un modèle détaillé de la croissance de ces aérosols mais la section efficace de croissance définie précédemment peut permettre d'estimer un coefficient de réaction  $\tau$  et une constante de vitesse  $k$  à partir des formules suivantes :

$$\tau = J \cdot n \times \sigma_g, \quad (6.2)$$

où  $J$  est le flux d'ions par seconde et par unité de surface, et

$$k = \frac{\tau}{n}. \quad (6.3)$$

Dans l'atmosphère haute de Titan, le flux d'ions  $O^+$  est compris entre  $1,1 \times 10^6$  et  $1,8 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  au niveau de l'exobase (située à une altitude de 1400 km environ) [37]. À cette altitude, la concentration en HAP est d'environ  $10^3$  particules par  $\text{cm}^3$  [182]. Le nombre de cycles benzéniques pour les particules de HAP identifiées est estimé à 10 ou 11 cycles benzéniques [182] ce qui correspond à une section efficace de croissance de  $10^{-16} \text{ cm}^2$ . On obtient donc un coefficient de réaction  $\tau$  d'environ  $10^{-7} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  et une constante de vitesse  $k$  d'environ  $10^{-10} \text{ s}^{-1}$ . La valeur obtenue pour  $k$  est cohérente avec des valeurs déterminées impliquant l'oxygène dans des réactions chimiques avec les constituants de l'atmosphère de Titan [184]. Cela indique que la croissance moléculaire des HAP induite par la collision avec des ions  $O^+$  peut occuper une place importante dans la physico-chimie de la haute atmosphère de Titan.

## 6.2 Perspectives

Nous venons de voir que la croissance moléculaire peut être initiée dans des agrégats de HAP à la suite de l'interaction avec des ions de basse énergie. Cette croissance moléculaire peut également être réalisée à partir des approches descendante "top-down" et ascendante "bottom-up". Dans cette section, l'approche descendante sera traitée succinctement en présentant les développements expérimentaux récents effectués sur le dispositif expérimental COLIMACON. Puis, les premiers résultats obtenus sur une approche ascendante de la croissance moléculaire d'hydrocarbures constitués de quatre atomes de carbone seront présentés.

### 6.2.1 Vers les nano-grains

Au cours des derniers mois, le dispositif expérimental COLIMACON a subi de nombreuses modifications. En particulier, la source d'agrégation gazeuse a été remplacée par un nouveau dispositif d'agrégation qui repose sur une décharge magnétron entre une anode et une cathode (un disque de 5 cm de diamètre environ et de 7 mm d'épaisseur) couplée à une chambre de condensation [185]. La décharge électrique est produite sous un flux continu d'argon et permet la création d'ions  $Ar^+$ . Ces ions vont ensuite réaliser une pulvérisation cathodique sur le matériau constituant la cathode et créer des particules anioniques, neutres et cationiques. Ce plasma est ensuite entraîné par le flux d'argon dans la zone de condensation redroïdie à la température de l'azote liquide. Comme pour la source d'agrégation gazeuse, les particules pulvérisées sont thermalisées par une série de chocs successifs sur le gaz porteur permettant de produire une distribution d'agrégats de grande taille (plusieurs milliers d'atomes dans le cas d'une cathode de cuivre par exemple).

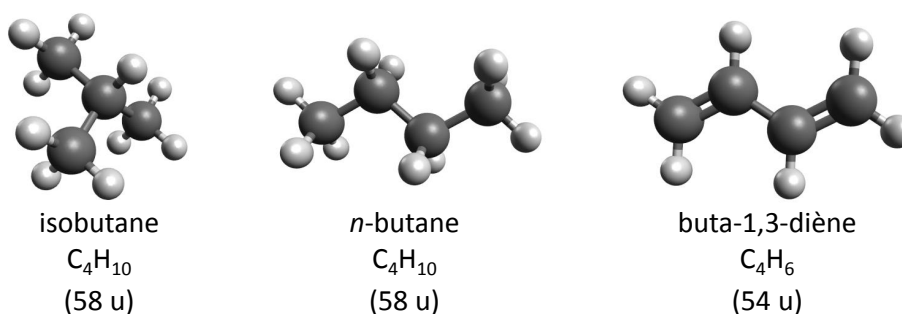
Ce système de pulvérisation cathodique pourrait être utilisé avec une cathode en graphite accompagné d'un flux d'hydrogène dans l'objectif d'agréger des atomes de carbone et d'hydrogène et d'étudier la

formation d'espèces hydrocarbonées covalentes. L'érosion de ces "nano-grains" pourrait être étudiée ainsi que sa croissance par l'ajout d'une cellule gazeuse dans laquelle se trouve une vapeur de HAP.

### 6.2.2 Vers l'aromaticité

Les processus de croissance moléculaire induite par la collision avec des ions ont été observés pour les molécules de  $C_{60}$  ainsi que pour les HAP. Ces processus sont initiés par la collision d'ions de basse énergie (keV) dans des agrégats moléculaires faiblement liés et ils mènent à la formation d'espèces aromatiques dans le cas des HAP. Il est donc possible de supposer que la croissance moléculaire peut être initiée à une échelle encore plus basse en partant des molécules d'alcane ou d'alcène pour former des espèces aromatiques. Les hydrocarbures semblent être de bons candidats pour permettre la formation de ce processus de croissance allant vers l'aromaticité.

Dans le chapitre du dispositif expérimental, il a été fait mention de la possibilité de réaliser des interactions entre des ions lents et des espèces initialement à l'état gazeux telles que les hydrocarbures. Récemment, nous avons réalisé les premières interactions entre des agrégats d'hydrocarbures et un faisceau d'ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV. Les molécules étudiées sont les hydrocarbures de *n*-butane ( $C_4H_{10}$  - 58 u), d'isobutane ( $C_4H_{10}$  - 58 u) et de buta-1,3-diène ( $C_4H_6$  - 54 u). Les deux premiers sont des alcanes isomères et le dernier un alcène. Les alcanes sont des hydrocarbures saturés alors que les alcènes sont des hydrocarbures insaturés caractérisés par la présence d'une ou plusieurs liaisons  $\pi$  entre deux atomes de carbone. Les trois molécules sont présentées à la figure 6.2.



**Figure 6.2 :** Structures moléculaires, formules chimiques et masses des molécules d'isobutane (à gauche), de *n*-butane (au centre) et de buta-1,3-diène (à droite).

La formation des agrégats d'hydrocarbures à partir de la source d'agrégation gazeuse a représenté un défi important car, comme cela a été mentionné dans la section 3.3.3, lorsque les molécules d'hydrocarbure entrent dans le canal de condensation moléculaire (permettant la formation d'agrégats de van der Waals par la thermalisation des hydrocarbures), les molécules d'hydrocarbures auront tendance à se condenser dans le canal de condensation. En effet, les parois du canal sont refroidies par de l'azote liquide à la température de  $-196^\circ C$  et les hydrocarbures, dont les températures de condensation sont supérieures à celle de l'azote liquide (voir le tableau 6.1), vont former une glace qui bouchera le canal de condensation. La durée d'une acquisition pour l'interaction entre des agrégats d'hydrocarbures et des ions de basse énergie est au maximum de 2 heures avant que le diaphragme placé à la fin du canal de condensation soit bouché par une glace d'hydrocarbure. C'est pour cette raison que les intensités des agrégats dans les spectres de masse sont faibles en comparaison des spectres de masse des HAP. L'arrêt du refroidissement à l'azote liquide du canal de condensation et de la zone d'interaction permet de déboucher le canal mais



engendre une remontée en pression dans le dispositif expérimental jusqu'au mbar due à la sublimation de l'hydrocarbure déposé principalement sur les parois du canal de condensation. Cela nécessite l'arrêt du système de pompage du dispositif expérimental et implique un important délai entre les différentes expériences.

De plus, les énergies de liaisons pour le dimère de *n*-butane et le dimère de buta-1,3-diène ont été estimées comme étant de l'ordre de la centaine de meV [186, 187]. Lorsqu'elles sont connues, celles-ci sont référencées dans le tableau 6.1. À ma connaissance, il n'existe pas d'énergie de liaison pour le dimère d'isobutane citée dans la littérature. En comparaison de celle du dimère de pyrène qui est de 0,5 eV environ, les énergies de liaison des dimères d'hydrocarbure sont donc faibles. Cela signifie que la formation de dimère sera plus difficile et que la dissociation de l'agrégat sera plus importante à la suite de l'interaction avec l'ion projectile dans le cas des hydrocarbures que pour les HAP. À titre d'exemple, l'énergie de liaison pour le dimère de méthane (CH<sub>4</sub>) est d'environ 20 meV et, jusqu'à ce jour, nous n'avons pas pu observer de signal pour des agrégats de méthane. Seul le signal de la molécule isolée est observé ce qui s'explique très certainement par la faiblesse des liaisons entre les molécules de méthane qui rend peu probable la formation d'agrégats.

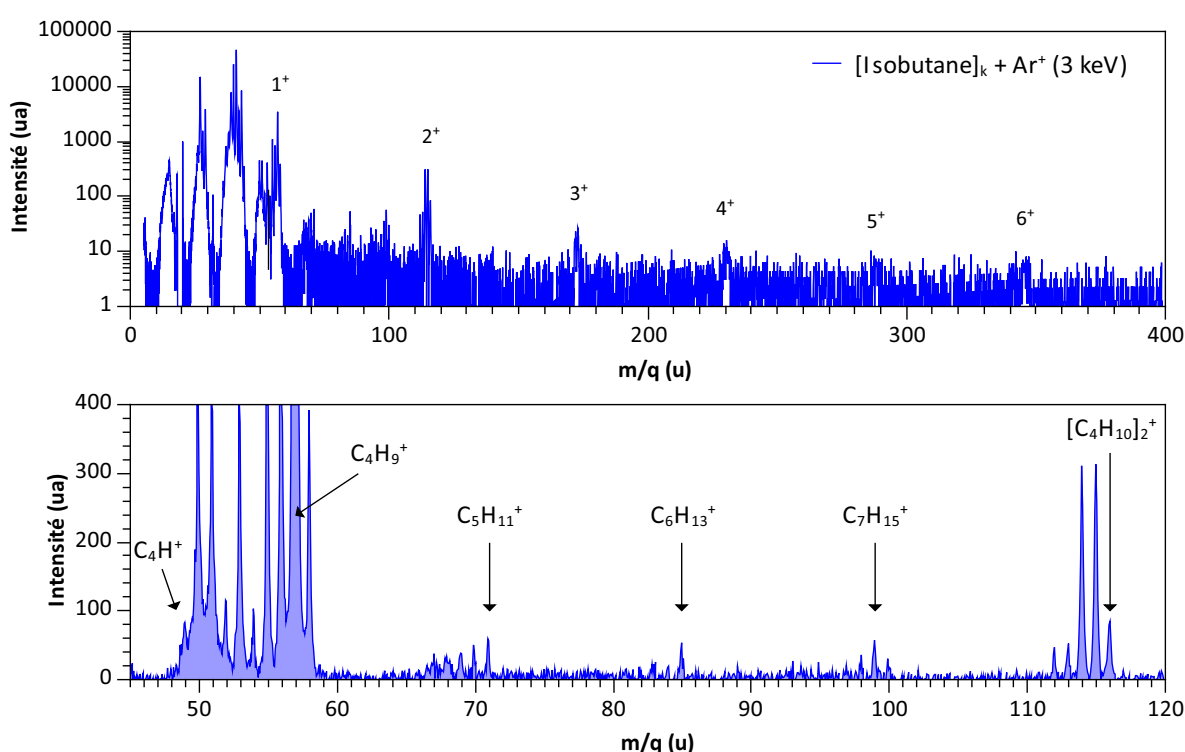
**Tableau 6.1 :** Température de condensation  $T_{cond}$  et énergies de liaison du dimère  $E_{liaison}$  des hydrocarbures isobutane, *n*-butane et buta-1,3-diène (<sup>a</sup> : voir référence [186] et <sup>b</sup> : voir référence [187]). Les températures de condensation sont issues de la banque de données GESTIS [188].

Hydrocarbure	$T_{cond}$ (K)	$E_{liaison}$ (meV)
isobutane	-138,29	
<i>n</i> -butane	-159,42	119-129 <sup>a</sup> 120 <sup>b</sup>
buta-1,3-diène	-108,92	119 <sup>b</sup>

Les premiers résultats obtenus sur le dispositif COLIMACON concernant l'étude d'agrégats d'hydrocarbures sont présentés dans les figures 6.3, 6.4 et 6.6. Ils ont montré la possibilité de former des agrégats ionisés constitués de molécules d'hydrocarbure.

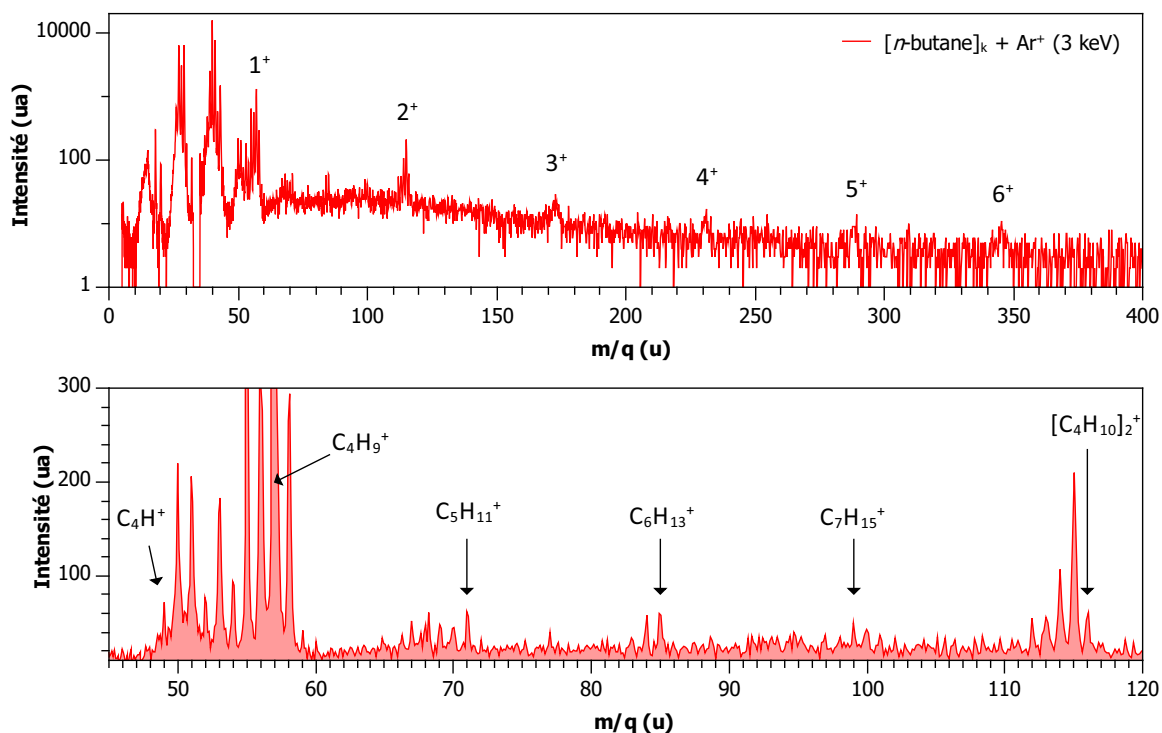
Dans le cas des agrégats d'alcane, il est possible d'observer la formation d'agrégats de type van der Waals contenant jusqu'à 6 molécules d'isobutane (figure 6.3) et de *n*-butane (figure 6.4). Bien que leurs structures moléculaires soient différentes (l'isobutane contenant un atome de carbone hybridé sp<sup>3</sup> alors que le *n*-butane contient exclusivement des atomes de carbone hybridés sp<sup>2</sup>), nous observons de nombreuses similarités dans les spectres de masse. Les mêmes distributions d'agrégats sont observées dans les deux spectres de masse. Un important signal correspondant à la fragmentation de la molécule est observé pour l'isobutane et le *n*-butane. Dans le cas des agrégats de HAP, le spectre de masse est dominé par le pic correspondant au monomère de la molécule irradiée. Pour les deux alcanes, le pic correspondant au monomère simplement chargé se situe au rapport  $\frac{m}{q} = 58$  u. Les spectres en bas des figures 6.3 et 6.4 donnent un agrandissement pour la gamme de masse entre 45 u et 120 u. Ils montrent la présence de la formation de nouvelles espèces qui sont considérées comme covalentes pour les mêmes raisons que celles avancées dans le cas des HAP, c'est-à-dire que l'énergie de liaison la plus faible est celle correspondant à la liaison de van der Waals. Ces liaisons se dissocieront donc les premières. Les figures 6.3 et 6.4 montrent que le signal correspondant au monomère simplement chargé est presque absent pour les molécules d'isobutane

et de *n*-butane. Au contraire, une déshydrogénation importante des deux molécules est observée pouvant aller jusqu'à une perte de neuf atomes d'hydrogène (pic référencé  $C_4H^+$  sur les spectres de masse). L'importante présence de pertes d'atomes d'hydrogène a également été observée lors de l'étude des molécules isolées d'isobutane et de *n*-butane. Comme l'énergie de liaison intermoléculaire est faible pour les alcanes, elle indique très certainement un important processus de dissociation des agrégats par évaporation de molécules isolées dans un état suffisamment excité pour fragmenter. Cette fragmentation peut également produire les espèces  $C_2H_X^+$  et  $C_3H_X^+$  qui représentent le signal le plus fort sur les spectres de masse des alcanes. De la même manière que pour les HAP, l'utilisation d'ions possédant un pouvoir d'arrêt nucléaire important peut produire des fragments des molécules d'alcane à une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde, créant ainsi des fragments pouvant réagir avec les molécules d'hydrocarbure présentes dans l'agrégat.



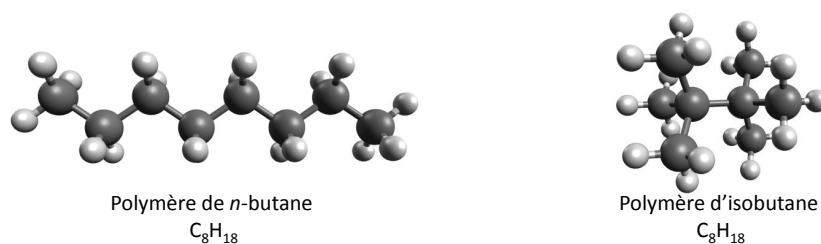
**Figure 6.3 :** Spectre de masse de l'interaction entre des agrégats neutres d'isobutane et des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV. Les pics référencés de  $1^+$  à  $6^+$  correspondent respectivement au monomère et aux agrégats cationiques d'isobutane formés à la suite de l'interaction et contenant de 1 à 6 molécules d'isobutane.

La perte d'un seul atome d'hydrogène par la molécule associée au pic  $C_4H_9^+$  est le signal le plus intense dans la gamme des fragments  $C_4H_X^+$  pour les alcanes. La formation de cette espèce semble initier une addition multiple de  $CH_2$  avec la présence sur le spectre de masse d'un important signal pour les 3 pics référencés  $C_5H_{11}^+$ ,  $C_6H_{13}^+$  et  $C_7H_{15}^+$ . Le signal attribué aux dimères d'alcane  $[C_4H_{10}]_2^+$  ( $\frac{m}{q} = 116$  u) est d'une faible intensité comparé à ceux situés aux rapports  $\frac{m}{q} = 114$  u et 115 u. Ces derniers sont associés à la formation de molécules covalentes issues de deux molécules d'alcane (ayant perdu 1 ou 2 atomes d'hydrogène) et correspondent respectivement aux espèces  $C_8H_{18}^+$  et  $C_8H_{19}^+$ . Cela montre que les processus de croissance occupent une place importante dans les alcanes à la suite de leurs irradiations par des ions



**Figure 6.4 :** Spectre de masse de l'interaction entre des agrégats neutres de *n*-butane et des ions Ar<sup>+</sup> à une énergie de 3 keV. Les pics référencés de 1<sup>+</sup> à 6<sup>+</sup> correspondent respectivement au monomère et aux agrégats cationiques de *n*-butane formés à la suite de l'interaction et contenant de 1 à 6 molécules de *n*-butane.

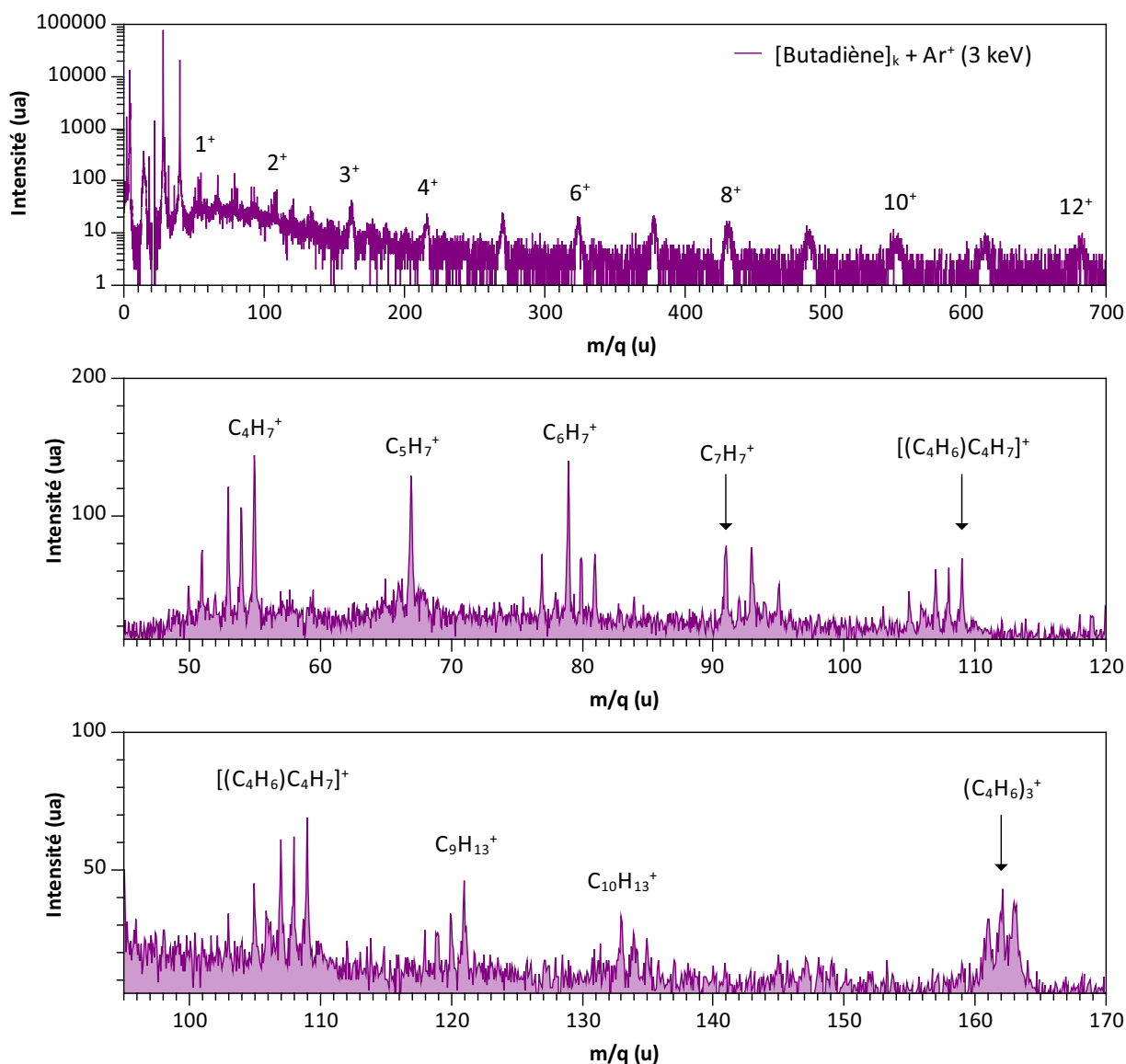
de basse énergie. La croissance mène également à la polymérisation des molécules d'alcane puisque les espèces C<sub>8</sub>H<sub>18</sub><sup>+</sup> correspondent très certainement à des polymères de *n*-butane et d'isobutane (figure 6.5). Pour autant, la présence de cycle aromatique n'a pas été mise en évidence. Les espèces saturées sont riches en atome d'hydrogène ce qui peut empêcher la formation de cycle nécessitant une forte déshydrogénation. La présence dans les alcanes uniquement d'atomes de carbone hybridés sp<sup>3</sup> peut également être un facteur limitant la formation de cycles aromatiques qui ne sont constitués que d'atomes de carbone hybridés sp<sup>2</sup>.



**Figure 6.5 :** Polymères C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> issus de deux molécules de *n*-butane et de deux molécules d'isobutane.

L'étude de la croissance induite dans les hydrocarbures a également portée sur la molécule de buta-1,3-diène (ou plus simplement butadiène) où des liaisons π sont présentes (figure 6.2). La distribution d'agrégats cationiques [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>+</sup> observée pour le butadiène est plus grande que celle observée pour les alcanes. La figure 6.6 montre des agrégats cationiques de butadiène jusqu'à la taille n = 12. Ils sont notés

de  $1^+$  à  $12^+$ . La fragmentation moléculaire occupe toujours une place importante dans le spectre de masse issu de l'interaction entre des agrégats neutres de butadiène et des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV. Elle est cependant de moindre ampleur comparée à celle des molécules d'alcane ce qui s'explique certainement par la présence de liaisons  $\pi$  au sein de la molécule de butadiène. Le signal le plus important dans la gamme de masse comprenant 4 atomes de carbone correspond à la molécule de butadiène hydrogénée ( $\text{C}_4\text{H}_7^+$  - 55 u) contrairement aux alcanes où la perte d'un atome d'hydrogène par la molécule était le signal le plus important.



**Figure 6.6 :** Spectre de masse de l'interaction entre des agrégats neutres de buta-1,3-diène et des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV. Les pics référencés de  $1^+$  à  $6^+$  correspondent respectivement au monomère et aux agrégats cationiques de buta-1,3-diène formés à la suite de l'interaction et contenant de 1 à 12 molécules de buta-1,3-diène. L'intensité nulle entre les masses 32 u et 35 u s'explique par la suppression d'un bruit électronique dont le signal a été coupé.

La présence de pics entre le monomère et le dimère de butadiène est particulièrement forte (spectre de masse du milieu de la figure 6.6) et est associée à de nouvelles espèces covalentes formées par des processus de croissance. Ces produits de croissance ont une intensité supérieure à celle du dimère de la molécule de butadiène  $[\text{C}_4\text{H}_6]_2^+$ . Comme pour les alcanes, un processus de polymérisation peut être observé avec la présence des pics aux rapports  $\frac{m}{q} = 80 \text{ u}, 94 \text{ u} \text{ et } 106 \text{ u}$  pouvant correspondre aux molécules d'hexatriène ( $\text{C}_6\text{H}_8^+$ ), d'heptatriène ( $\text{C}_7\text{H}_{10}^+$ ) et d'octatétraène ( $\text{C}_8\text{H}_{10}^+$ ). Cependant, la présence de nombreux autres pics indiquent la formation de produits de croissance bien plus complexes que ceux observés avec des molécules d'alcane. En partant de l'espèce  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ , on observe un processus de croissance moléculaire se faisant principalement par l'ajout d'un atome de carbone. Le même processus d'addition d'un atome de carbone est observé entre le dimère et le trimère de butadiène (spectre de masse en bas de la figure 6.6) en partant de la molécule  $[(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_4\text{H}_7]^+$ . Ces pics de formules chimiques  $\text{C}_5\text{H}_7^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7^+$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  et de  $\text{C}_9\text{H}_{13}^+$  peuvent correspondre à des cycles hydrogénés de cyclopentadiène, de benzène, de toluène et de triméthylbenzène.

Les agrégats de butadiène ont été irradiés avec les ions  $\text{He}^+$  à une énergie de 9 keV et avec des ions  $\text{O}^{6+}$  à une énergie de 48 keV. Les spectres de masse ne sont pas présentés dans ce manuscrit. La formation de produits de croissance est fortement diminuée avec l'utilisation de ces ions. Comme dans le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques, le pouvoir d'arrêt nucléaire semble responsable de la croissance moléculaire observée lors de l'interaction entre des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV et des agrégats de butadiène.

Les résultats préliminaires obtenus avec les agrégats d'hydrocarbures d'alcane et d'alcène en interaction avec des ions de basse énergie sont encourageants. Ils montrent que des processus de croissance se produisent également dans ces espèces non aromatiques, notamment la polymérisation de ces hydrocarbures. Une analyse plus précise des produits de croissance ainsi qu'un support théorique pour comprendre les processus de formation de ces espèces permettraient de confirmer le caractère cyclique des produits de croissance formés dans les agrégats de butadiène. Cependant, le signal important (par rapport à celui du dimère non covalent de butadiène) pour les espèces produites par une réactivité entre plusieurs molécules montrent une grande stabilité dans les produits de croissance formés laissant penser que ces systèmes covalents sont des cycles pouvant être aromatiques.





## Bibliographie

- [1] R. de NALDA et L. BAÑARES : *Ultrafast Phenomena in Molecular Sciences*, volume 107 de *Springer Series in Chemical Physics*. Springer International Publishing, Heidelberg New York Dordrecht London, 2014.
- [2] Y. H. JIANG, A. RUDENKO, O. HERRWERTH, L. FOUCHAR, M. KURKA, K. U. KÜHNEL, M. LEZIUS, M. F. KLING, J. van TILBORG, A. BELKACEM, K. UEDA, S. DÜSTERER, R. TREUSCH, C. D. SCHRÖTER, R. MOSHAMMER et J. ULLRICH : Ultrafast Extreme Ultraviolet Induced Isomerization of Acetylene Cations. *Phys. Rev. Lett.*, 105:263002, 2010.
- [3] R. MAISONNY : *Experimental study of the fragmentation of water clusters induced by multiply charged ions*. PhD Thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [4] S. MACLOT : *Complex systems of biological interest stability under ionising radiations*. PhD Thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2014.
- [5] A. ŁAWICKI : *Interaction of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules and clusters with slow multiply charged ions*. PhD Thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2010.
- [6] W. ISKANDAR : *Study of Collisions between Low-Energy Multi-Charged Ions and Van-der-Waals Dimers*. PhD Thesis, Université de Caen Normandie, 2015.
- [7] M. CAPRON : *Study of the interaction of multiply charged ions and complex systems of biological interest : effects of the molecular environment*. PhD Thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [8] K.-H. HOMANN : Fullerenes and Soot Formation—New Pathways to Large Particles in Flames. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37:2434–2451, 1998.
- [9] A. G. G. M. TIELENS : Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 46:289–337, 2008.
- [10] K. SROGI : Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons : a review. *Environ. Chem. Lett.*, 5(4):169–195, 2007.
- [11] P. BOFFETTA, N. JOURENKOVA et P. GUSTAVSSON : Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes Control*, 8(3):444–472, 1997.
- [12] R. DABESTANI et I. N. IVANOV : A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Photochem. Photobiol.*, 70(1):10–34, 1999.
- [13] C.-E. BOSTRÖM, P. GERDE, A. HANBERG, B. JERNSTRÖM, C. JOHANSSON, T. KYRKLUND, A. RANNUG, M. TÖRNQVIST, K. VICTORIN et R. WESTERHOLM : Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ. Health Perspect.*, 110:451–488, 2002.
- [14] T. CHETWITTAYACHAN, D. SHIMAZAKI et K. YAMAMOTO : A comparison of temporal variation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs) concentration in different urban environments : Tokyo, Japan, and Bangkok, Thailand. *Atmos. Environ.*, 36(12):2027–2037, 2002.



- [15] T. HOSHIKO, K. YAMAMOTO, F. NAKAJIMA et T. PRUEKSASIT : Time-series analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and vehicle exhaust in roadside air environment in Bangkok, Thailand. *Procedia Environ. Sci.*, 4:87–94, 2011.
- [16] A. LEGER et J. L. PUGET : Identification of the 'unidentified' ir emission features of interstellar dust? *Astron. Astrophys.*, 137:L5–L8, 1984.
- [17] L. J. ALLAMANDOLA, A. G. G. M. TIELENS et J. R. BARKER : Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - auto exhaust along the milky way. *Astrophys. J.*, 290:L25–L28, 1985.
- [18] P. BRÉCHIGNAC, M. SCHMIDT, A. MASSON, T. PINO, P. PARNEIX et C. BRÉCHIGNAC : Photoinduced products from cold coronene clusters. A route to hydrocarbonated nanograins? *Astron. Astrophys.*, 442:239–247, 2005.
- [19] P. ATKINS et J. de PAULA : *Atkins' physical chemistry - 8th edition*. Oxford University Press, 2006.
- [20] A. OMONT : Physics and chemistry of interstellar polycyclic aromatic molecules. *Astron. Astrophys.*, 164:159–178, 1986.
- [21] J. L. PUGET et A. LEGER : A new component of the interstellar matter - small grains and large aromatic molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 27:161–198, 1989.
- [22] A. G. G. M. TIELENS : *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press, 2015.
- [23] L. J. ALLAMANDOLA, A. G. G. M. TIELENS et J. R. BARKER : Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons - the infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *Astrophys. J.*, 71:733–775, 1989.
- [24] L. J. ALLAMANDOLA, D. M. HUDGINS et S. A. SANDFORD : Modeling the unidentified infrared emission with combinations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Astrophys. J. Lett.*, 511(2):L115, 1999.
- [25] M. RAPACIOLI, C. JOBLIN et P. BOISSEL : Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *Astron. Astrophys.*, 429(1):193–204, 2005.
- [26] O. BERNÉ, C. JOBLIN, Y. DEVILLE, J. D. SMITH, M. RAPACIOLI, J. P. BERNARD, J. THOMAS, W. REACH et A. ABERGEL : Analysis of the emission of very small dust particles from Spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods. *Astron. Astrophys.*, 469(2):575–586, 2007.
- [27] O. BERNÉ, C. JOBLIN, M. RAPACIOLI, J. THOMAS, J.-C. CUILLANDRE et Y. DEVILLE : Extended red emission and the evolution of carbonaceous nanograins in ngc 7023. *Astron. Astrophys.*, 479(3): L41–L44, 2008.
- [28] A. N. WITT, K. D. GORDON, U. P. VIJH, P. H. SELL, T. L. SMITH et R.-H. XIE : The Excitation of Extended Red Emission : New Constraints on Its Carrier from Hubble Space Telescope Observations of NGC 7023. *Astrophys. J.*, 636(1):303, 2006.
- [29] Y. M. RHEE, T. J. LEE, M. S. GUDIPATI, L. J. ALLAMANDOLA et M. HEAD-GORDON : Charged polycyclic aromatic hydrocarbon clusters and the galactic extended red emission. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104(13):5274–5278, 2007.
- [30] M. FRENKLACH et E. D. FEIGELSON : Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes. *Astrophys. J.*, 341:372–384, 1989.

- 
- [31] E. R. MICELOTTA, A. P. JONES, J. CAMI, E. PEETERS, J. BERNARD-SALAS et G. FANCHINI : The Formation of Cosmic Fullerenes from Aromatic Clusters. *Astrophys. J.*, 761:35, 2012.
- [32] G. PASCOLI et A. POLLEUX : Condensation and growth of hydrogenated carbon clusters in carbon-rich stars. *Astron. Astrophys.*, 359:799–810, 2000.
- [33] C. S. CONTRERAS et F. SALAMA : Laboratory investigations of polycyclic aromatic hydrocarbon formation and destruction in the circumstellar outflows of carbon stars. *Astrophys. J.*, 208(1):6, 2013.
- [34] R. BROWN, J.-P. LEBRETON et J. WAITE : *Titan from Cassini-Huygens*. Springer Netherlands, 2010.
- [35] J. H. WAITE, D. T. YOUNG, T. E. CRAVENS, A. J. COATES, F. J. CRARY, B. MAGEE et J. WESTLAKE : The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere. *Science*, 316:870–875, 2007.
- [36] F. J. CRARY, B. A. MAGEE, K. MANDT, J. H. Waite JR., J. WESTLAKE et D. T. YOUNG : Heavy ions, temperatures and winds in Titan's ionosphere : Combined Cassini CAPS and INMS observations. *Planet. Space Sci.*, 57:1847 – 1856, 2009.
- [37] E. C. JR. SITTLER, A. ALI, J. F. COOPER, R. E. HARTLE, R. E. JOHNSON, A. J. COATES et D. T. YOUNG : Heavy ion formation in Titan's ionosphere : Magnetospheric introduction of free oxygen and a source of Titan's aerosols ? *Planet. Space Sci.*, 57:1547–1557, 2009.
- [38] M. S. POVICH, J. M. STONE, E. CHURCHWELL, E. G. ZWEIBEL, M. G. WOLFIRE, B. L. BABLER, R. INDEBETOUW, M. R. MEADE et B. A. WHITNEY : A Multiwavelength Study of M17 : The Spectral Energy Distribution and PAH Emission Morphology of a Massive Star Formation Region. *Astrophys. J.*, 660(1):346, 2007.
- [39] L. ARMUS, V. CHARMANDARIS, J. BERNARD-SALAS, H. W. W. SPOON, J. A. MARSHALL, S. J. U. HIGDON, V. DESAI, H. I. TEPLITZ, L. HAO, D. DEVOST, B. R. BRANDL, Y. WU, G. C. SLOAN, B. T. SOIFER, J. R. HOUCK et T. L. HERTER : Observations of Ultraluminous Infrared Galaxies with the Infrared Spectrograph on the Spitzer Space Telescope. II. The IRAS Bright Galaxy Sample. *Astrophys. J.*, 656(1):148, 2007.
- [40] E. R. MICELOTTA, A. P. JONES et A. G. G. M. TIELENS : Polycyclic aromatic hydrocarbon processing in interstellar shocks. *Astron. Astrophys.*, 510:A36, 2010.
- [41] MICELOTTA, E. R., JONES, A. P. et TIELENS, A. G. G. M. : Polycyclic aromatic hydrocarbon processing in a hot gas. *Astron. Astrophys.*, 510:A37, 2010.
- [42] D. T. YOUNG, J.-J. BERTHELIER, M. BLANC, J. L. BURCH, S. BOLTON, A. J. COATES, F. J. CRARY, R. GOLDSTEIN, M. GRANDE, T. W. HILL, R. E. JOHNSON, R. A. BARAGIOLA, V. KELHA, D. J. MCCOMAS, K. MURSULA, E. C. SITTLER, K. R. SVENES, K. SZEGÖ, P. TANSKANEN, M. F. THOMSEN, S. BAKSHI, B. L. BARRACLOUGH, Z. BEBESI, D. DELAPP, M. W. DUNLOP, J. T. GOSLING, J. D. FURMAN, L. K. GILBERT, D. GLENN, C. HOLMLUND, J.-M. ILLIANO, G. R. LEWIS, D. R. LINDER, S. MAURICE, H. J. MCANDREWS, B. T. NARHEIM, E. PALLIER, D. REISENFELD, A. M. RYMER, H. T. SMITH, R. L. TOKAR, J. VILPPOLA et C. ZINSMEYER : Composition and Dynamics of Plasma in Saturn's Magnetosphere. *Science*, 307:1262–1266, 2005.
- [43] M. E. WACKS et V. H. DIBELER : Electron impact studies of aromatic hydrocarbons. i. benzene, naphthalene, anthracene, and phenanthrene. *J. Chem. Phys.*, 31(6):1557–1562, 1959.
- [44] M. E. WACKS : Electron-impact studies of aromatic hydrocarbons. ii. naphthalene, naphthalene, chrysene, triphenylene, and pyrene. *J. Chem. Phys.*, 41(6):1661–1666, 1964.
- [45] R. J. VAN BRUNT et M. E. WACKS : Electron-impact studies of aromatic hydrocarbons. iii. azulene and naphthalene. *J. Chem. Phys.*, 41(10):3195–3199, 1964.
-

- [46] E. J. GALLEGOS : Mass spectrometry and ionization energies of some condensed-ring aromatic and heterocyclic compounds. *J. Phys. Chem.*, 72(10):3452–3456, 1968.
- [47] R. G. KINGSTON, M. GUILHAUS, A. G. BRENTON et J. H. BEYNON : Multiple ionization, charge separation and charge stripping reactions involving polycyclic aromatic compounds. *Org. Mass Spectrom.*, 20(6):406–412, 1985.
- [48] M. TAKAYAMA : Gas-phase fast atom bombardment mass spectra of fullerenes and pyrene. *Int. J. Mass Spectrom.*, 121(3):R19 – R25, 1992.
- [49] M. TAKAYAMA : Gas-phase fast-atom bombardment mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 152(1):1 – 20, 1996.
- [50] S. TOBITA, S. LEACH, H. W. JOCHIMS, E. RÜHL, E. ILLENBERGER et H. BAUMGÄRTEL : Single- and double-ionization potentials of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes by photon and electron impact. *Can. J. Phys.*, 72(11-12):1060–1069, 1994.
- [51] H. W. JOCHIMS, E. RÜHL, H. BAUMGÄRTEL, S. TOBITA et S. LEACH : Size effects on dissociation rates of polycyclic aromatic hydrocarbon cations : Laboratory studies and astrophysical implications. *Astrophys. J.*, 420:307–317, 1994.
- [52] X. WANG, H. BECKER, A. C. HOPKINSON, R. E. MARCH, L. T. SCOTT et D. K. BÖHME : Collision-induced dissociation of 2- and 3-dimensional polycyclic aromatic hydrocarbon cations in a modified ion-trap detector. *Int. J. Mass Spectrom.*, 161(1):69–76, 1997.
- [53] D. SCHRÖDER, J. LOOS, H. SCHWARZ, R. THISEN, D. V. PREDA, L. T. SCOTT, D. CARAIMAN, M. V. FRACH et D. K. BÖHME : Single and Double Ionization of Corannulene and Coronene. *Helv. Chim. Acta*, 84:1625–1634, 2001.
- [54] S. DENIFL, B. SONNWEBER, J. MACK, L. T. SCOTT, P. SCHEIER, K. BECKER et T. D. MÄRK : Appearance energies of singly, doubly, and triply charged coronene and corannulene ions produced by electron impact. *International Journal of Mass Spectrometry*, 249–250:353–358, 2006.
- [55] G. MALLOCI, C. JOBLIN et G. MULAS : Theoretical evaluation of pah dication properties. *Astron. Astrophys.*, 462(2):627–635, 2007.
- [56] A. I. S. HOLM, H. A. B. JOHANSSON, H. CEDERQUIST et H. ZETTERGREN : Dissociation and multiple ionization energies for five polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Chem. Phys.*, 134:044301, 2011.
- [57] K. SCHEY, R. G. COOKS, R. GRIX et H. WÖLLNIK : A tandem time-of-flight mass spectrometer for surface-induced dissociation. *Int. J. Mass Spectrom.*, 77(1):49–61, 1987.
- [58] Y. GOTKIS, M. OLEINIKOVA, M. NAOR et C. LIFSHITZ : Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 17. Naphthalene and phenanthrene. *J. Phys. Chem.*, 97(47):12282–12290, 1993.
- [59] S. P. EKERN, A. G. MARSHALL, J. SZCZEPANSKI et M. VALA : Photon-induced Complete Dehydrogenation of Putative Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations : Coronene and Naphtho[2,3-a]pyrene. *Astrophys. J.*, 488(1):L39, 1997.
- [60] S. P. EKERN, A. G. MARSHALL, J. SZCZEPANSKI et M. VALA : Photodissociation of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations. *J. Phys. Chem. A*, 102(20):3498–3504, 1998.
- [61] L. ROBSON, K. W. D. LEDINGHAM, A. D. TASKER, P. MCKENNA, T. MCCANNY, C. KOSMIDIS, D. A. JAROSZYNSKI, D. R. JONES, R. C. ISSAC et S. JAMIESON : Ionisation and fragmentation of polycyclic aromatic hydrocarbons by femtosecond laser pulses at wavelengths resonant with cation transitions. *Chem. Phys. Lett.*, 360(3–4):382–389, 2002.

- [62] L. ROBSON, A.D. TASKER, K.W.D. LEDINGHAM, P. MCKENNA, T. MCCANNY, C. KOSMIDIS, P. TZALLAS, D.A. JAROSZYNSKI et D.R. JONES : Ionisation and fragmentation dynamics of laser desorbed polycyclic aromatic hydrocarbons using femtosecond and nanosecond post-ionisation. *Int. J. Mass Spectrom.*, 220(1):69–85, 2002.
- [63] M. MURAKAMI, R. MIZOGUCHI, Y. SHIMADA, T. YATSUHASHI et N. NAKASHIMA : Ionization and fragmentation of anthracene with an intense femtosecond laser pulse at 1.4  $\mu\text{m}$ . *Chem. Phys. Lett.*, 403(4–6):238–241, 2005.
- [64] T. YATSUHASHI et N. NAKASHIMA : Effects of polarization of 1.4  $\mu\text{m}$  femtosecond laser pulses on the formation and fragmentation of naphthalene molecular ions compared at the same effective ionization intensity. *J. Phys. Chem. A*, 109(42):9414–9418, 2005. PMID : 16866389.
- [65] T. YATSUHASHI et N. NAKASHIMA : Formation and fragmentation of quadruply charged molecular ions by intense femtosecond laser pulses. *J. Phys. Chem. A*, 114(28):7445–7452, 2010.
- [66] S. J. PACHUTA, H. I. KENTTAMAA, T. M. SACK, R. L. CERNY, K. B. TOMER, M. L. GROSS, R. R. PACHUTA et R. G. COOKS : Excitation and dissociation of isolated ions derived from polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(3):657–665, 1988.
- [67] R. ARAKAWA, M. KOBAYASHI et T. NISHIMURA : High-energy collision-induced dissociation of small polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Mass Spectrom.*, 35(2):178–182, 2000.
- [68] Yu. A. DYAKOV, C.-K. NI, S. H. LIN, Y. T. LEE et A. M. MEBEL : Ab initio and RRKM study of photodissociation of azulene cation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1404–1415, 2006.
- [69] A. I. S. HOLM, H. ZETTERGREN, H. A. B. JOHANSSON, F. SEITZ, S. ROSÉN, H. T. SCHMIDT, A. ŁAWICKI, J. RANGAMA, P. ROUSSEAU, M. CAPRON, R. MAISONNY, L. ADOUI, A. MÉRY, B. MANIL, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Ions Colliding with Cold Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 105:213401, 2010.
- [70] B. D. NOURSE, K. A. COX, K. L. MORAND et R. G. COOKS : Collisional activation of pyrene and anthracene in an ion-trap mass spectrometer. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(6):2010–2016, 1992.
- [71] B. WEST, F. USELI-BACCHITTA, H. SABBAH, V. BLANCHET, A. BODI, P. M. MAYER et C. JOBLIN : Photodissociation of Pyrene Cations : Structure and Energetics from  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$  to  $\text{C}_{14}^+$  and Almost Everything in Between. *J. Phys. Chem. A*, 118:7824–7831, 2014.
- [72] J. POSTMA, S. BARI, R. HOEKSTRA, A. G. G. M. TIELENS et T. SCHLATHÖLTER : Ionization and fragmentation of anthracene upon interaction with kev protons and  $\alpha$  particles. *Astrophys. J.*, 708:435, 2010.
- [73] A. ŁAWICKI, A. I. S. HOLM, P. ROUSSEAU, M. CAPRON, R. MAISONNY, S. MACLOT, F. SEITZ, H. A. B. JOHANSSON, S. ROSÉN, H. T. SCHMIDT, H. ZETTERGREN, B. MANIL, L. ADOUI, H. CEDERQUIST et B. A. HUBER : Multiple ionization and fragmentation of isolated pyrene and coronene molecules in collision with ions. *Phys. Rev. A*, 83:022704, 2011.
- [74] F. SEITZ, A. I. S. HOLM, H. ZETTERGREN, H. A. B. JOHANSSON, S. ROSÉN, H. T. SCHMIDT, A. ŁAWICKI, J. RANGAMA, P. ROUSSEAU, M. CAPRON, R. MAISONNY, A. DOMARACKA, L. ADOUI, A. MÉRY, B. MANIL, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Polycyclic aromatic hydrocarbon-isomer fragmentation pathways : Case study for pyrene and fluoranthene molecules and clusters. *J. Chem. Phys.*, 135(6), 2011.
- [75] P. ROUSSEAU, A. ŁAWICKI, A.I.S. HOLM, M. CAPRON, R. MAISONNY, S. MACLOT, E. LATTOUF, H.A.B. JOHANSSON, F. SEITZ, A. MÉRY, J. RANGAMA, H. ZETTERGREN, S. ROSÉN, H.T. SCHMIDT, J.-Y. CHESNEL, A. DOMARACKA, B. MANIL, L. ADOUI, H. CEDERQUIST et

- B.A. HUBER : Low-energy ions interacting with anthracene molecules and clusters. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 279:140 – 143, 2012.
- [76] G. REITSMA, H. ZETTERGREN, S. MARTIN, R. BRÉDY, L. CHEN, J. BERNARD, R. HOEKSTRA et T. SCHLATHÖLTER : Activation energies for fragmentation channels of anthracene dications—experiment and theory. *J. Phys. B*, 45(21):215201, 2012.
- [77] G. REITSMA, H. ZETTERGREN, L. BOSCHMAN, E. BODEWITS, R. HOEKSTRA et T. SCHLATHÖLTER : Ion–polycyclic aromatic hydrocarbon collisions : kinetic energy releases for specific fragmentation channels. *J. Phys. B*, 46(24):245201, 2013.
- [78] R. BRÉDY, C. ORTÉGA, M. JI, J. BERNARD, L. CHEN, G. MONTAGNE et S. MARTIN : Fragmentation of anthracene induced by collisions with 40 keV  $\text{Ar}^{8+}$  ions. *Phys. Scr.*, 2013(T156):014042, 2013.
- [79] J. POSTMA, R. HOEKSTRA, A. G. G. M. TIELENS et T. SCHLATHÖLTER : A molecular dynamics study on slow ion interactions with the polycyclic aromatic hydrocarbon molecule anthracene. *Astrophys. J.*, 783(1):61, 2014.
- [80] H. A. B. JOHANSSON, H. ZETTERGREN, A. I. S. HOLM, F. SEITZ, H. T. SCHMIDT, P. ROUSSEAU, A. ŁAWICKI, M. CAPRON, A. DOMARACKA, E. LATTOUF, S. MACLOT, R. MAISONNY, B. MANIL, J.-Y. CHESNEL, L. ADOUI, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Ionization and fragmentation of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in collisions with keV ions. *Phys. Rev. A*, 84:043201, 2011.
- [81] A. I. S. HOLM, H. ZETTERGREN, M. GATCHELL, H. A. B. JOHANSSON, F. SEITZ, H. T. SCHMIDT, P. ROUSSEAU, A. ŁAWICKI, M. CAPRON, A. DOMARACKA, E. LATTOUF, S. MACLOT, R. MAISONNY, J.-Y. CHESNEL, B. MANIL, L. ADOUI, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Ionization and fragmentation of cold clusters of pah molecules – collisions with keV ions. *J. Phys. Conf. Series*, 388(1):012051, 2012.
- [82] M.A. DUNCAN, A.M. KNIGHT, Y. NEGISHI, S. NAGAO, Y. NAKAMURA, A. KATO, A. NAKAJIMA et K. KAYA : Production of jet-cooled coronene and coronene cluster anions and their study with photoelectron spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 309(1-2):49–54, 1999.
- [83] M. SCHMIDT, A. MASSON et C. BRÉCHIGNAC : Coronene cluster experiments : Stability and thermodynamics. *Int. J. Mass Spectrom.*, 252(2):173–179, 2006.
- [84] C. JOBLIN et G. MULAS : Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons : from space to the laboratory. *EAS Publications Series*, 35:133–152, 2009.
- [85] F. PIUZZI, I. DIMICOLI, M. MONS, P. MILLIÉ, V. BRENNER, Q. ZHAO, B. SOEP et A. TRAMER : Spectroscopy, dynamics and structures of jet formed anthracene clusters. *Chem. Phys.*, 275(1-3):123–147, 2002.
- [86] B. BOUVIER, V. BRENNER, P. MILLIÉ et J.-M. SOUDAN : A model potential approach to charge resonance phenomena in aromatic cluster ions. *J. Phys. Chem. A*, 106(43):10326–10341, 2002.
- [87] B. BOUVIER, P. MILLIÉ et M. MONS : Investigation of the Photoionization Mechanism of Small Aromatic Homoclusters. *J. Phys. Chem. A*, 108(19):4254–4260, 2004.
- [88] H. KRAUSE, B. ERNSTBERGER et H.J. NEUSSER : Binding energies of small benzene clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 184(5):411–417, 1991.
- [89] P. BRÉCHIGNAC, G. A. GARCIA, C. FALVO, C. JOBLIN, D. KOKKIN, A. BONNAMY, P. PARNEIX, T. PINO, O. PIRALI, G. MULAS et L. NAHON : Photoionization of cold gas phase coronene and its clusters : Autoionization resonances in monomer, dimer, and trimer and electronic structure of monomer cation. *J. Chem. Phys.*, 141(16), 2014.

- [90] M. RAPACIOLI, F. CALVO, F. SPIEGELMAN, C. JOBLIN et D. J. WALES : Stacked clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Phys. Chem. A*, 109(11):2487–2497, 2005.
- [91] M. RAPACIOLI et F. SPIEGELMAN : Modelling singly ionized coronene clusters. *Eur. Phys. J. D*, 52:55–58, 2009.
- [92] L. DONTOT, N. SUAUD, M. RAPACIOLI et F. SPIEGELMAN : An extended DFTB-CI model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters : model studies versus ab initio calculations in small PAH clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:3545–3557, 2016.
- [93] T. HENNING et F. SALAMA : Carbon in the Universe. *Science*, 282:2204–2210, 1998.
- [94] A. G. G. M. TIELENS : The molecular universe. *Rev. Mod. Phys.*, 85:1021–1081, 2013.
- [95] H. RICHTER et J. B. HOWARD : Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26:565–608, 2000.
- [96] J. CAMI, J. BERNARD-SALAS, E. PEETERS et S. E. MALEK : Detection of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a Young Planetary Nebula. *Science*, 329:1180–1182, 2010.
- [97] B. SHUKLA et M. KOSHI : Comparative study on the growth mechanisms of PAHs. *Combust. Flame*, 158:369–375, 2011.
- [98] B. SHUKLA et M. KOSHI : Importance of Fundamental sp, sp<sup>2</sup>, and sp<sup>3</sup> Hydrocarbon Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 84:5007–5016, 2012.
- [99] C. JOBLIN, C. MASSELMON, P. BOISSEL, P. de PARSEVAL, S. MARTINOVIC et J.-F. MULLER : Simulation of interstellar aromatic hydrocarbons using ion cyclotron resonance. Preliminary results. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 11(14):1619–1623, 1997.
- [100] A. V. TALYZIN, S. M. LUZAN, K. LEIFER, S. AKHTAR, J. FETZER, F. CATALDO, Y. O. TSYBIN, C. W. TAI, A. DZWILEWSKI et E. MOONS : Coronene Fusion by Heat Treatment : Road to Nanographenes. *J. Phys. Chem. C*, 115:13207–13214, 2011.
- [101] T. YATSUHASHI et N. NAKASHIMA : Ionization of Anthracene Followed by Fusion in the Solid Phase under Intense Nonresonant Femtosecond Laser Fields. *J. Phys. Chem. C*, 113:11458–11463, 2009.
- [102] Y. HAMADA, H. KONDOH, Y. OGAWA, K. TONO, T. OHTA, Y. OGI, T. ENDO, K. TSUKIYAMA et H. KURODA : Infrared Multiphoton-Absorption-Induced Ion Desorption from Solid State C<sub>60</sub> Fullerene and Anthracene. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41:113–117, 2002.
- [103] A. J. WALSH, A. G. G. M. TIELENS et A. A. RUTH : Diamond-like-carbon nanoparticle production and agglomeration following uv multi-photon excitation of static naphthalene/helium gas mixtures. *J. Chem. Phys.*, 145(2), 2016.
- [104] P. O. MOMOH, A.-R. SOLIMAN, M. MEOT-NER, A. RICCA et M. S. EL-SHALL : Formation of Complex Organics from Acetylene Catalyzed by Ionized Benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:12848–12849, 2008.
- [105] D. ASCENZI, J. AYSINA, P. TOSI, A. MARANZANA et G. TONACHINI : Growth of polyaromatic molecules via ion-molecule reactions : An experimental and theoretical mechanistic study. *J. Chem. Phys.*, 133:184308, 2010.
- [106] D. S. N. PARKER, F. ZHANG, Y. S. KIM, R. I. KAISER, A. LANDERA, V. V. KISLOV, A. M. MEBEL et A. G. G. M. TIELENS : Low temperature formation of naphthalene and its role in the synthesis of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in the interstellar medium. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109:53–58, 2012.

- [107] P. O. MOMOH, I. K. ATTAH, M. S. EL-SHALL, R. P. F. KANTERS, J. M. PINSKI et S. A. ABRASH : Formation of Covalently Bonded Polycyclic Hydrocarbon Ions by Intracluster Polymerization of Ionized Ethynylbenzene Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 118:8251–8263, 2014.
- [108] M. S. EL-SHALL : Polymerization in the gas phase, in clusters, and on nanoparticle surfaces. *Acc. Chem. Res.*, 41:783–792, 2008.
- [109] D. UGARTE : Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359:707–709, 1992.
- [110] A. CHUVILIN, U. KAISER, E. BICHOUTSKAIA, N. A. BESLEY et A. N. KHLOBYSTOV : Direct transformation of graphene to fullerene. *Nat. Chem.*, 2:450–453, 2010.
- [111] P. W. DUNK, N. K. KAISER, C. L. HENDRICKSON, J. P. QUINN, C. P. EWELS, Y. NAKANISHI, Y. SASAKI, H. SHINOHARA, A. G. MARSHALL et H. W. KROTO : Closed network growth of fullerenes. *Nat. Commun.*, 3:855, 2012.
- [112] P. W. DUNK, J.-J. ADJIZIAN, N. K. KAISER, J. P. QUINN, G. T. BLAKNEY, C. P. EWELS, A. G. MARSHALL et H. W. KROTO : Metallofullerene and fullerene formation from condensing carbon gas under conditions of stellar outflows and implication to stardust. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110:18081–18086, 2013.
- [113] M. HEDÉN, K. HANSEN et E. E. B. CAMPBELL : Molecular fusion of  $(C_{60})_N$  clusters in the gas phase after femtosecond laser irradiation. *Phys. Rev. A*, 71:055201, 2005.
- [114] O. BERNÉ et A. G. G. M. TIELENS : Formation of buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) in interstellar space. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109:401–406, 2012.
- [115] J. ZHEN, P. CASTELLANOS, D. M. PAARDEKOOPEL, H. LINNARTZ et A. G. G. M. TIELENS : Laboratory formation of fullerenes from paha : Top-down interstellar chemistry. *Astrophys. J. Lett.*, 797(2):L30, 2014.
- [116] H. ZETTERGREN, H. A. B. JOHANSSON, H. T. SCHMIDT, J. JENSEN, P. HVELPLUND, S. TOMITA, Y. WANG, F. MARTÍN, M. ALCAMÍ, B. MANIL, L. MAUNOURY, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Magic and hot giant fullerenes formed inside ion irradiated weakly bound  $C_{60}$  clusters. *J. Chem. Phys.*, 133(10):104301–104301, 2010.
- [117] E. E. B. CAMPBELL et F. ROHMUND : Fullerene reactions. *Rep. Prog. Phys.*, 63(7):1061, 2000.
- [118] H. ZETTERGREN, P. ROUSSEAU, Y. WANG, F. SEITZ, T. CHEN, M. GATCHELL, J. D. ALEXANDER, M. H. STOCKETT, J. RANGAMA, J. Y. CHESNEL, M. CAPRON, J. C. POULLY, A. DOMARACKA, A. MÉRY, S. MACLOT, H. T. SCHMIDT, L. ADOUI, M. ALCAMÍ, A. G. G. M. TIELENS, F. MARTÍN, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Formations of Dumbbell  $C_{118}$  and  $C_{119}$  inside Clusters of  $C_{60}$  Molecules by Collision with  $\alpha$  Particles. *Phys. Rev. Lett.*, 110:185501, 2013.
- [119] Y. WANG, H. ZETTERGREN, P. ROUSSEAU, T. CHEN, M. GATCHELL, M. H. STOCKETT, A. DOMARACKA, L. ADOUI, B. A. HUBER, H. CEDERQUIST, M. ALCAMÍ et F. MARTÍN : Formation dynamics of fullerene dimers  $C_{118}^+$ ,  $C_{119}^+$ , and  $C_{120}^+$ . *Phys. Rev. A*, 89:062708, 2014.
- [120] M. GATCHELL, M. H. STOCKETT, P. ROUSSEAU, T. CHEN, K. KULYK, H. T. SCHMIDT, J. Y. CHESNEL, A. DOMARACKA, A. MÉRY, S. MACLOT, L. ADOUI, K. STØCHKEL, P. HVELPLUND, Y. WANG, M. ALCAMÍ, B. A. HUBER, F. MARTÍN, H. ZETTERGREN et H. CEDERQUIST : Non-statistical fragmentation of PAHs and fullerenes in collisions with atoms. *Int. J. Mass Spectrom.*, 365–366:260–265, 2014.
- [121] M. H. STOCKETT, H. ZETTERGREN, L. ADOUI, J. D. ALEXANDER, U. BĒRZIŅŠ, T. CHEN, M. GATCHELL, N. HAAG, B. A. HUBER, P. HVELPLUND, A. JOHANSSON, H. A. B. JOHANSSON,

- K. KULYK, S. ROSÉN, P. ROUSSEAU, K. STØCHKEL, H. T. SCHMIDT et H. CEDERQUIST : Nonstatistical fragmentation of large molecules. *Phys. Rev. A*, 89:032701, 2014.
- [122] M. H. STOCKETT, M. GATCHELL, J. D. ALEXANDER, U. BĚRZIŇŠ, T. CHEN, K. FARID, A. JOHANSSON, K. KULYK, P. ROUSSEAU, K. STØCHKEL, L. ADOUI, P. HVELPLUND, B. A. HUBER, H. T. SCHMIDT, H. ZETTERGREN et H. CEDERQUIST : Fragmentation of anthracene  $C_{14}H_{10}$ , acridine  $C_{13}H_9N$  and phenazine  $C_{12}H_8N_2$  ions in collisions with atoms. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:21980–21987, 2014.
- [123] M. H. STOCKETT, M. GATCHELL, T. CHEN, N. de RUETTE, L. GIACOMOZZI, M. WOLF, H. T. SCHMIDT, H. ZETTERGREN et H. CEDERQUIST : Threshold energies for single-carbon knockout from polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(22):4504–4509, 2015.
- [124] D. VERNHET, J.P. ROZET, K. WOHRER, L. ADOUI, C. STÉPHAN, A. CASSIMI et J.M. RAMILLON : Excitation in swift heavy ion-atom collisions. *Nucl. Instr. Meth. B*, 107:71 – 78, 1996.
- [125] M. PADOVANI, D. GALLI et A. E. GLASSGOLD : Cosmic-ray ionization of molecular clouds. *Astron. Astrophys.*, 501:619–631, 2009.
- [126] D. VERNHET, L. ADOUI, J. P. ROZET, K. WOHRER, A. CHETIOUI, A. CASSIMI, J. P. GRANDIN, J. M. RAMILLON, M. CORNILLE et C. STÉPHAN : Multielectron processes in heavy ion-atom collisions at intermediate velocity. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3625–3628, 1997.
- [127] P. SIGMUND : *Particle Penetration and Radiation Effects*, volume 151 de *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [128] H. BETHE : Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie. *Ann. Phys.*, 397(3):325–400, 1930.
- [129] J. F. ZIEGLER, J. P. BIERSACK et U. LITTMARK : *The Stopping and Range of Ions in Matter*, volume 1. Pergamon, New York, 1985.
- [130] T. CHEN : *Ions colliding with molecules and molecular clusters : fragmentation and growth processes*. PhD Thesis, Department of Physics, Stockholm University, 2015.
- [131] T. CHEN, M. GATCHELL, M. H. STOCKETT, J. D. ALEXANDER, Y. ZHANG, P. ROUSSEAU, A. DOMARACKA, S. MACLOT, R. DELAUNAY, L. ADOUI, B. A. HUBER, T. SCHLATHÖLTER, H. T. SCHMIDT, H. CEDERQUIST et H. ZETTERGREN : Absolute fragmentation cross sections in atom-molecule collisions : Scaling laws for non-statistical fragmentation of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Chem. Phys.*, 140:224306, 2014.
- [132] T. L. FERRELL et R. H. RITCHIE : Energy losses by slow ions and atoms to electronic excitation in solids. *Phys. Rev. B*, 16:115–123, 1977.
- [133] T. SCHLATHÖLTER, O. HADJAR, R. HOEKSTRA et R. MORGENSTERN : Strong velocity effects in collisions of  $he^+$  with fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 82:73–76, 1999.
- [134] M. J. PUSKA et R. M. NIEMINEN : Atoms embedded in an electron gas : Phase shifts and cross sections. *Phys. Rev. B*, 27:6121–6128, 1983.
- [135] Y. LING, et C. LIFSHITZ : Time-Dependent Mass Spectra and Breakdown Graphs. 21.  $C_{14}H_{10}$  Isomers. *J. Phys. Chem. A*, 102(4):708–716, 1998.
- [136] S. MARTIN, L. CHEN, R. BRÉDY, G. MONTAGNE, C. ORTEGA, T. SCHLATHÖLTER, G. REITSMA et J. BERNARD : Statistical fragmentation of doubly charged anthracene induced by fluorine-beam impact at 3 keV. *Phys. Rev. A*, 85:052715, 2012.
- [137] S. MARTIN, J. BERNARD, R. BRÉDY, B. CONCINA, C. JOBLIN, M. JI, C. ORTEGA et L. CHEN : Fast Radiative Cooling of Anthracene Observed in a Compact Electrostatic Storage Ring. *Phys. Rev. Lett.*, 110:063003, 2013.



- [138] V. BERNIGAUD, O. KAMALOU, A. LAWICKI, M. CAPRON, R. MAISONNY, B. MANIL, L. MAUNOURY, J. RANGAMA, P. ROUSSEAU, J.-Y. CHESNEL, L. ADOUI et B.-A. HUBER : ARIBE : a Low Energy Ion Beam Facility in Caen. *Publ. Astron. Obs. Belgrade*, 84:83–86, 2008.
- [139] L. MAUNOURY, R. LEROY, T. BEEN, G. GAUBERT, L. GUILLAUME, D. LECLERC, A. LÉPOUTRE, V. MOUTON, J. Y. PACQUET, J. M. RAMILLON, R. VICQUELIN et The GANIL Ion Production GROUP : Limbe : A new facility for low energy beams. *Rev. Sci. Instrum.*, 73(2):561–563, 2002.
- [140] R. GEICK : *IR Fourier transform spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1975.
- [141] C. BRÉCHIGNAC, P. CAHUZAC, F. CARLIER, M. FRUTOS, A. MASSON et J. ROUX : Generation of rare earth metal clusters by means of the gas-aggregation technique. *Z. Phys. D*, 19(4):195–197, 1991.
- [142] F. CHANDEZON, C. GUET, B. A. HUBER, D. JALABERT, M. MAUREL, E. MONNAND, C. RISTORI et J. C. ROCCO : Critical sizes against coulomb dissociation of highly charged sodium clusters obtained by ion impact. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3784–3787, 1995.
- [143] M. GATCHELL, P. ROUSSEAU, A. DOMARACKA, M. H. STOCKETT, T. CHEN, H. T. SCHMIDT, J. Y. CHESNEL, A. MÉRY, S. MACLOT, L. ADOUI, B. A. HUBER, H. ZETTERGREN et H. CEDERQUIST : Ions colliding with mixed clusters of C<sub>60</sub> and coronene : Fragmentation and bond formation. *Phys. Rev. A*, 90:022713, 2014.
- [144] J.-C. POULLY, V. VIZCAINO, L. SCHWOB, R. DELAUNAY, J. KOCISEK, S. EDEN, J.-Y. CHESNEL, A. MÉRY, J. RANGAMA, L. ADOUI et B. HUBER : Formation and Fragmentation of Protonated Molecules after Ionization of Amino Acid and Lactic Acid Clusters by Collision with Ions in the Gas Phase. *Chem. Phys. Chem.*, 16(11):2389–2396, 2015.
- [145] A. DOMARACKA, M. CAPRON, S. MACLOT, J.-Y. CHESNEL, A. MÉRY, J.-C. POULLY, J. RANGAMA, L. ADOUI, P. ROUSSEAU et B. A. HUBER : Ion interaction with biomolecular systems and the effect of the environment. *J. Phys. Conf. Ser.*, 373(1):012005, 2012.
- [146] P. MARKUSH, P. BOLOGNESI, A. CARTONI, P. ROUSSEAU, S. MACLOT, R. DELAUNAY, A. DOMARACKA, J. KOCISEK, M. C. CASTROVILLI, B. A. HUBER et L. AVALDI : The role of the environment in the ion induced fragmentation of uracil. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:16721–16729, 2016.
- [147] H. HABERLAND : *Clusters of Atoms and Molecules*, volume I de 52. Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [148] W. C. WILEY et I. H. MCLAREN : Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26(12):1150–1157, 1955.
- [149] F. CHANDEZON, B. HUBER et C. RISTORI : A new-regime Wiley-McLaren time-of-flight mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 65:3344–3353, 1994.
- [150] N. R. DALY : Scintillation type mass spectrometer ion detector. *Rev. Sci. Instrum.*, 31(3):264–267, 1960.
- [151] T. BERGEN, X. BIQUARD, A. BRENAC, F. CHANDEZON, B. A. HUBER, D. JALABERT, H. LEBIUS, M. MAUREL, E. MONNAND, J. OPITZ, A. PESNELLE, B. PRAS, C. RISTORI et J. C. ROCCO : Multiply charged cluster ion crossed-beam apparatus : Multi-ionization of clusters by ion impact. *Rev. Sci. Instrum.*, 70:3244–3253, 1999.
- [152] HP. WINTER, M. VANA, G. BETZ, F. AUMAYR, H. DREXEL, P. SCHEIER et T. D. MÄRK : Suppression of potential electron emission for impact of slow multicharged fullerenes on clean gold. *Phys. Rev. A*, 56:3007–3010, 1997.

- [153] D. A. DAHL : simulation for the personal computer in reflection. *Int. J. Mass Spectrom.*, 200:3–25, 2000.
- [154] R. DELAUNAY, J.-P. CHAMPEAUX, S. MACLOT, M. CAPRON, A. DOMARACKA, A. MÉRY, B. MANIL, L. ADOUI, P. ROUSSEAU, P. MORETTO-CAPELLE et B. A. HUBER : Prompt and delayed fragmentation of bromouracil cations ionized by multiply charged ions. *Eur. Phys. J. D*, 68(6):1–10, 2014.
- [155] R. BRUN et F. RADEMAKERS : Root - an object oriented data analysis framework. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A*, 389(1 – 2):81 – 86, 1997.
- [156] J. H. D. ELAND : Dynamics of fragmentation reactions from peak shapes in multiparticle coincidence experiments. *Laser Chem.*, 11:259–263, 1991.
- [157] D. G. PIEKARSKI, R. DELAUNAY, S. MACLOT, L. ADOUI, F. MARTÍN, M. ALCAMÍ, B. A. HUBER, P. ROUSSEAU, A. DOMARACKA et S. DÍAZ-TENDERO : Unusual hydroxyl migration in the fragmentation of  $\beta$ -alanine dication in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:16767–16778, 2015.
- [158] R. H. DALITZ : Decay of  $\tau$  mesons of known charge. *Phys. Rev.*, 94:1046–1051, 1954.
- [159] K. HANSEN et O. ECHT : Thermionic Emission and Fragmentation of  $C_{60}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 78:2337–2340, 1997.
- [160] F. ALVARADO CHACÓN : *Ion induced radiation damage on the molecular level*. PhD Thesis, University of Groningen, 2007.
- [161] F. ALVARADO, S. BARI, R. HOEKSTRA et T. SCHLATHÖLTER : Interactions of neutral and singly charged kev atomic particles with gas-phase adenine molecules. *J. Chem. Phys.*, 127(3), 2007.
- [162] F. ALVARADO, S. BARI, R. HOEKSTRA et T. SCHLATHÖLTER : Quantification of ion-induced molecular fragmentation of isolated 2-deoxy-d-ribose molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1922–1928, 2006.
- [163] M. WOJDYR : Fityk : a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Cryst.*, 43(5):1126–1128, 2010.
- [164] A. Van ORDEN et R. J. SAYKALLY : Small carbon clusters : Spectroscopy, structure, and energetics. *Chem. Rev.*, 98(6):2313–2358, 1998.
- [165] M. C. LARSEN, P. HVELPLUND, M. O. LARSSON et H. SHEN : Fragmentation of fast positive and negative  $C_{60}$  ions in collisions with rare gas atoms. *Eur. Phys. J. D*, 5:283–289, 1999.
- [166] H. A. B. JOHANSSON, H. ZETTERGREN, A. I. S. HOLM, N. HAAG, S. BRØNDSTED NIELSEN, J. A. WYER, M.-B. S. KIRKETERP, K. STØCHKEL, P. HVELPLUND, H. T. SCHMIDT et H. CEDERQUIST : Unimolecular dissociation of anthracene and acridine cations : The importance of isomerization barriers for the  $C_2H_2$  loss and HCN loss channels. *J. Chem. Phys.*, 135(8), 2011.
- [167] R. D. HANCOCK et I. V. NIKOLAYENKO : Do Nonbonded H–H Interactions in Phenanthrene Stabilize It Relative to Anthracene? A Possible Resolution to this Question and Its Implications for Ligands such as 2,2'-Bipyridyl. *J. Phys. Chem. A*, 116(33):8572–8583, 2012.
- [168] B. MANIL, L. MAUNOURY, B. A. HUBER, J. JENSEN, H. T. SCHMIDT, H. ZETTERGREN, H. CEDERQUIST, S. TOMITA et P. HVELPLUND : Highly charged clusters of fullerenes : Charge mobility and appearance sizes. *Phys. Rev. Lett.*, 91:215504, 2003.
- [169] S. MACLOT, M. CAPRON, R. MAISONNY, A. ŁAWICKI, A. MÉRY, J. RANGAMA, J.-Y. CHESNEL, S. BARI, R. HOEKSTRA, T. SCHLATHÖLTER, B. MANIL, L. ADOUI, P. ROUSSEAU et B. A. HUBER : Ion-Induced Fragmentation of Amino Acids : Effect of the Environment. *Chem. Phys. Chem.*, 12(5):930–936, 2011.

- [170] R. DELAUNAY, M. GATCHELL, P. ROUSSEAU, A. DOMARACKA, S. MACLOT, Y. WANG, M. H. STOCKETT, T. CHEN, L. ADOUI, M. ALCAMÍ, F. MARTÍN, H. ZETTERGREN, H. CEDERQUIST et B. A. HUBER : Molecular growth inside of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters induced by ion collisions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6:1536–1542, 2015.
- [171] H. A. B. JOHANSSON : *Ionization and Fragmentation of Complex Molecules and Clusters*. PhD Thesis, Department of Physics, Stockholm University, 2011.
- [172] A. BÁRÁNY, G. ASTNER, H. CEDERQUIST, H. DANARED, S. HULDT, P. HVELPLUND, A. JOHNSON, H. KNUDSEN et L. Liljebyand K.-G. RENSFELT : Absolute cross sections for multi-electron processes in low energy  $\text{Ar}^{q+}$ -Ar collisions : Comparison with theory. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 9:397 – 399, 1985.
- [173] T. SCHENKEL, M. A. BRIERE, A. V. BARNES, A. V. HAMZA, K. BETHGE, H. SCHMIDT-BÖCKING et D. H. SCHNEIDER : Charge state dependent energy loss of slow heavy ions in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2030–2033, 1997.
- [174] R. A. WILHELM, E. GRUBER, R. RITTER, R. HELLER, S. FACSKO et F. AUMAYR : Charge Exchange and Energy Loss of Slow Highly Charged Ions in 1 nm Thick Carbon Nanomembranes. *Phys. Rev. Lett.*, 112:153201, 2014.
- [175] T. KUNERT et R. SCHMIDT : Excitation and Fragmentation Mechanisms in Ion-Fullerene Collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 86:5258–5261, 2001.
- [176] S. PLIMPTON : Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117:1–19, 1995.
- [177] S. J. STUART, A. B. TUTEIN et J. A. HARRISON : A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 112:6472–6486, 2000.
- [178] D. W. BRENNER, O. A. SHENDEROVA, J. A. HARRISON, S. J. STUART, B. NI et S. B. SINNOTT : A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:783, 2002.
- [179] J. L. GOLDFARB et E. M. SUUBERG : Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Ten Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Determined via the Knudsen Effusion Method. *J. Chem. Eng. Data*, 53:670–676, 2008.
- [180] M. A. V. Ribeiro da SILVA, M. J. S. MONTE et L. M. N. B. F. SANTOS : The design, construction, and testing of a new knudsen effusion apparatus. *J. Chem. Thermodyn.*, 38(6):778 – 787, 2006.
- [181] T. CHEN, M. GATCHELL, M. H. STOCKETT, R. DELAUNAY, A. DOMARACKA, E. R. MICELOTTA, A. G. G. M. TIELENS, P. ROUSSEAU, L. ADOUI, B. A. HUBER, H. T. SCHMIDT, H. CEDERQUIST et H. ZETTERGREN : Formation of  $\text{H}_2$  from internally heated polycyclic aromatic hydrocarbons : Excitation energy dependence. *J. Chem. Phys.*, 142(14):144305, 2015.
- [182] M. LÓPEZ-PUERTAS, B. M. DINELLI, A. ADRIANI, B. FUNKE, M. GARCÍA-COMAS, M. L. MORICONI, E. D’AVERSA, C. BOERSMA et L. J. ALLAMANDOLA : Large Abundances of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Titan’s Upper Atmosphere. *Astrophys. J.*, 770:132, 2013.
- [183] R. von STEIGER, N. A. SCHWADRON, L. A. FISK, J. GEISS, G. GLOECKLER, S. HEFTI, B. WILKEN, R. R. WIMMER-SCHWEINGRUBER et T. H. ZURBUCHEN : Composition of quasi-stationary solar wind flows from Ulysses/Solar Wind Ion Composition Spectrometer. *J. Geophys. Res.-Space*, 105:27217–27238, 2000.
- [184] S. M. HÖRST, V. VUITTON et R. V. YELLE : Origin of oxygen species in Titan’s atmosphere. *J. Geophys Res. Planets*, 113(E10), 2008.

- [185] O. KAMALOU, J. RANGAMA, J.-M. RAMILLON, P. GUINEMENT et B. A. HUBER : Production of pulsed, mass-selected beams of metal and semiconductor clusters. *Rev. Sci. Instrum.*, 79(6), 2008.
- [186] S. TSUZUKI, K. HONDA, T. UCHIMARU et M. MIKAMI : Estimated MP2 and CCSD (T) interaction energies of n-alkane dimers at the basis set limit : comparison of the methods of Helgaker et al. and Feller. *J. Chem. Phys.*, 124(11):114304, 2006.
- [187] J. R. PREMKUMAR, D. UMADEVI et G. N. SASTRY : Quantifying dispersion interaction : a study of alkane and alkene dimers. *Indian J. Chem. Sect A*, 53:985–991, 2014.
- [188] GESTIS : <http://gestis.itrust.de>, Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.





---

## Croissance moléculaire dans des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par des collisions avec des ions

---

### Résumé

Cette thèse porte sur l'étude expérimentale de l'interaction entre des ions de basses énergies (de l'ordre du keV) et des molécules isolées ou des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) neutres en phase gazeuse. L'utilisation de rayonnements ionisants sur ces systèmes moléculaires complexes d'intérêt astrophysique a permis de mettre en évidence des processus de fragmentation statistique, correspondant à une redistribution de l'énergie à travers l'ensemble des degrés de liberté du système cible, et de fragmentation non-statistique, associée aux collisions binaires des ions projectiles sur les atomes de la cible.

Un mécanisme de croissance intermoléculaire a été observé dans les agrégats de HAP. Il est lié à la formation de fragments à l'intérieur des agrégats à une échelle de temps très courte ( $< \text{ps}$ ) à la suite de collisions binaires. La présence d'un environnement moléculaire autour des fragments créés lors de l'interaction permet d'initier un processus de réactivité entre les fragments et les molécules constituant les agrégats. Plus particulièrement, l'étude se concentre sur l'importance du pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$  et nucléaire  $S_N$  de l'ion projectile. Elle montre que lorsque  $S_N$  est grand devant  $S_E$  la croissance moléculaire devient plus importante car le dépôt d'énergie se fait principalement avec les noyaux de la cible.

Les expériences réalisées au cours de cette thèse ont permis de généraliser ce processus de croissance pour l'ensemble des HAP étudiés ainsi qu'aux analogues azotés de la molécule d'anthracène. Elles démontrent que les ions représentent un outil efficace pour initier un mécanisme de croissance moléculaire dans les agrégats de HAP.

---

## Molecular growth in clusters of polycyclic aromatic hydrocarbons induced by collisions with ions

---

### Abstract

This thesis concerns the experimental study of the interaction between low energy ions (keV range) and neutral isolated molecules or clusters of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the gas phase. The use of ionising radiations on these complex molecular systems of astrophysical interest allowed to highlight processes of statistical fragmentation, corresponding to the redistribution of the energy through the degrees of freedom of the target, and non-statistical fragmentation, linked to binary collisions of the ions on the nuclei of the target.

A mechanism of intermolecular growth in clusters of PAH is observed. It is associated to the ultrafast ( $< \text{ps}$ ) formation of fragments inside the clusters following binary collisions. The presence of a molecular environment around the fragments formed during the interaction may initiate a process of reactivity between the fragments and the molecules of the clusters. More precisely, the study focusses on the importance of the electronic stopping power  $S_E$  and the nuclear stopping power  $S_N$  of the projectile ion. It shows that the molecular growth is enhanced when  $S_N$  is higher than  $S_E$ . This can be explained by the fact that the deposit of energy is mainly due to the interaction with the nuclei of the target.

The process of growth has been observed for all the molecules of PAH studied during this thesis and also for nitrogenated analogues of the molecule of anthracene. This demonstrates that molecular growth may be efficiently induced by collisions of low energy ions with clusters of PAH.

---

### Mots-clés

Spectrométrie de masse à temps de vol, composés aromatiques polycycliques, interactions ion-molécule, croissance – aspect moléculaire, ions de basses énergies, collision binaire.

---

### Spécialité

Physique

---

### Laboratoire

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

CIMAP – GANIL

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